

## ハニカム系触媒による希薄混合気の燃焼特性

小野, 信輔

九州大学大学院総合理工学研究科高エネルギー物質科学専攻

村瀬, 英一

九州大学大学院総合理工学研究科高エネルギー物質科学専攻

加行, 弘幸

九州大学大学院総合理工学研究科高エネルギー物質科学専攻 : 旭化成工業 (株)

石橋, 弘光

九州大学大学院総合理工学研究科高エネルギー物質科学専攻

他

<https://doi.org/10.15017/17195>

---

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 12 (2), pp.207-213, 1990-09-01. 九州大学大学院総合理工学研究科

バージョン :

権利関係 :

## ハニカム形触媒による希薄混合気の燃焼特性

小野 信輔\*・村瀬 英一\*・加行 弘幸\*\*

石橋 弘光\*\*\*・天本 幹夫\*\*\*

(平成2年5月31日受理)

### Characteristic Behaviors of Catalytic Lean Combustion by Honeycomb Catalizer

Shinsuke ONO, Eiichi MURASE, Hiroyuki KAGYO,  
Hiromitsu ISHIBASHI, Mikio AMAMOTO

Using an experimental catalytic combustor which has the function of variable heat insulation by external heating, the ignition and blow-off tests were carried out with lean propane air mixture. A newly developed heat-resisting catalizer was used for comparing the performance with conventional catalizer consisting of graded cell honeycomb support with a noble metal catalyst coating.

By measuring a change of temperature profile in the honeycomb element, and observing the temperature distribution on the rear end surface of the element by making use of the infrared camera, the characteristic region of lean catalytic combustion was made clear. Results showed the dynamic behavior of the catalytic combustor primarily depended on the heat balance at the inlet of the catalizer element, and the critical condition of combustion termination were determined by the relation between the energy supplying rate and the characteristic residence time.

#### 1. ま え が き

排ガス浄化、暖房用器具開発<sup>1)2)</sup>、動力熱源用燃焼器に<sup>3)-7)</sup>に関連した中高温の触媒燃焼については、触媒の開発も含め多くの研究が行われてきている。触媒燃焼の特徴は、希薄混合気の無炎燃焼が可能のため、比較的低い燃焼温度で安定な燃焼を行わせることができることである。また、低温燃焼であるため NO<sub>x</sub> の生成も極微量であり、浄化処理を必要としない。1200℃前後の温度域での高温触媒燃焼は、火炎伝播限界温度以下の希薄混合気でも高い燃焼効率と高速反応が実現されるため、ガスタービン燃焼器としての実用化が期待されている。とくに LNG を燃料とする予混合形燃焼器<sup>8)9)10)</sup> の場合には、安定燃焼のための局所高温部があるため NO<sub>x</sub> の低減が困難であるが、触媒燃焼によって低温燃焼が可能のためその実現が待た

れている。そのためには新しい耐熱触媒の開発<sup>16)17)18)</sup> が待たれるところであるが、現状では触媒における燃焼過程の動的挙動<sup>11)-15)</sup> についても不明の点が多い。

ガスタービン燃焼器としての実用化のためには、触媒で安定に処理できる流動条件を発熱量との関係で明らかにする必要がある。触媒表面での接触時間を長くするためには流速を下げるか触媒長さを長くする必要があるが、前者の場合には通路断面積を大きくとらねばならず燃焼器直径が大きくなる。後者の場合、触媒を長くすることで必ずしも変換効率を100%にすることはできず、流速の増加によって混合ガスそのものによる冷却が進んで触媒での反応が維持できなくなる場合も考えられる。この研究では触媒燃焼や付随する気相反応によって、安定した燃焼を維持するための限界条件を明らかにすることを目的としている。

#### 2. 実 験

##### 2.1 実験装置

Fig. 1 に示すような、流量、濃度を制御できる燃焼

\*エネルギー変換工学専攻

\*\*同上修士課程(現在旭化成工業株)

