白金平板上におけるメタノールの触媒反応により生成した
ホルムアルデヒドのレーザ誘起蛍光像の観察*藤田 修^{*1}, 伊藤 献一^{*1}, 姜 友^{*2}
田中 啓一^{*3}, 森田 知二^{*4}Visualization of Formaldehyde Distribution Produced in Catalytic
Oxidation of Methanol on Platinum Plate by LIF MethodOsamu FUJITA, Kenichi ITO, Woo KANG,
Keiichi TANAKA and Tomoji MORITA

The visualization for analyzing the reaction mechanism of catalytic combustion of methanol/air mixture has been newly attempted. The measurement of formaldehyde distribution above a platinum plate in premixed methanol gas flows was carried out by the LIF (laser-induced fluorescence) method. Formaldehyde has the fluorescence spectra in the range of 340.6~493.3 nm when it is excited by the third-harmonic wavelength of the Nd: YAG laser (355 nm). In this work, formaldehyde was excited by one pulsed laser shot and the fluorescence at wavelength of 412.2 nm was selected. By this laser technique, the time-resolved instantaneous distribution of formaldehyde yielded during catalytic combustion of methanol/air mixtures on a platinum plate has been successfully measured. The results show that the distribution of formaldehyde fluorescence above the platinum plate is affected by gas velocity, catalyst temperature, and, in particular, air-fuel ratio. These results show good correspondence with those of other studies of conventional flow-reactor experiments, and confirm that this measurement is a reliable method for analyzing the reaction mechanism of catalytic combustion.

Key Words: Visualization, Combustion Products, Formaldehyde, Methanol/Air Mixture, Laser-Induced Fluorescence, Platinum Plate, Catalyzer, Time-Resolved Instantaneous Distribution

1. ま え が き

メタノールは、将来エネルギーの多様化および大気環境問題への対応策の一つとして注目されている⁽¹⁾。特に、触媒燃焼では水素と並んで最も反応しやすい燃料として知られている。その一方で、メタノールの触媒燃焼の場合に新たな問題として現れてくるのが、ホルムアルデヒドの排出である⁽²⁾⁽³⁾。ホルムアルデヒドは、アルコール系燃料を使用した際には、最も問題になる有害排出物質としても知られている。

触媒反応におけるホルムアルデヒドの生成機構については、Gentry ら⁽⁴⁾によれば触媒表面に吸着したメタノールと酸素分子が反応し、ホルムアルデヒドが表面で生成したのち脱離してくると報告されている。表面より脱離したホルムアルデヒドは主流へ拡散し、触

媒燃焼器やメタノールエンジン触媒出口から排出されてくることになる。

このように触媒表面のホルムアルデヒド生成反応については、いくつかの研究があるものの⁽⁵⁾⁽⁶⁾、触媒燃焼器あるいはエンジン排気処理触媒といった実用的な装置において必要な、流速、触媒温度、ガス組成といった反応条件の変化に対するホルムアルデヒド生成特性を定量的に予測することは、極めて難しい。

一方、触媒燃焼、あるいはメタノール自動車触媒などに対しこれまでとられてきたアプローチの多く⁽⁷⁾⁽⁸⁾は、触媒反応装置入口と出口における反応率や、ホルムアルデヒドの生成率を測定し、その性能を総括的に把握しようとするものがほとんどで、ホルムアルデヒドの生成機構に踏み込むものはない。もし、ホルムアルデヒドの触媒表面における生成状態を非接触で、時々刻々測定することができれば、触媒燃焼装置等の任意の反応条件におけるホルムアルデヒド生成特性が、予想可能になるばかりでなく、その生成機構についても重要な情報を得ることになるものと思われる。

