プロパン予混合気の触媒燃焼に関する研究*

叶 楓^{*1}, 中島 健^{*2}, 池田 裕二^{*2}

A Study on Premixed Catalytic Combustion of Propane

Feng YE, Tsuyoshi NAKAJIMA, and Yuji IKEDA

The catalytic combustion of a lean premixed propane mixture was studied below the catalyst temperature of 650°C and without gas phase reaction, using a platinum-impregnated foam catalyst. The temperature distribution in the catalyst plate and the composition of the exhaust gas were measured for air ratios of about 2.2 to 5.8 and heat loads 43 kW/m² to 115 kW/m² under stable burning conditions. Since the maximum temperature was observed very near the inlet of the catalyst plate, it is thought that the reaction rate of the catalyst is high and the combustion reaction zone is narrow. When the air ratio was decreased while keeping the heat load constant, the maximum temperature in the catalyst increased, but the outlet surface temperature of the catalyst plate was almost constant. The temperature distribution of the outlet surface of the catalyst plate was influenced by natural convection flow and showed higher temperature in the upper region. The combustion efficiency was strongly related to the catalyst temperature and showed almost the same value when the maximum temperatures agreed. The range of stable catalytic combustion was investigated and its relation to the catalyst thickness was found.

Key Words: Catalyzer, Catalytic Combustion, Premixed Combustion, Gaseous Fuel, Lean Burn, Catalyst Temperature, Combustion Efficiency, Blowout

1. ま え が き

表面反応による触媒燃焼は、通常の気相燃焼（火炎燃焼）よりかなり低い燃焼温度かつ極希薄燃料ガスで、安定で高効率の自熱燃焼ができ、また触媒表面は様な温度分布であり熱放射も大であるという利点を持つため、近年家庭用あるいは工業用暖房器などの中低温加熱器分野においてクリーンな燃焼な火災安全性という視点から応用が期待されている^{(1)~(3)}。

最近、触媒燃焼器に関する研究は燃焼温度が700°Cを超え、高負荷、高流速であるものが多く、この場合は触媒表面における燃焼現象だけでなく、気相燃焼反応の寄与も顕著に現れている⁽⁴⁾⁽⁵⁾。

一方、実用上の低温安全性を重視し、多孔質のセラミック繊維の燃焼触媒を用いて、触媒燃焼温度が700°C以下の比較的低い温度で高効率の無炎触媒燃焼バーナが開発されている。この触媒燃焼バーナの燃焼方法は拡散燃焼式であり、燃焼に必要な空気を触媒マットの前面側から拡散により取り込みながら、内側から燃料を供給して触媒層内で燃焼させるものであるた

め、熱負荷量を大きく増加させると拡散速度の限界により空気の取込み量が不足し、燃焼効率が低下する問題が報告されている⁽³⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾。

予混合燃焼方式の場合は空気と燃料をあらかじめ混合させるため、上述した問題を克服することが可能であり、また空気比と熱負荷をあらかじめ定めて運転させることができるため、燃焼状態（燃焼温度、排気ガス特性）を容易に制御できると考えられる。しかし、気相燃焼反応をほとんど伴わない低温燃焼を重視する予混合触媒燃焼に関する研究はこれまでに例が少ないので、触媒燃焼の挙動や反応機構を明らかにして、その有用性を検討することは重要であると考えられる。

本研究は発泡体形触媒を用いてプロパンを燃料とする予混合触媒燃焼を、触媒の耐熱限界である650°C以下かつ気相燃焼の可燃限界以下の希薄空気比で試み、燃焼触媒層内の温度分布および排気ガスを測定することによって触媒熱特性、燃焼特性および燃焼範囲などについて検討を行ったものである。

記 号

 λ : 空気比 T : 温度 °C $C_{C_3H_8}$: プロパンモル分率 mol %

* 原稿受付 平成4年7月17日。

*¹ 准員, 神戸大学自然科学研究科(☎657 神戸市灘区六甲台町1-1)。*² 正員, 神戸大学工学部。

- V_0 : 流速 (標準状態) cm/s
 q : 熱負荷量 kW/m²
 η : 燃焼効率 %
 δ_c : 触媒厚さ mm
 X : 触媒入口から流れ方向の座標 mm
 Y : 触媒中心から垂直方向の座標 mm
 添字
 c : 触媒
 $c_{\max}$: 触媒最大温度
 in : 触媒入口表面
 out : 触媒出口表面
 UHC: すべての未燃炭化水素

