メタノール予混合形触媒燃焼器の始動特性に
影響をおよぼすパラメータ*崔 炳 喆^{*1}, 伊 藤 献 一^{*2}, 藤 田 修^{*2}Effective Parameters on the Start-up Characteristics of
a Catalytic Combustor Using Methanol Mixture

Byung-Chul CHOI, Kenichi ITO and Osamu FUJITA

The emission problem of a catalytic combustor using methanol mixture arises during the start-up condition. A modified quasi-steady-state model is used to analyze the transient behavior of the catalytic combustor. Parameters considered in this study were air-fuel ratio, preheat temperature of the catalyst, space velocity, heat input, catalyst length, combustion efficiency and heat loss coefficient. From the numerical computation, the range of operating parameters of the catalytic combustor during transient condition can be predicted with sufficient accuracy. The transient combustion efficiency was found to be greatly affected by the space velocity, preheat of the catalyst and air-fuel ratio. At a condition of the air-fuel ratio and heat input, the required catalyst length to achieve a certain combustion efficiency can also be predicted.

Key Words: Combustion, Catalytic Combustion, Methanol, Platinum Catalyst, Start-up Characteristics, Numerical Analysis, Combustion Efficiency, Space Velocity

1. 序 論

触媒燃焼は、環境汚染物質排出量の低減と燃焼効率の向上の両面から有力な燃焼方法として近年注目を浴びている。とくにメタノールを燃料とする触媒燃焼器は、他の炭化水素燃料に比べ完全燃焼が容易であることや、メタノールが代替燃料として期待されることなどの理由から有望な燃焼器と考えられる。

著者らはこれまで貴金属触媒を用い、メタノールを燃料とした触媒燃焼器の研究を行ってきた。その結果、定常状態では広い範囲の空気比で安定な燃焼を示し、しかも NO_x 平均排出量は 0.03 ppm と非常に低く、極めてクリーンな燃焼器となりうることがわかった⁽¹⁾。一方で、始動性に改善の余地があり、未燃メタノール、ホルムアルデヒドといった未燃焼成分の排出が実用上の問題となることがわかった。そこで、前報⁽²⁾では触媒燃焼器の始動特性を予測可能とするために準定常状態の一次元数値計算モデルを作成し始動時の温度特性および排気エミッションのシミュレーションを試み、

実験結果と比較的よく一致する結果が得られた。しかし、前報⁽²⁾において計算は限られた条件に対してしか行っておらず、実験結果を含めても始動性の改善に関し実際の触媒燃焼器の設計上の方向性を十分示したとはいえなかった。

本報では、数値計算により触媒燃焼器の始動特性について幅広い検討を行った。これにより、運転上の各パラメータが始動特性におよぼす影響、および各パラメータの相互関係を明らかにした。さらに、実際の触媒燃焼器の設計、とくに始動性の改善を行うために必要な各種パラメータの最適条件について検討を行った。計算は前報⁽²⁾のようにメタノールが完全燃焼するものとし中間酸化物の生成を無視した一次元準定常状態の計算モデルであり、始動性改善に関する方向性が得られるように計算の対象とするパラメータの選択を行った。

記 号

C: 濃度 mol/m^3 C_p : 定圧比熱 $\text{J/(kg}\cdot\text{K)}$ h_D : 物質伝達率 m/s HL: 熱損失パラメータ $1/\text{s}$ h_t : 熱伝達率 $\text{W/(m}^2\cdot\text{K)}$

* 平成元年12月4日 第27回燃焼シンポジウムにおいて講演、原稿受付 平成3年6月11日。

^{*1} 正員、(財)日本自動車研究所 (〒305 つくば市荻間 2530)。

^{*2} 正員、北海道大学工学部 (〒060 札幌市北区北 13 条西 8 丁目)。

— ΔH : 反応熱 J/mol

k : 反応速度定数 $\text{m}^3/(\text{mol}\cdot\text{s}), \text{m}^2/(\text{mol}\cdot\text{s})$

L : 距離 m

Q_i : 熱損失量 W/m^3

R : 一般気体定数 $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$

r_1 : 燃焼器の半径 m

r_2 : 燃焼器の半径+断熱材厚さ m

S : 触媒断面の開孔率

S_s : 触媒断面の固体面積率 $1-S$

t : 時間 s

T : 温度 K

T : 耐熱限界温度 K

V : 速度 m/s

W : 触媒体積 m^3

W_0 : 273 K に換算した混合気の体積流量 m^3/h

x : 軸方向距離 m

γ : 反応速度 $\text{mol}/(\text{m}^3\cdot\text{s}), \text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$