\*\*\*エネルギー変換工学専攻修士課程

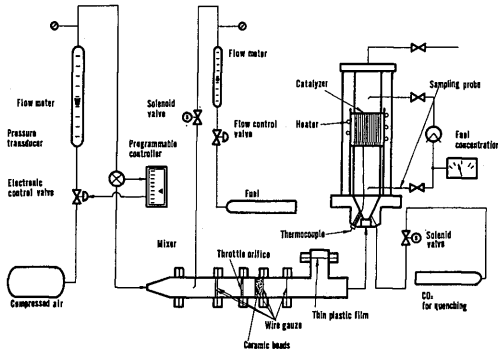


Fig. 1 General arrangement of reactor system

装置を用いた。空気流量は、オリフィス差圧を入力とし、予めプログラムされた調節計を用いて電子制御バルブを PID 制御して一定に保ち、燃料流量は精密流量制御弁を用いて任意の流量に設定した。この方法によって、流速をほぼ一定にして、混合気の発熱量を変化させることができる。混合気濃度は、燃焼器入口で連続採取したガスを触媒センサ濃度計で測定、制御した。ガスクロマトグラフによるサンプルガスの分析も同時に行って測定値とした。排ガスは触媒直後でステンレス管を用いて吸引採取して同様に分析した。

燃焼器はFig. 2 に示すような構造で、セラミックス管内にハニカム触媒を配置し、触媒前後の同心セラミ

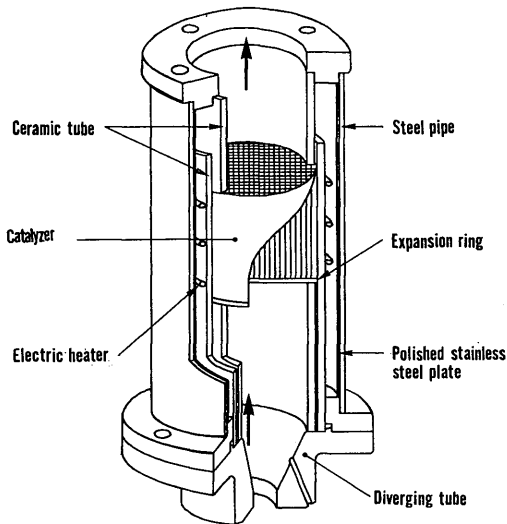


Fig. 2 Sectional view of the catalytic combustor

ックス管で所定の位置に固定した。触媒による自己燃焼維持のためには、熱損失を極力抑える必要があり、燃焼管を設置した6インチ管内面に磨きステンレス板を内張り輻射断熱構造としている。燃焼管外周部には加熱用電気ヒーターを設け、始動加熱及び触媒温度制御を行った。ハニカム触媒直径最大105mm、長さ200mmまでの試験が行える。触媒内の温度分布を知るため、Fig. 3 に示す位置に外径0.5mmのシース熱電対を配置した。Fは触媒前面、Rは後端面でいずれも測温部は2mm内部に入っている。実験に使用した触媒は、ハニカム担体に触媒をコーティングしたものと、触媒物質でハニカム構造体を作ったものを用いた。Catalyzer I は300セルのハニカム担体に Pd を 40 g / cf の割合でコーティングしたものであり、有効直径84mmで数種の長さのものを用意した。Catalyzer II は、60×60×50の直方体形状で、燃焼器に設置するため外径100mmの耐熱ブロックをくりぬいて固定しており、1300℃以上の高温でも安定した触媒作用が期待される Mn 置換型ストロンチウム・ランタン・ヘキサアルミニネートハニカム触媒 (Sr<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>MnAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub>、焼成温度1300℃、138セル) で、本研究科材料開発工学専攻荒井研究室で開発<sup>18)</sup>されたものである。