2. 実験装置および実験方法

2.1 実験装置 実験装置の構成を図1に示す。燃料と空気の供給系、予混合部、触媒燃焼部、温度測定系およびガス濃度サンプリング系から構成されている。図1に示すように触媒燃焼部は、触媒層、電気ヒータおよび断熱層で構成されている。触媒形状は正方形17 cm×17 cm、厚さ3 mmのものを6枚または3枚重ねて全厚さ18 mmまたは9 mmで使用した。熱損失を防ぐために触媒層周壁は厚さ50 mmのスポンジ断熱材により断熱されている。触媒は日揮ユニバーサル(株)製の多孔質な発泡体に白金を吸着担持させたものである。触媒の主要物性値を表1に示す。また燃料のプロパンは純度97%のものをを用いた。

2.2 実験方法 燃料のプロパンはボンベから直接供給され、パージ流量計により流量を測定された後ノズルから混合部に導入され、そこでプロアから供給され、流量計により測定された空気と混合される。混

合気は拡大部を通過して、金網および多孔質の断熱層により整流された後、触媒層に入る。燃焼開始に際しては、まず空気流量を所定条件に保持した状態でニクロムヒータで触媒層を電気加熱する。そして触媒層の温度がプロパンの触媒酸化開始温度(約220°C)まで昇温した後、燃料を設定した流量で供給すると、触媒燃焼が開始して温度が急に上昇する。その後電気加熱を停止し、触媒燃焼により触媒層の温度が徐々に安定した後、触媒温度および排気ガスの測定を行う。

触媒層内の温度測定は、触媒下流表面から直径約4 mmの穴を測定する深度まで開け、トラバース装置により熱電対を触媒層内に挿入して行う。この方法で測定された温度は穴を開けずに触媒層内に埋め込まれた熱電対が示した温度とほぼ一致していたので、穴の存在が触媒層内の燃焼に与える影響は少ないと考えられる。

燃焼ガスを図1に示す煙突のところでサンプリングし、熱伝導度形(TCD)、水素炎形(FID)検出器を備えたガスクロマトグラフによりC₃H₈、*i*-C₄H₁₀、*n*-C₄H₁₀、C₂H₆などの各炭化水素濃度を測定する。燃焼効率は触媒に供給する混合気空気比を既知とし、

表1 触媒の物性値

Geometric surface	10 ³ m ² /m ³
Space ratio	93%
True density	8.6 g/ml
Bulk density	0.6 g/ml
Pt Supported quantity	1.0 g/l
Pt Particle size	~10 Å

図1 実験装置

C_3H_8 の完全酸化反応化学定式から次式により算出したものである。

$$\eta = \frac{23.81 \times C_{UHC} \times \lambda - 1 + C_{UHC}}{3 \times C_{UHC} - 1} \times 100$$

この実験で使用した燃料は純度 97% の C_3H_8 であり、燃焼排気ガスの未燃物は主に C_3H_8 であるため、他の未燃物はそれらの炭化水素成分を C_3H_8 に換算して得られる未燃物の濃度 C_{UHC} としても上式の燃焼効率の計算で生じる誤差は少ないと考えられる。

3. 実験結果および考察

3.1 触媒内部の温度分布および空気比と熱負荷の影響 空気比 3.8, 4.6, 熱負荷量 57, 86 kW/m^2 の場合の触媒中心軸上での上流表面から下流表面までの温度分布を図 2 に示す（温度測定位置は、以降特に記

(a) 空気比 3.8 の場合

(b) 空気比 4.6 の場合

図 2 温度分布に対する熱負荷の影響

述しないものはすべて触媒中心軸上である)。図 2 に示すように空気比を一定とすると、いずれも熱負荷量（燃料流量）の増加によって触媒の温度が高くなる。触媒の温度分布は一般的に入口から急に上昇し、最大温度に達した後、徐々に低下している。最大温度位置が触媒層の入口近傍に現れていることから、触媒による反応速度が非常に速く、燃焼反応帯は短いと考えられる。

燃焼最大温度位置は、熱負荷および空気比が低い、すなわち混合気量が少ない場合、ほぼ入口表面に達し、熱負荷、空気比の増加による混合気量の増大につれて入口表面から離れていることを図 2 は示している。混合気量が増すと触媒入口温度は低下するが、これは冷たい混合気が触媒に流入することによって触媒入口を冷却するとともに、入口近傍が低温のために触媒表面の燃焼反応も鈍化するためと推測される。

熱負荷を一定にして、空気比を変化させたときの触媒温度分布を図 3 に示す。空気比が小さくなるにつれて触媒温度は入口近傍で高くなるが、後半ではほぼ一致している。触媒の前半で温度が高くなるのは、低い空気比、つまり高混合気濃度のため触媒表面への燃料の拡散量が増加して発熱量が多くなるとともに、低流速のため触媒固体からガスへの放熱が低下する結果と推測される。この触媒温度の増加によって表面反応速度が大きくなり燃焼触媒の最大温度位置は図 3 に示すように空気比の減少につれて触媒上流側に移動し、燃焼帯が短くなる傾向が認められる。