δ : 触媒層の長さ mm

ϵ : 射出率 (emissivity)

η : メタノールの燃焼効率 %

λ : 熱伝導率 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$

ξ : 触媒体積に対する表面積の比 m^2/m^3

ρ : 密度 kg/m^3

σ : Stefan-Boltzmann 常数

添 字

ad: 断熱材

atm: 大気

out: 出口

g : 気相

o_2 : 酸素

in: 入口

s : 触媒層

2. 数 値 計 算

2.1 解析モデル 数値計算に当たっては図1のように一つの触媒チャンネルでの熱・物質バランスを取る。モノリス形の触媒燃焼器において触媒のチャンネルの大きさが一定であり、断熱系と考えられる場合、モデル化に際して一つのチャンネルを代表として取り上げることができる⁽³⁾。触媒の入口 $x=0$ の端面から温度 T_{in} 、濃度 C_{in} の混合気が流入し、触媒で反応して出口から燃焼ガスが流出する準定常一次元系を考える。なお、触媒出口ではふく射による放熱を考慮している。本研究において計算の対象とした触媒燃焼器は前報⁽²⁾の実験装置と同じであり、直径 90 mm、厚さ 10 mm、セルは 2 mm 角の正方形で開孔率 64% の白金触

媒 6 枚を装着したものである。

2.2 基礎方程式

メタノール予混合形触媒燃焼器の温度特性および排気特性を把握し、種々のパラメータの影響を明らかにするため数値計算を試みた。数値計算にあたり用いた仮定は基本的に前報⁽²⁾と同じであるが、本報では燃焼器の出口でのふく射伝熱を考慮していることが異なる。この仮定のもとで解くべき基礎方程式は次のようになる^{(2)(4)~(6)}。

触媒層のエネルギー保存式:

$$S_s \rho_s C_{ps} \frac{\partial T_s}{\partial t} = S_s \lambda \frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2} - \xi h_t (T_s - T_g) + \xi \gamma_s (-\Delta H) + Q_i \quad \dots\dots\dots (1)$$

気相のエネルギー保存式:

$$S \rho_g V C_{pg} \frac{\partial T_g}{\partial x} = \xi h_t (T_s - T_g) + S \gamma_g (-\Delta H) \quad \dots\dots\dots (2)$$

気相の化学種保存式:

$$S V \frac{\partial C_g}{\partial x} = S \gamma_g + \xi h_D (C_g - C_s) \quad \dots\dots\dots (3)$$

触媒層の化学種保存式:

$$h_D (C_g - C_s) = \gamma_s \quad \dots\dots\dots (4)$$

また初期条件および境界条件は次のようになる。

$$x > 0, t = 0; (C_g) = 0, (C_{\text{o}_2}) = (C_{\text{o}_2})_{in}, T_s = T_g = T_{in}$$

$$x = 0; (C_g) = (C_g)_{in}, (C_{\text{o}_2}) = (C_{\text{o}_2})_{in}, T_s = T_g = T_{in},$$

$$V = V_{in}$$

$$x = L; \lambda \left(\frac{\partial T_s}{\partial x} \right) = \epsilon \sigma (T_{atm}^4 - T_{s,out}^4)$$

2.3 反応速度および計算方法

この計算に際し反応速度定数をあらかじめ与える必要がある。そのために、メタノール酸化反応の見掛けの反応速度を定常の反応系において測定した著者ら⁽²⁾の結果を利用した。使用した反応速度定数 k_s は次のようになる。

$$\gamma_s = k_s [\text{CH}_3\text{OH}]_s \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$k_s = \exp\{-5.9 \times 10^4 / (R \cdot T_s) + 22.45\} \quad T_s < 380 \text{ K}$$

$$= \exp\{-6.4 \times 10^3 / (R \cdot T_s) + 5.8\}$$

$$380 \text{ K} \leq T_s < 830 \text{ K}$$

メタノールの気相の反応速度定数 k_g については、触

図 1 計算モデル

媒なしの石英反応管内に混合気を流通させ測定した結果⁽²⁾を用いた。

$$\gamma_g = k_g [\text{CH}_3\text{OH}]_g \dots\dots\dots (6)$$

$$k_g = \exp\{-6.1 \times 10^3 / (R \cdot T_g) + 3.2\}$$

また、計算方法としては基礎方程式(1)～(4)を陰解法により差分化し、解を求めた。混合気および燃焼ガスの特性値には、希薄混合気であるので空気の数を用い、熱伝達率と物質伝達率はHawthorn⁽⁷⁾の式を利用した。