2.2 実験の方法

本研究では触媒性能を評価するための試験として、触媒表面での燃焼開始温度の測定と流量増加による処理能力低下限界の測定を行った。これらの測定は熱電対による温度測定をもとに行ったが、測温位置が限られているため情報が十分でなく、触媒後部端面の温度

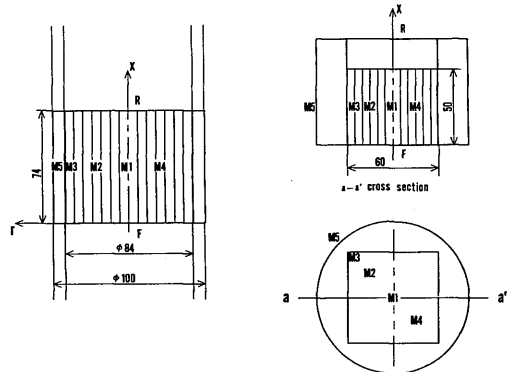


Fig. 3 Thermosensor location in the catalytic element

分布を赤外画像可視化法による測定と併せて、触媒内部の反応領域の変化挙動を推定した。本研究では、HgCdTe 電子冷却型赤外検知器（検知波長帯 3 ~ 5  $\mu\text{m}$ ）をもつ赤外カメラ装置（富士通インフラアイ 5000）により、反射光学系で触媒後端面を直接観察した。

燃焼開始温度は触媒燃焼評価において重要な因子であるが、触媒温度に対して反応転換率は連続的に変化するため、その定義が必要である。この研究では、燃焼器に利用するという観点から、触媒表面での発熱が、触媒内熱伝導及び混合気による対流冷却にうちかかって温度上昇を開始する最低温度として定義した。具体的な定義については測定の項で述べる。

処理能力限界については触媒表面での定常燃焼維持の可否によって評価した。触媒表面での発熱が始まると熱損失との関係で定まる触媒内温度分布が確立する。外部加熱を行わなければ熱損失は発熱によって補われるので触媒温度は混合気全量が処理されておればエネルギー供給量で決まる定常分布をする。

触媒による最大処理能力は、付随する気相熱反応の寄与があるため測定は難しく、ここでは定常燃焼が維持できずに燃焼停止に到る最大流量を測定することによって検討した。

### 3. 実験の結果と考察

#### 3.1 燃焼開始温度

所定空気流量のもとで触媒を外部から加熱して定常

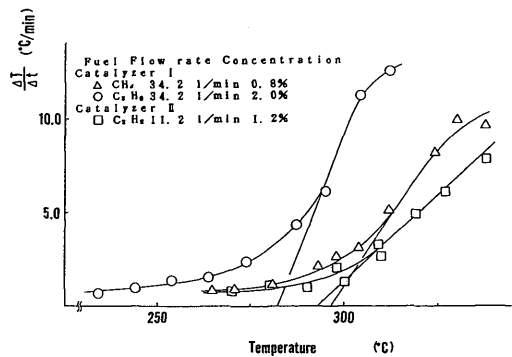


Fig. 4 Determination of catalytic ignition temperature

状態にし、燃料を混入すると反応が始まれば温度が上昇する。触媒の有効通路内で最高温度の位置 (Fig. 3 でM 3 の位置) での温度上昇率 (2 $^{\circ}\text{C}$ 温度上昇のあったところの  $dT/dt$ ) を測定して触媒温度に対してプロットすると Fig. 4 のようになる。温度上昇率が急変するところは自己加熱が支配的であるが、他部分からの加熱も加わるので燃焼開始温度はこれより低いと考えるのが妥当である。ここでは Fig. 4 の温度上昇率曲線の変曲点における接線が温度軸と交わる点の温度として定義した。Catalyzer I, II についての結果は Table 1 に示すようになっており、燃焼開始温度は混合気流量や濃度に依存せず、燃料と触媒によって定まったものとなる。プロパンガスに対して Catalyzer II は低温活性に劣るが、比較的低温でも活性を示