ところで、燃焼場の計測に適用されている種々のレーザ分光法のうちで、レーザ誘起蛍光法(LIF法)は信号強度が強く、空間および時間分解能が高いため、燃

* 1993年11月22日 第31回燃焼シンポジウムにおいて講演、原稿受付 1995年1月5日。

*¹ 正員、北海道大学工学部 (〒060 札幌市北区北13条西8丁目)。

*² 正員、北海道大学大学院。

*³ 大阪ガスエンジニアリング(株) (〒537 大阪市東成区中道1-4-2)。

*⁴ 宇宙環境利用推進センター(財) (〒169 東京都新宿区西早稲田2-21-16)。

焼場の計測に有力な手法として、数多くの測定例が知られている⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。その中でホルムアルデヒドの LIF 測定については、近年になり山岸らが YAG レーザの第 3 高調波を用いて、ホルムアルデヒドの蛍光信号を取り出すことが可能であることを示した⁽¹¹⁾。一方、著者らはこれを複雑な三次元構造をもつ火炎や乱流火炎のように、非定常的に変化する火炎のホルムアルデヒドの分布測定へ適用することを試み、この手法が火炎中のホルムアルデヒド分布測定に対し有力な手法であることを示した⁽¹²⁾⁽¹³⁾。

そこで、本研究では、本測定手法が空間的および非定常特性の把握が要求される触媒燃焼に対しても、極めて有効な測定手法であると考え、白金平板プレート上でのメタノール酸化反応時に生成されるホルムアルデヒド観察への適用を試みた。触媒反応の測定にレーザ分光法を適用した例としては、触媒表面上の OH を LIF 法で測定した例⁽¹⁴⁾ などがあるものの、測定例は極めて少なく、ホルムアルデヒドについては、まったく測定された例はない。本研究では、触媒上のホルムアルデヒドの空間分布をとらえることにより、触媒燃焼やメタノール自動車用触媒におけるホルムアルデヒド生成特性の、理解の助けにしようと考えた。

2. 実験方法

2.1 測定原理 ホルムアルデヒドは、紫外域 (230~353 nm) に強い吸収バンドを有しており、そのうち 353 nm をヘッドにして、長波長側に広がる垂直吸収バンドの回転線に Nd:YAG レーザの第 3 高調波が共鳴吸収される⁽¹⁵⁾。この結果励起されたホルムアルデヒドは、高速の無放射遷移を経た後、基底状態へと遷移し、蛍光を放出することになる。このときの励起状態は $^1A''$ で立体構造をもち、平面構造をもつ 1A_1 基底状態へと移る⁽¹⁶⁾。この結果生ずる蛍光スペクトルは、340.6~493.3 nm の範囲に分布するが、その中で相対的に蛍光強度が大きい波長として、412.2 nm

($\beta_{2,1}$, ブランドの記法⁽¹⁷⁾) にバンドヘッドをもつものを選定し、この蛍光画像を撮影することを試みた。

2.2 実験装置および方法 図 1 に、実験装置概略を示す。励起光源として Nd:YAG レーザの第 3 高調波 (355 nm, 最大出力 60 mJ/pulse) を、光路中においてシリンドリカルレンズ ($f=200$ mm) および集光レンズ ($f=300$ mm) により、シート光およびビーム光に変換し、撮影対象である白金プレート上に照射した。その際、励起されたホルムアルデヒドの蛍光像は、光学干渉フィルタ (中心波長 412.4 nm)、ゲーティング機能付イメージインテンシファイヤ (以後 I・I と記す) を介して、CCD ビデオカメラにより撮影した。なお、I・I のゲート開放時間をホルムアルデヒドの蛍光時間と同期させ、蛍光像のみを取り込むようにした。これらの触媒反応部を除く撮影系統は、以前の研究⁽¹²⁾ において開発されたものである。

一方、予混合気は常温空気と液体メタノールをバブリングすることにより発生させ、触媒反応部へレーザ照射方向とは逆側から供給した。メタノール濃度 (空気比) は、バブリングする液体メタノールの温度を制御することで、飽和蒸気圧を変化させ、調節している。さらに、メタノール予混合気は整流部で整流、縮流され、できる限り一様な速度分布となるようにし、白金平板触媒部に供給される。触媒反応部は、シリコンラバーヒータ (19 mm×50 mm) に白金プレート (19 mm×50 mm, 厚さ 0.1 mm) を接着したものを、透明石英管 (内径 19.5 mm) に挿入してあり、プレートの温度を任意に制御可能にしてある。なお、本実験においては、ホルムアルデヒドの蛍光は飽和蛍光状態以下であり、その蛍光強度はレーザ強度に依存する。そのため、高感度の蛍光像を得る場合にはビーム光により、また対象物質の二次元分布の全体像をみる場合には、シート光を照射した。レーザ光の照射方法および座標系を図 2 に示す。照射位置は、ビーム光の場合プレート表面から Y 軸上方に 2, 4, 6 mm の位置である。なお、シート光はプレート表面上の Y=1 mm の高さから幅 8 mm、撮影範囲の中心で厚さ 0.3 mm のものを照射した。さらに、撮られた画像上の輝度を最大輝度 255 に対する相対輝度により、蛍光の強度を示した。