3. 計算結果および考察

3.1 パラメータの選択 触媒燃焼器の始動特性に影響をおよぼすパラメータは、数多く考えられるが、実験においてこれらのパラメータすべての影響を知るのはむずかしい。そこで、本節では、始動特性に特に影響を与えると考えられるパラメータを選びそのすべてについて、数値計算を行うことにより始動特性の定量的把握を試みた。選択したパラメータは次のとおりである。

- (1) 混合気予熱温度 T_{in}
- (2) 空間速度 $SV = W_0/W$
- (3) 空気比 m
- (4) 熱負荷 Q_{in}
- (5) 触媒層長さ δ
- (6) 熱損失係数 HL
- (7) 始動後経過時間 t
- (8) 燃焼効率 η

数値計算によりこれらのパラメータの影響の強さおよびパラメータどうしの相互関係について検討を行った。

3.2 混合気予熱温度の影響 予熱温度が始動時の未燃メタノール排出におよぼす影響に関する計算結果を図2に示す。未燃メタノールの排出濃度は時間と

図2 予熱温度が始動時の未燃メタノール排出におよぼす影響

ともに減少し、入口の混合気の温度が高いほど低くなることがわかる。図2中斜線で示したものは、EPAが提案しているメタノールの環境許容値であり、実際に際して未燃メタノールの排出量がこの値以下となる条件で設計および運転を行う必要がある。

図3は、燃焼器出口での燃焼効率 η が一例として99.8%に達する時間に対する空気比と予熱温度の影響を計算した結果である。ここで燃焼効率 $\eta = \{1 - (\text{CH}_3\text{OH})_{out}/(\text{CH}_3\text{OH})_{in}\} \times 100\%$ である。予熱温度が高くなると所定の燃焼効率に達する時間は短くなり、空気比が大きいほど時間がかかることがわかる。すなわち、始動時に未燃メタノールの排出を抑える一つの方法として混合気の温度を上昇させ、空気比は小さくすればよいことがわかる。このように始動時の未燃メタノール排出量および所定の燃焼効率に達する時間は混合気の予熱温度と空気比により大きな影響を受けることがわかる。

図4は、SVに対する混合気予熱温度の影響を示したものである。図4には供給混合気の触媒入口の流速 V_{in} をSVに対応させて示してある。図4中実線は熱負荷一定の曲線を示したものであり、破線はメタノールの燃焼効率が一定(始動後28sで η が99%)になる条件を各予熱温度に対して示したものである。予熱温度を一定にした場合、空気比が大きくなるほど小さいSVが要求されることがわかる。すなわち、この結果から、空気比と混合気の予熱温度に対する最適のSVあるいは熱負荷の範囲を決めることができる。また、空気比を小さくすることも有利であるが、あまり小さくすると図4中斜線で示したようにガス温度が触媒の耐熱限界($T_i = 1390 \text{ K}$)に到達する。

3.3 SVの影響 始動時の未燃メタノール排出におよぼすSVの影響について検討した結果を図5に示す。未燃メタノールは時間とともに減少するが、と

図3 始動時間に対する空気比と予熱温度の関係

くにSVが小さくなるほど排出量が少なくなることがわかる。また、図5でもEPAのメタノールの環境許容値を斜線で示した。実用に際して、SVの運転範囲を決める基準となると思われる。

そして、図6は、図3と同様に始動後燃焼効率がある一定値(99.8%)に達するまでの時間と空気比およびSVの関係を示したものである。この結果から、燃焼効率が99.8%に達する時間はSVが小さくなるほど短くなり、空気比が大きくなるほど長くなることがわかる。このように始動時の未燃メタノール排出の問題は、SVおよび空気比を小さくするのも一つの方法であることがわかる。

図7は、始動時のSVに対する空気比の関係を示したものであり、メタノールの燃焼効率をパラメータとしている。燃焼効率はSVが小さくなると高くなり、また空気比が大きくなると低下する。ある空気比において燃焼効率を高く保つためにはSV値を小さくする必要があるが、その場合熱負荷を高くとれないため、触媒の長さを長くする必要があることがわかる。

3・4 熱負荷の影響 熱負荷に対する空気比と燃

焼効率の関係を図8に示す。この結果からは、熱負荷が低くなると燃焼効率は上昇し、空気比が大きいくほど燃焼効率は低下することがわかる。これは、一定空気比において熱負荷が低くなるとSVが小さくなって触媒反応は進行しやすくなるが、一定熱負荷において空気比が大きいくほどSVは大きくなり、触媒反応に不利となることを示している。したがって、空気比を増すほど熱負荷を低くせざるを得ず、より高い熱負荷で運転する場合は、触媒長さ δ を増やす必要があると思われる。