Table 1 Ignition temperature of catalyzer

CATALYZER I PROPANE	
FLOW RATE, Q	IGNITION TEMPERATURE
22 L/min	270~280 $^{\circ}\text{C}$
34	275~285
44 1.0 vol%	280~290
55	280~290
65	275~285
FUEL CONCENTRATION	IGNITION TEMPERATURE
1.0 vol%	277 $^{\circ}\text{C}$
0.8	282
0.6 Q=22 L/min	283
0.4	283
0.2	283

	CATALYZER	
	I	II
CH <sub>4</sub>	300 $^{\circ}\text{C}$	—
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	280 $^{\circ}\text{C}$	290 $^{\circ}\text{C}$

すことが判った。

### 3.2 触媒燃焼停止限界

3で述べたように一定流量で濃度を下げて限界処理量を求めた結果を Fig. 5 に示す。Catalyzer I と II では構造寸法も異なるので直接比較はできないが限界処理量については同様な傾向を示す。Catalyzer I についてみると、触媒寸法や配置にはあまり関係せず限界処理量が決まっているようである。

触媒への供給燃料が全て完全燃焼しているとすれば、エネルギー供給速度を発熱速度 (Heat Release rate) と考えることができる。また、限界処理量がこの実験の範囲で触媒長さにあまり関係しないことから、触媒の単位長さに接触している時間を触媒通過特性時間 ( $1/\bar{u}$ ) として定義した。両者の関係をプロットすると Fig. 6 のようになり、触媒の配置方向、構造、長さによらず一定の関係を示している。このことは定

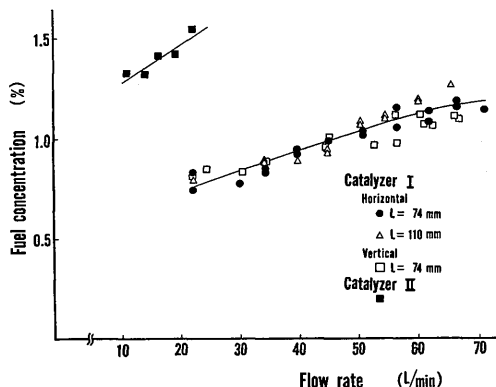


Fig. 5 Combustible limit of catalyzer

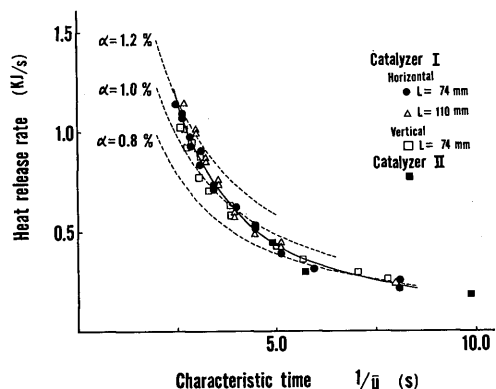


Fig. 6 Relation between critical energy supply and characteristic residence time

常燃焼のためある程度の触媒長さを必要とするが十分に長ければ反応は内部で完了し下流部分は単に蓄熱体であると考えることができる。定常反応から燃焼停止に至る過程を触媒軸上の温度分布と触媒中央断面の半径方向温度分布の変化を測定して調べた結果<sup>19)</sup>によれば、限界処理量を超えると、触媒温度の低下が前縁部分から生じ、局所転換効率は低下しはじめるが、未反応ガスはまだ温度の高い触媒下流部で反応するので、上流部通過の予熱効果と反応域での熱負荷増大のため過渡的に温度が上昇してくるが、未燃気体による触媒冷却のため温度低下は下流に進行し、触媒内部での反応はなくなり、未燃ガス温度まで低下する。触媒後部の温度が燃焼停止過程で一時的に上昇すると、触媒内で下流から上流部に向かう熱流は増加することになる。もし未燃気体による触媒冷却の速度よりもこの伝導加熱速度が大きくなれば冷却進行は停止し、反応開始点が触媒内部に固定されることになるが、安定した状態はほとんど実現されず通常燃焼停止へ向かう。流量が多く過渡的加熱が多い場合には反応開始点が上流にもどり再び反応停止過程をくり返す、いわゆる燃焼変動を生じる領域が現れる。これらの現象は触媒の寸法、断熱状態、熱伝導率などと関連しており変動の生じる条件は別に検討する必要がある。