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

Fig. 2 Laser irradiation direction and used coordinates

3. 実験結果

3.1 白金プレート上の二次元蛍光分布に及ぼす空気比の影響 まず、白金プレート上にビーム光を照射し、混合気の空気比を変化させたときの白金プレート上のホルムアルデヒド蛍光の空間分布観察を行った。実験条件は混合気平均流速 1.25×10^{-2} m/s、白金プレートへの加熱量 3×10^{-2} kW/m² (白金プレートの初期温度は 373 K) で、空気比 m を 1.0, 1.9 および 2.8 に変化させた。図 3 (a)~(c) がそのときのホルムアルデヒド蛍光の分布像である。また、図 3 の右側に $X=30$ cm における $Y=2, 4, 6$ cm の蛍光強度を相対輝度により示した。図 3 をみると、いずれの条件においても Y 軸距離が増加するにしたがって、蛍光の観察され始める位置 X_1, X_2, X_3 が下流側へ移動している。これらは、白金プレートの表面反応によって生成されたホルムアルデヒドが、プレートと垂直方向に拡散するとともに下流に流れていく様子をとらえているものと思われる。一方、 $X=30$ cm における Y 軸のおおのの相対輝度を比較すると、いずれの位置においても、空気比が増加するにしたがって蛍光強度が大きくなっており、空気比が増加するほど、生成されるホルムアルデヒド濃度が増加していることがわかる。

3.2 白金プレート加熱の影響 混合気流速 1.25×10^{-2} m/s および空気比 1.9 を一定とし、白金プレートへの加熱量 Q を 3×10^{-2} , 4×10^{-2} kW/m² および 5

$\times 10^{-2}$ kW/m² に変えた場合の、定常状態におけるホルムアルデヒド蛍光の分布観察を行った。その際の白金プレートの初期温度はおおの 373, 393 K および 413 K である。その結果を図 4 に示す。図 4 (a) と図 4 (b) の相対輝度を比較すると、図 4 (b) に示した供給熱量 4×10^{-2} kW/m² の場合の蛍光像のほうが、蛍光強度の大きいことがわかる。これは、触媒温度の増加により、白金プレートでのホルムアルデヒドの生成反応が急激に進行するようになるためと、考えられる。また、蛍光の観察され始める位置 X_1, X_2, X_3 は図 4 (a) より図 4 (b) のほうが上流側へ移動していることがわかる。この原因としては、加熱量が多いほど反応開始までの時間が短く、また温度上昇により、ホルムアルデヒドの生成速度が速くなった結果と考えられる⁽⁴⁾。また、図 4 (b) と図 4 (c) を比較した場合、上記の場合と逆に加熱量 5×10^{-2} kW/m² の蛍光像のほうが、蛍光強度の弱いことがわかる。これは、表面反応における温度上昇にしたがって、完全酸化に至る割合が増加したことが原因であると予想される。

3.3 混合気流速の影響 ここでは、白金プレート上にシート光を照射し、混合気流速を変化させたときの白金プレート上の二次元分布観察を行った。実験条件は空気比 1.9、加熱量 4.5×10^{-2} kW/m² で、混合気流速 V を 0.63×10^{-2} , 1.25×10^{-2} m/s および 2.5×10^{-2} m/s に変化させた。図 5 (a)~(c) がこの場合得られた蛍光像である。また、各条件の蛍光強度の分布を比較するため、図 5 の中に相対輝度 0.8 の等輝度線を比較する