3・5 触媒長さの影響 空気比に対する触媒層の長さ δ の関係を図9に示した。混合気の触媒入口での流速 V_{in} が20.0 cm/sの結果である。同じ燃焼効率を得るためには、空気比が増加するほど長い触媒が必要となることがわかる。そして、 V_{in} が大きくなるほど一定燃焼効率を得るために必要な触媒の長さは長くなることがわかった。

3・6 熱損失の影響 始動時の燃焼効率におよぼす燃焼器の熱損失パラメータの影響を図10に示す。ここで熱損失パラメータHLとは次のように示され、熱

図4 SVに対する空気比と予熱温度の関係

図6 始動時間に対する空気比とSVの関係

図5 SVが始動時の未燃メタノール排出におよぼす影響

図7 SVに対する空気比と燃焼効率の関係

図 8 熱負荷に対する空気比と燃焼効率の関係

図 10 燃焼効率におよぼす熱損失パラメータの影響

図 9 触媒長さに対する空気比と燃焼効率の関係

損失量の大小関係を示している。

$$HL = \frac{2\lambda_{ad}}{r_1^2 S_s \rho_s C_{ps} \ln(r_2/r_1)} \quad (7)$$

この熱損失のパラメータの変化に影響を与えるのは断熱材の熱伝導率、断熱材の厚さ、触媒担体の密度および比熱、触媒断面の固体面積率などである。実際の HL は 5.88×10^{-5} 程度であるが、計算の結果、熱損失がない HL=0 の場合から 5.88×10^{-5} の範囲では燃焼効率にほとんど差が見られなかった。さらに、HL の値を 10^{-4} としても燃焼効率は若干低下するものの大きな変化は見られない。このように熱損失は始動特性にはさほど影響をおよぼさないことがわかる。

以上のように本研究で使用した計算モデルから各パラメータの影響を明らかにすることができる。これらの結果から見て、触媒燃焼器の始動特性に対し支配的なパラメータは、混合気予熱温度、SV、空気比であり、これらの設定可能範囲が、要求される燃焼効率、熱負荷などによって限定される。さらに、触媒のシタリングの問題から耐熱限界温度が制限され、これによっても運転条件が限定される。その他、熱損失が始動性

にはさほど影響をおよぼさないことなど、運転上必要とする情報が得られた。

4. 結 論

白金系モノリス形触媒を用いたメタノール予混合形触媒燃焼器の始動特性について数値計算により種々のパラメータの影響を調べた結果、次のような結論を得た。

- (1) 始動時のメタノール燃焼効率を支配する主なパラメータは混合気予熱温度、SV および空気比である。
- (2) 触媒燃焼器に要求される燃焼効率、熱負荷および触媒耐熱温度から設定可能な混合気予熱温度、SV、空気比の範囲が限定される。
- (3) 触媒層を長くすることにより運転可能範囲を広げることができる。
- (4) 触媒燃焼器からの熱損失は始動特性に大きな影響を与えない。

文 献

- (1) Choi, B. C., Ito, K., Fujita, O. and Takahashi, H., Catalytic Combustion of Lean Methanol Mixture for a Room Heater, *Proc. 8th Int. Symp. Alcohol Fuels*, (1988), 1013.
- (2) 伊藤・崔・藤田, メタノール予混合触媒燃焼器の始動特性, *機論*, 55-519, B(1989), 3552.
- (3) T'ien, J. S., Transient Catalytic Combustor Model, *Combust. Sci. Technol.*, 26(1981), 65.
- (4) Bruno, C., Walsh, P. M., Kantavica, D. and Bracco, F., High Temperature Catalytic Combustion of CO-O₂-N₂, Ar, He, CO₂-H₂O Mixture of Platinum, *Int. J. Heat Mass Transf.*, 26(1983), 1109.
- (5) Prasad, R., Kennedy, L. A. and Ruckenstein, E., A Model for the Transient Behavior of Catalytic Combustor, *Combust. Sci. Technol.*, 30(1983), 59.
- (6) Cerkanowicz, A. E., Cole, R. B. and Stevens, J. B.,

<p>Catalytic Combustion Modeling; Comparisons with
Experimental Data (1), <i>Trans. ASME, J. Eng. Gas
Turbines</i>, 99-4(1977), 593.</p> <p>(7) Hawthron, R. D., Afterburner Catalysts Effects of</p> | <p>Heat Transfer between Gas and Catalyst Surface,
<i>AIChE Symp. Ser.</i>, 70-137(1974), 428.</p> |
|--|---|
-