定常状態における触媒中心及び中心軸後端部の温度で平均触媒温度  $\bar{T}$  を定義し、反応特性時間の対数に比例する特性値として  $1/\bar{T}$  をとり、触媒通過特性時間の対数との関係を燃焼停止限界についてプロットすると Fig. 7 のようになり、反応特性時間と通過特性時間に一定の関係が見られる。この関係は同じ触媒に対しては、長さや流れ方向にはあまり関係していない。いま触媒周辺を加熱して断熱状態を作り出すと同じ発

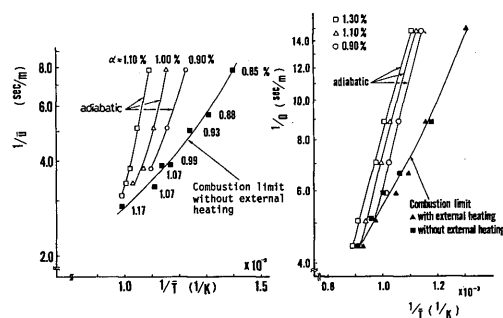


Fig. 7 Relation between critical characteristic residence time and  $1/T$

熱速度に対して触媒温度は高くなるが、濃度を一定にして流量を増やしていくと、前と同様に燃焼維持ができなくなる領域があらわれる。図から判るようにこの領域限界は、非断熱の場合と概略一致している。このことから触媒燃焼停止条件は局所的な混合気による冷却作用と発熱による加熱作用のバランスによって決まるものと考えることができる。前述の温度変化計測結果とあわせて考えると触媒の入り口で燃焼停止条件が決まるので、触媒長さはそれほど長くする必要はないが、発熱域からの熱還流で安定燃焼域を作るためにはある程度の長さは必要である。Catalyzer II についてはセル数、触媒活性、寸法など異なるため直接比較はできないが、両触媒について物理的な構造体表面積（触媒単位長さ当たりの表面積）当たりの最大処理量を比較すると Fig. 8 のようになり、触媒温度は異なるが、ほぼ同程度の処理ができることを示している。詳細な活性比較については、Catalyzer II をもう少し大型にし、同じ形状での比較が必要となる。しかしながらこの触媒は焼成温度1300℃と高く、それ自体が触媒であるので劣化しにくく、より高温域で最大処理量が大きく増加できるものと期待される。

触媒における燃焼の停止は上記の機構の他に、触媒全体の熱損失を発熱が補うことができなくなっても生じるわけで、低発熱量限界が存在することになるが、Fig. 6, 7, 8 の結果にはこの領域は含まれていない。