Fig. 3 Fluorescence of formaldehyde at various excess air ratios

Fig. 4 Fluorescence images at various amounts of heat supply

Fig. 5 Two dimensional fluorescence images at various gas velocities

を示した。図5(a)～(c)を比較すると、混合気流速が $0.63 \times 10^{-2} \text{ m/s}$ から $2.5 \times 10^{-2} \text{ m/s}$ に増加するにしたがって、ホルムアルデヒド蛍光の存在領域は狭くなっている。これは混合気の流速の増加とともに、混合気の滞留時間の減少により、生成されるホルムアルデヒドがただちに下流へ流されたためと考えられる。一方、いずれの条件においても、蛍光像は上端から少し離れた位置 X_0 から観察され始めており、白金プレート表面におけるホルムアルデヒド生成開始反応の時間遅れの存在を示している。

4. ホルムアルデヒド生成に影響を与える他の因子についての検討

4.1 酸素濃度の影響 3章に示したように空気比の影響、すなわち空気比の増加にしたがって、ホルムアルデヒドの生成も増加することは、メタノール触媒燃焼反応において重要な特性と考えられる。そこで、この原因を表面反応での酸素濃度の影響と予想し、より希薄な混合気において、反応に及ぼす酸素濃度の影響を調べた。実験条件を混合気流速 $2 \times 10^{-2} \text{ m/s}$ 、加熱量 $4.5 \times 10^{-2} \text{ kW/m}^2$ 、混合気体積に対するメタノール濃度を3%で一定とし、酸素濃度 O_2 を7、10%および15%に変化させた場合、シート光による蛍光像を観察した。その結果を図6(a)～(c)に示す。白金プレート表面での酸素濃度条件によって、ホルムアルデヒド生成分布が大きく変化することがわかる。図6の蛍光像を比較すると、酸素濃度 O_2 が7%から15%に増加するにしたがってホルムアルデヒド蛍光の分布領域お

Fig. 6 Effect of oxygen concentration on formaldehyde fluorescence distribution

よびその蛍光強度が増加しており、生成されるホルムアルデヒド濃度が増加することがわかる。以上の酸素濃度の変化によるホルムアルデヒド蛍光分布の結果は、メタノールの白金酸化反応において、動力学的検討を行った Gentry ら⁽⁴⁾の結果とよく対応している。Gentry らは、本実験条件(酸素分圧/メタノール分圧 ≤ 5 および触媒温度 $T < 380 \text{ K}$)の範囲で、メタノールの反応速度がメタノール分圧に関係なく、酸素分圧の1/2次に比例することを示している。このような結果は、本実験において酸素濃度によるホルムアルデヒド蛍光分布の結果と対応しており、本手法が触媒反応機構の解析手段として有効であることを示すものである。

4.2 非定常状態における蛍光変化 4.1節までの結果は、触媒反応が定常状態に到達したのちのホルムアルデヒドの蛍光像である。しかし、本手法の特徴は、レーザの単一パルス(パルス幅5 ns)でホルムアルデヒドの瞬間蛍光像がとらえられることである。これは、本手法が空間的および非定常的なホルムアルデヒド蛍光分布の把握に、非常に有効であることを示している。そこで、本手法より表面反応の非定常特性に及ぼす加熱量の影響を明らかにしようと試みた。その際のホルムアルデヒド蛍光の観察は、流速および空気比を一定とし、混合気供給から蛍光の時間変化がなくなるまで行った。実験条件は混合気流速 $2 \times 10^{-2} \text{ m/s}$ 、空気比を1.9で一定の条件とし、加熱量 Q を $4 \times 10^{-2} \text{ kW/m}^2$ および $5 \times 10^{-2} \text{ kW/m}^2$ に設定した。得られた

Fig. 7 Effect heat supply on unsteady PLIF images

ホルムアルデヒド蛍光の時間変化を図7(a), (b)に示す。なお、図7では紙面の都合により、 $Y=0\sim 8$ mm, $X=10\sim 20$ mmの範囲のみを示している。