図 3 に示したように空気比の変化に対して触媒入口温度は大きく変化するが、出口温度の変化は小さい。また、触媒入口と出口の温度を熱負荷をパラメータとして、広い空気比に対して示したものが図 4, 5 である。触媒入口温度は空気比の増加につれて大きく降下

図 3 温度分布に対する空気比の影響

して、その降下の割合は熱負荷量が多いほど大きい。これに反して、図5に示されるように触媒出口の温度は熱負荷量が大きくなると増大するが空気比の変化には鈍感で、熱負荷を固定するとほぼ一定である。

低温触媒燃焼の熱利用については触媒表面における赤外線放射の利用が有効であるといわれ、燃焼触媒の温度分布に及ぼす混合気条件(空気比, 熱負荷)の影響を知るべきである。上述した結果から、予混合燃焼触媒の出口表面温度は、安定な燃焼範囲で空気比に依存せず、単に熱負荷(燃料量)を変えると高くなることから、放射熱は熱負荷量によって制御でき、実用上便利であると考えられる。

3・2 触媒出口表面温度分布 触媒出口表面の温度測定によって、温度は触媒中央の大部分の領域では水平方向には中心に対して対称分布であるが、垂直方

向には上に行くにつれて高温になることがわかった。

これは触媒マツを鉛直に立てて置いたため自然対流の影響が出てきたものと考えられる。また触媒周辺付近では表面温度は中央部よりはるかに低かったことから、触媒周辺の断熱は十分ではないと考えられる。図6, 7は触媒出口表面の中央部での鉛直方向の温度を測定した結果である。触媒中央の大部分の領域において温度変化は緩やかであるが、上下両端の壁付近で急であることが示されている。また、低熱負荷領域で空気比が比較的低い、すなわち混合気流速が低いときは、触媒燃焼に対する自然対流の影響がより大きくなるため温度の変化が大きくなっている。さらに自然対流が触媒層内の温度分布に与える影響を明確にするため、触媒中央から下に5 cmの所で触媒層内の温度を測定し、その結果を図8で触媒中央での温度分布と比較した。下部の温度分布は自然対流の影響で全体的に数

図4 触媒入口温度に及ぼす諸パラメータの影響

図6 触媒出口表面温度分布(熱負荷量の変化)

図5 触媒出口温度に及ぼす諸パラメータの影響

図7 触媒出口表面温度分布(空気比の変化)

10°C 低いことがわかる。

低負荷、低温度での触媒燃焼は燃焼触媒表面温度が均一かつ表面からの熱放射が大であるという利点から家庭用暖房器や乾燥器などへの応用が期待されている。しかし、触媒表面の燃焼においては触媒酸化開始温度があり、また燃焼反応速度は触媒温度と密接に関係している。したがって、本実験から燃焼触媒における不均一な温度分布、特に熱損失により触媒周囲の温度が中央部より低くなり、局所的に触媒燃焼状況が悪化し、平均燃焼効率が低下することなどが考えられるので、触媒の設置方式や良好な断熱方式の採用などについて十分に注意すべきであると考えられる。

3・3 吹消えおよび安定燃焼範囲 図3に示したように、一定の熱負荷では空気比の増大すなわち混合気流量の増加によって触媒入口表面温度および最大温度が低下し、それとともに触媒最大温度を示す位置も下流方向へ移動する。さらに空気比を増加させると触媒最大温度が低下して400°Cになるあたりから触媒燃焼は不安定になり始め、時間とともに温度は緩やかに降下し、ついに燃焼が止まる。このことは、図1に示されているモニタ上の温度の時間的变化より確認できる。このように安定な燃焼が維持できず吹消えが起こるのは、触媒燃焼において伝導や対流による放熱が表面反応による発熱量を上回り、熱平衡が崩れるためと考えられる。

前述したように一定の熱負荷では空気比が小さくなると触媒最大温度が高くなり、触媒の耐熱性に対する限界温度（本触媒では650°Cとする）を超えるおそれがある。一方、空気比が高くなると、ある空気比で吹消えとなる。これらの限界を考慮して、安定な触媒燃焼

図8 中央および下部の触媒温度分布の比較

範囲を求めるために触媒温度を広い熱負荷量にわたって測定した。その結果が図9に触媒燃焼範囲として示されている。図9より、熱負荷を増加すると、吹消えはより低い空気比で起こり、限界温度(650°C)線は高空気比側に移るので、安定な触媒燃焼をする空気比範囲はしだいに狭くなり、触媒の最大流速が限定されると推測される。これは混合気流速の増大につれて触媒表面からガスへの伝熱量が増加し燃焼熱平衡が崩れるためと考えられる。この結果は佐藤らの研究結果⁽⁸⁾と同じ傾向を示している。