### 3.3 燃焼変動

流量が多い場合に燃焼限界に近づくと、Fig. 9 に示すような触媒温度の周期的変動がみられる。前項で述

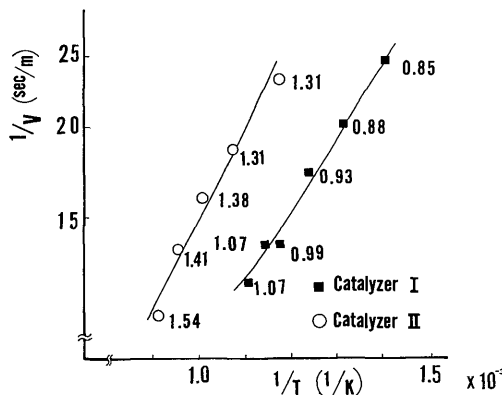


Fig. 8 Comparison of critical flow rate of catalyzer I with II

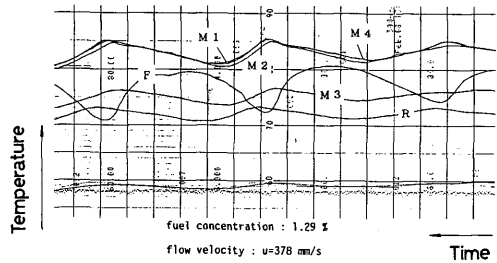


Fig. 9 Periodic fluctuation of catalyzer temperature

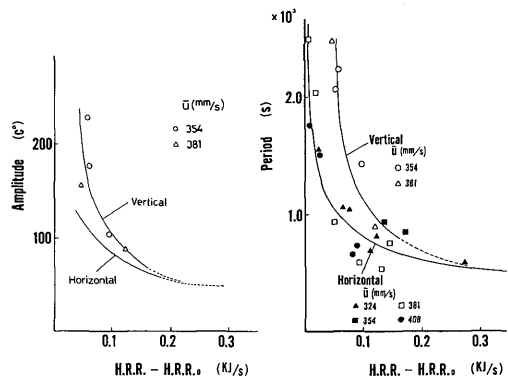


Fig. 10 Period and amplitude of temperature change in fluctuating combustion

べた、燃焼停止時の触媒温度が下流部で一時的に上昇することによる上流部への熱還流によるものと思われる、安定定常燃焼を考える時に考慮されねばならない。限界発熱速度 (H. R. R.) $\theta$  と、流量を一定にして濃度を上げたときの発熱速度 (H. R. R.) との差を余裕発熱量として横軸にとって変動の周期、振幅の関係を示すと Fig. 10 のようになる。余裕発熱量が小さくなると振幅、周期とも大きくなり不安定となる。また、混合気の流動方向も振動燃焼の発生に関係し、図に示すように水平流の方が同じ余裕発熱量に対しては安定度が高いが、低流速域から燃焼変動が表れている。水平流の場合自然対流の影響で非対称温度分布が表れやすく、そのため垂直流に比べ低流速域で不安定となる。触媒が十分に長いと変動は起こりにくくなり発生限界流量も増加する。燃焼変動の発生は、触媒に繰返し熱応力を作用させることになり、耐久性の上から好ましくない。

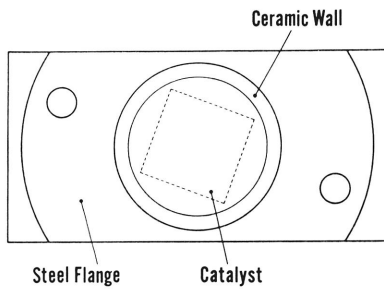


Fig. 11 Reactor surface view of infrared camera

3.4 触媒後端面温度の変化

前節で述べた赤外可視化法によって温度分布を観測し、触媒内部の温度変化を推定した結果について述べる。Fig. 11 に燃焼器観測部と画像の対応関係を示す。Catalyzer II の場合は正方形部分が触媒であるが、周

囲の保持ブロックも同等の赤外放射があるため識別し難く、四角形で囲んで示している。Fig. 12 に観測例を示す。現画像は温度分布が16階調カラー表示されているので鮮明に識別できるが白黒表示では分解能に劣る。図中の記号は相対温度比較を示すもので、HH, H, M, L, LL の順に低温になっている。(a) は横置形触媒の (Catalyzer I) の燃焼停止過程を観測したもので、自己発熱による定常燃焼過程①から、燃料流量を下げて触媒先端部の温度低下が進行中で②、R 部でも一端温度低下がみられる。中央部の M1 M2 M3 の温度が低下しはじめるころには R 部に温度上昇が現れている③。触媒後端部の温度上昇（後端部が反応の中心）を経て後端部の温度が下がり反応停止へ向かう④。一連の写真で浮力の影響による非対称性がみられるが前述の熱電対による観測結果の解釈が妥当なことを示している。触媒の冷却は、未燃ガス流と周囲への熱損失によって進行するので後端面の温度変化は中央部分では一時的な温度上昇が顕著であるが、周辺部分では流速が低下することも相俟って温度変化は小さい。