図7において、蛍光像の左側に示した数字は、混合気の供給開始時間を0sとした経過時間である。また、図7の中に0.2の等輝度線を示した。いずれの条件においても、時間の経過とともに等輝度線の領域が増加し、また、生成されるホルムアルデヒドの観察され始める位置 X_0 も上流側に移っていくことが観察できる。図7(a)と図7(b)を比較すると、加熱量 5×10^{-2} kW/m²の場合が 4×10^{-2} kW/m²の場合より蛍光が早く観察され、また定常状態に達する時間も短いことがわかった。しかし、蛍光強度は 4×10^{-2} kW/m²のほうが強いことが観察される。これらは、加熱量が大きいほど触媒表面がただちに活性化され、反応速度が大きくなると同時に、触媒がある温度以上になると、ホルムアルデヒドがさらに完全酸化される割合が増加するためであると考えられる。このように、本手法により、触媒表面で生成されるホルムアルデヒドの、任意の反応条件における非定常特性ととらえることも、可能であることがわかる。

5. ま と め

触媒反応機構の新しい解析手段として、ホルムアルデヒドを対象としたレーザ誘起蛍光法を提案し、本手法をメタノール触媒酸化反応に適用し、そのときに生

成されるホルムアルデヒドの二次元分布を観察することに成功した。得られた結果は次のとおりである。

(1) 白金プレートの表面反応により生成されたホルムアルデヒドの空間分布を、とらえることに成功した。また、ホルムアルデヒド蛍光分布の非定常的变化もとらえ、本計測手法が十分な時間および空間分布分解能を有するホルムアルデヒドの計測法として、有効であることを示した。

(2) 触媒反応に影響を及ぼす各パラメータの影響を明らかにした。メタノール混合気の空気比が高いほど、生成されるホルムアルデヒドは増加していく。また、混合気流速が増加するにしたがって触媒表面上のホルムアルデヒド存在領域は狭くなっていく。一方、触媒温度については、ホルムアルデヒド生成が最大になる温度条件の存在することを示した。

(3) 触媒プレートへの加熱量をパラメータとして、混合気供給開始からの非定常変化を観察した結果、加熱量が大きいほど、すばやく蛍光が観察され始めるようになり、蛍光強度が定常となるまでの時間も短縮されることがわかった。

なお、本研究は宇宙開発事業団等が推進している「宇宙環境利用フロンティア共同研究」プロジェクトの一環として行ったものである。

文 献

- (1) Harris. J. N., ほか 2 名, *SAE Tech. Paper*, 881198 (1988).
- (2) 春田, 新メタノール技術, (1987), 82-90, サイエンスフォーラム(株).
- (3) 伊藤・藤田, 自動車技術会論文集, No. 36, (1987), 94-100.
- (4) Gentry. S. J., ほか 3 名, *J. Chem. Soc. Faraday*, I, **76** (1980), 2084-2095. *Appl. Catal.*, **27**(1986), 83-98.
- (5) McCabe. R. W., ほか 1 名,
- (6) Edwards. J., ほか 3 名, *J. Catal.*, **50**(1977), 24-34.
- (7) McCabe. R. W., ほか 3 名, *SAE Paper*. No. 900708 (1990), 1-14.
- (8) 藤田・伊藤・ほか 2 名, 機論, **59**-565, B(1993), 314-318.
- (9) Penner. S. S., ほか 2 名, *Proc. 20th. Symp. (Int.) Combust.*, (1984), 1149-1176.
- (10) Schefer. R. W., ほか 2 名, *Proc. 23th. Symp. (Int.) Combust.* (1990), 669-676.
- (11) 山岸・土屋, 第 29 回燃焼シンポジウム前刷集, (1991), 463-465.
- (12) Fujita, O., ほか 3 名, *Proc. 2nd JSME-KSME Thermal Eng. Conf.* 1(1992), 187-192.
- (13) 藤田・伊藤, 第 30 回燃焼シンポジウム前刷集, (1992), 346-348.
- (14) Erik. F., ほか 3 名, *J. Catal.*, **128**(1991), 92-98.
- (15) 山岸・土屋, 第 26 回燃焼シンポジウム前刷集, (1988), 19-21.
- (16) Gaydon. A. G., *The Spectroscopy of Flames*, 2nd. ed., (1974), 154-157, Chapman and Hall.
- (17) Brand. J. C. D., *J. Chem. Soc.*, (1956), 858-872.