排気ガスの成分を分析して求めた燃焼効率も図9に示されている。燃焼効率は燃焼最大温度に強く関係しており、図9から二つの等燃焼効率線と等最大温度線が同一の傾向を示していることがわかる。触媒最大温度が550°Cと比較的低い温度でも97%の燃焼効率を達成している。

拡散式触媒燃焼の場合は燃焼に必要とする空気の入込み量の不足により熱負荷量の範囲が狭く、最大熱負荷量はおおよそ25 kW/m²であると報告されている⁽⁷⁾。本実験に用いたテスト触媒燃焼器では図9に示すように拡散式触媒燃焼⁽⁷⁾と同程度の燃焼触媒温度水準でおおよそ5倍の熱負荷量の達成が可能である。

以上の結果から、触媒燃焼の予混合式の場合は、燃焼効率や燃焼触媒の温度（特に放射熱に関する触媒出口表面温度）などを実際需要に応じて負荷量および空気比によって広い範囲で自由に設定でき、拡散燃焼式

図9 触媒燃焼における燃焼範囲($\delta_c=18$ mm)

図 10 触媒燃焼における燃焼範囲 ($\delta_c=9$ mm)

より制御が容易であると考えられる。

3・4 燃焼範囲に及ぼす触媒厚さの影響 前述の結果はすべて触媒厚さ 18 mm におけるものである。触媒厚さを減らし、9 mm に設定した場合の燃焼範囲、等触媒最大温度線および等燃焼効率線を図 9 と同じように図 10 に示す。図 10 より、吹消え線は 18 mm のものよりはるかに低く、650°C の触媒限界温度線もより低い空気比領域に低下し、これらに囲まれた安定燃焼範囲が 18 mm のものよりかなり狭くなっている。また同じ触媒最大温度において燃焼効率が 18 mm のものより悪いことも図 10 に示されている。同じ混合気条件下では混合気の触媒表面との平均接触時間は触媒厚さ 9 mm のほうが短く、表面反応が時間的に十分ではなく、また単位体積当たりの触媒放射面積が 9 mm のほうが大きいこと熱損失が大きくなることから、安定な燃焼範囲が狭くなる原因であると考えられる。触媒燃焼における最適な触媒厚さについては、今後さらに検討する必要がある。

4. ま と め

白金を担持した金属発泡体触媒を用い、触媒最高温

度を 650°C に制限して気相燃焼濃度限界外の希薄プロパン予混合気を用いて低温触媒燃焼実験を行い、触媒層の温度分布に及ぼす空気比、熱負荷量および自然対流の影響、安定な触媒燃焼範囲および燃焼効率を検討し、以下のことを明らかにした。

(1) 安定な燃焼をしているとき、触媒層内の最大温度の位置は触媒層の入口近傍にあるので、触媒反応は速やかに起こっていて、燃焼反応帯が短いと考えられる。

(2) 触媒層内の温度は全体的に熱負荷の増加によって高くなり、熱負荷量が一定の場合は空気比が小さいほど触媒最大温度は高くなるが、出口温度は変化が小さく、出口表面からの放射熱強度は熱負荷量によって制御できるので、実用上便利がある。

(3) 触媒を垂直に設置する触媒燃焼の場合は、触媒燃焼が自然対流に影響され、触媒鉛直方向に温度こう配が生じる。自然対流の影響は混合気流速が小さいほど顕著である。

(4) 触媒燃焼効率は触媒最大温度と密接な関係があり、同じ触媒最大温度に対応する燃焼効率はほぼ同じ値を示す。

(5) 触媒の耐久性で決まる燃焼限界最大温度と燃焼吹消え線に囲まれる触媒燃焼範囲は熱負荷量の増大につれて空気比範囲がしだいに狭くなり、最終的にその触媒における最大処理流量が限定される。また、触媒厚さが 18 mm から 9 mm まで小さくすると、燃焼範囲が狭くなる。

本研究を遂行するにあたり、カグラインベスト株式会社ならびに神戸大学の道脇昭技官にご協力いただいた。ここに記して謝意を表す。

文 献

- (1) 春田, 燃料及び燃焼, 45-5 (1978), 385.
- (2) 西野・ほか 2 名, 燃料協会誌, 66-4 (1987), 287.
- (3) Dongworth, M. R. and Melvin, A., *Proc. 16th Symp. (Int.) Combust.*, (1976), 225.
- (4) 森・ほか 2 名, 機論, 49-445, (1983), 1973.
- (5) 野村・ほか 2 名, 機論, 57-534, B (1991), 710.
- (6) Trima, D. L. and Lam, C. W., *Chem. Eng. Sci.*, 35 (1980), 1731.
- (7) 貞森・ほか 2 名, 燃料協会誌, 67-12 (1988), 1052.
- (8) 佐藤・ほか 2 名, 第 28 回燃焼シンポジウム前刷集, (1990), 560-562.