Catalyzer II について観測した結果も Catalyzer I と

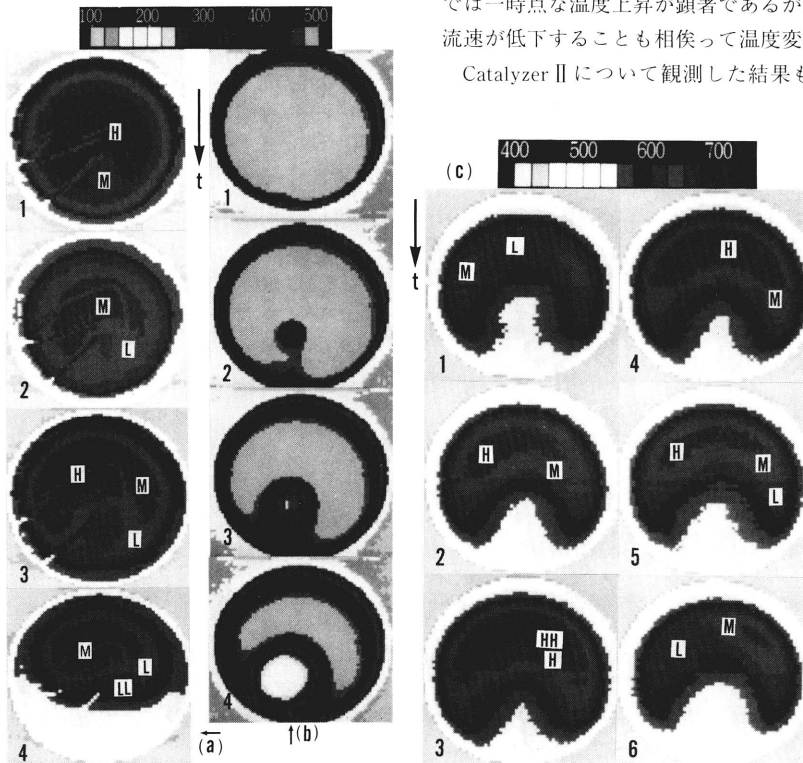


Fig. 12 Infrared image of catalyzer surface  
 (a) Combustion terminating process  
 (b) Local blow-off  
 (c) Fluctuating combustion

同様の挙動を示している。(b)は触媒長さ $L=36\text{mm}$ の短いときにあらわれた局所的吹抜け現象で、触媒活性の場所による変化や触媒の熱容量の減少などのために起こるものと考えられるが、このような場合の触媒温度変化の挙動は熱電対による計測だけからでは到底知ることではできない。このことは安定燃焼で処理量を増やすためにはある程度以上の触媒熱容量が必要であることを示唆するものである。(c)は燃焼変動の観測結果であり、後端部温度が一時的に上昇するが再び定常に向かう挙動を繰り返すのが観測されるが、これはFig. 9に示した温度変動と対応しており、前縁温度が下がりはじめると後端面温度が上昇しているのが判る。

### 3.5 安定燃焼域

ハニカム触媒による予混合燃焼の動的挙動を調べることにより、Fig. 13に示すような安定燃焼領域が得られた。(a)は触媒反応停止域で単位時間当たりのエネルギー供給量と触媒通過特性時間で決まる限界がある。流速が遅くなると周囲への熱損失が支配的になる領域があらわれ、未燃気体冷却による局所条件と異なってくるものと思われる。(a)の限界曲線の右端の方はこのような部分も入ってくるので波線で示している。

(b)の領域は燃焼変動領域であるから、同じ熱発生量を得るためには流速はあまり上げず濃度を上げる必要があることを示している。濃度を上げていくと、

(c)の火炎伝播領域に入り、燃焼温度もずっと高くなり、燃焼特性は異なったものになると思われる。

## 4. 結 言

触媒燃焼については、その燃焼特性を説明するために気相熱反応の寄与を明らかにする必要があるが、こ

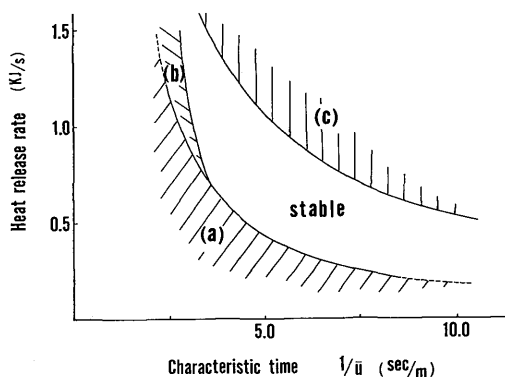


Fig. 13. Characteristics of catalytic combustion

こではハニカム触媒を燃焼保持器としてくれば、こへ供給された化学エネルギーがすべて熱に変化されるものとしてその挙動を調べた。その結果、火炎伝播限界濃度以下の混合気を高速で安定燃焼させる領域が十分制御できる範囲にあることが判った。また触媒での最大処理のためにはどうしても触媒を大きくして流速を下げる必要があるが下げ過ぎると触媒単位面積当たりの発熱が低下して周囲への放射冷却が支配的になってくる。

Fig. 13に示す安定燃焼域で熱負荷を上げる必要があるが、ガスタービンのような大量ガスを処理するためには、触媒で全量処理を行うのではなく、触媒部分は反応器における燃焼保持器として一部を燃焼させ、残りはその高温排ガス部で混合して気相反応させることを考える必要がある、今後検討しなければならない。また、高圧燃焼の場合には触媒燃焼の圧力依存性を知る必要がある併せて今後検討していく予定である。

おわりに、九州大学総合理工学研究科材料開発工学専攻荒井教授に新しい耐熱触媒の提供と貴重な助言を頂いたことを付記して謝意を表したい。

## 参 考 文 献

- 1) 鈴木次郎 他4名, 燃料協会誌, 67-2 (1988) 113
- 2) 貞森博巳, 触媒, 29-4 (1987) 311
- 3) Kitajima, J. Kajita, S., ASME 89-GT-265 (1989)
- 4) Pfefferie, L. D. Pfefferie, W. C., Catal. Rev. Sci. Eng. 29-213 (1987) 219
- 5) Hoshino, A. et al, ASME 87-GT-100 (1987)
- 6) Mori, K. et al, ASME 87-GT-67 (1987)
- 7) Kesserling, J. P. Krill, W. V., PB-Rep. PB-86-211380 (1986)
- 8) 福沢久, 小沢靖, 電力中研横須賀研総合報告, No. W05 (1989)
- 9) 福沢久, 万代田重実, 電力中研狛江研報告, T88003 (1988)
- 10) 福沢久 他5名, 電力中研狛江研報告, T87021 (1987)
- 11) 伊藤献一 他2名, 機論B, 55-519 (1989) 3552
- 12) Ahi, T., et al, Chem. Eng. Sci. 41-1e1986) 55
- 13) 林茂, 山田秀志, ガスタービン学会誌, 14-55 (1986) 65
- 14) Pillsbury, P. W., ASME 84-GT-54 (1984)
- 15) T'ien, J. S., Comb. Sci. Tech. 26-65 (1981)
- 16) 市原昭一, 土谷一雄, セラミックス, 24-11 (1989) 1065
- 17) Machida, M. et al, J. Am. Ceram. Sci. 71-12 (1988) 1142
- 18) 町田正人 他3名, 日本化学会誌, 12 (1988) 2010
- 19) Ono, S. et al, Proc. of WSS-JS Comb. Inst. 5C-079 (1987) 257