

## ■原著論文/ORIGINAL PAPER ■

## メタン-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

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

太田 稔<sup>1</sup>・山下 博史<sup>1\*</sup>・趙 黛青<sup>2</sup>・松永 秀一<sup>3</sup>・山本 和弘<sup>1</sup>OHTA, Minoru<sup>1</sup>, YAMASHITA, Hiroshi<sup>1\*</sup>, ZHAO, Daiqing<sup>2</sup>, MATSUNAGA, Shuichi<sup>3</sup>, and YAMAMOTO, Kazuhiro<sup>1</sup><sup>1</sup> 名古屋大学大学院 工学研究科 〒464-8603 名古屋市千種区不老町  
Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan<sup>2</sup> 中国科学院 広州エネルギー研究所 〒510640 中国広州市天河区能源路1号  
China Academy of Sciences, No. 1, Nengyuan Rd, Wushan, Tianhe District, Guangzhou, 510640, China<sup>3</sup> 日本製鋼所 室蘭研究所 〒051-8505 室蘭市茶津町4番地  
Japan Steel Works, Ltd., 4 Chatsu-machi, Muroran, Hokkaido 051-8505, Japan

2005年2月17日受付; 2005年4月14日受理 / Received 17 February, 2005; Accepted 14 April, 2005

**Abstract :** A high emphasis is placed on disposal of waste gas from various plants because of rise of environmental consciousness. A catalytic combustion deodorizer that has an advantage of low running cost is getting a lot of attention. Honeycomb is commonly used for catalytic combustion deodorizer. But, the measurement of temperature and concentration in the honeycomb is very difficult, because honeycomb is assembled with a lot of millimeter-sized channels. So, it is necessary to investigate the physical quantity by the numerical simulation and to understand the phenomenon in the honeycomb. This paper describes the results obtained by the numerical simulation for catalytic combustion of CH<sub>4</sub>/air mixtures on palladium catalyst in honeycomb used in deodorizer. The numerical model has the elementary reaction kinetics considering nine surface chemical species. The details of catalytic combustion in a channel, such as temperature and mole fraction in the gas phase, surface temperature, heat release rate and coverage at the catalyst, are obtained. Especially, the effects of inlet conditions such as inlet velocity, inlet temperature and fuel equivalence ratio on characteristics of catalytic combustion are examined, and the catalytic reaction mechanisms are made clear.

**Key Words :** Catalytic combustion, Methane, Palladium, Elementary reaction kinetics, Deodorizer

## 1. 緒言

近年の環境意識の高まりの中、白金やパラジウム等の固体触媒上で炎を出さずに燃料を燃焼させる方法である触媒燃焼が注目されている。触媒燃焼は、非常に希薄な予混合気を用いて、低温で燃焼させることが可能という長所をもつ。

触媒燃焼が用いられている機器の一つに脱臭装置が挙げられる。臭気の加熱方法によって脱臭装置は区別され、臭気を直接燃焼させる直接燃焼式脱臭装置、熱回収効率を高めた蓄熱燃焼式脱臭装置、触媒燃焼を用いた触媒燃焼式脱臭装置などがある。直接燃焼式の燃焼温度が750°C程度であるのに対して、触媒燃焼式は燃焼温度が300~400°C程

度であり、燃料費を節減できる[1,2]。また、触媒燃焼式は低温で処理できることから、NO<sub>x</sub>の発生が非常に少ないという利点を持つ。

触媒燃焼式脱臭装置には、一般的にハニカム触媒が用いられるが、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や各化学種濃度の分布を詳細に測定することは非常に困難である。それゆえ、数値シミュレーションにより測定困難な物理量を調べ、ハニカム内の現象を詳細に理解することが必要である。本研究では、パラジウム触媒を担持させた平行平板流路におけるCH<sub>4</sub>-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[3,4,5]。なお、ハニカムを平行平板流路でモデル化した理由は、6角柱や角柱でモデル化すると3次元形状になり非常に多くの格子数を有する計算が必要となり、また円柱でモデル化すると取り扱いの面倒な円柱座標

\* Corresponding author. E-mail: yamashita@mech.nagoya-u.ac.jp

系による計算が必要となるのに対し、少ない格子数で精度よく計算ができる2次元直角座標系を採用することができるためである。特に、今回は固相と気相の両方に素反応機構を適用して、表面反応を含む触媒燃焼のメカニズムを解明することを第一の目的としたが、このメカニズムは実際のハニカムによる計算でもまったく同じものが得られると考える。また、この平行平板流路による計算で得られた燃焼特性に関する結果も、定性的にはハニカムによる計算と同じであると考えられる。

## 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について説明し、固相における支配方程式の定式化について示す[6,7]。

#### 2.1.1. 固体表面における触媒サイトと固相化学種の物性値 (a) 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で覆われ、その一つの触媒サイトの占める平均的な面積を  $A$  とする。この逆数  $1/A$  は単位表面積当たりのサイトの数を表す。ここでは、固相化学種として  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  および  $\text{O}$  の9種を考慮する。これらの固相化学種  $i$  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  $\theta_i$  と呼ぶ。 $\theta_i$  は無次元で0から1の値をとる。あるサイトがいずれかの表面化学種で占有されている確率  $\theta_{\text{all}}$  は次式で表される。

$$\theta_{\text{all}} = \theta_{\text{H}} + \theta_{\text{O}} + \theta_{\text{OH}} + \theta_{\text{H}_2\text{O}} + \theta_{\text{CO}} + \theta_{\text{CH}_3} + \theta_{\text{CH}_2} + \theta_{\text{CH}} + \theta_{\text{C}} \quad (1)$$

したがって、あるサイトがいずれの化学種にも占有されおらず空いている確率、すなわち触媒表面が活性となっている確率  $\theta_{\text{Pd(s)}}$  は次式で表される。

$$\theta_{\text{Pd(s)}} = 1 - \theta_{\text{all}} \quad (2)$$

#### (b) 固相化学種の物性値

同じ化学種でも、固相に吸着されている場合には、その物性値は気相中における値とは異なる。たとえば、固相化学種のエンタルピーは、気相の場合と同様に次式で表されるが、その係数は気相とは異なる値が与えられている[8]。

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

#### 2.1.2. 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  $A(i)$ , 表面反応  $R(l)$ , 脱離  $D(i)$  という過程により反応が起こることが知られている[7]。これらの過程とその反応速

Table 1. Sticking coefficients <Pd>

$i$	Reaction	$i'(s)$	$S_i^0$	$n$
$\text{H}_2$	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}(s)$	$\text{H}(s)$	0.7	1
$\text{H}$	$\text{H} \rightarrow \text{H}(s)$	$\text{H}(s)$	1.0	1
$\text{O}_2$	$\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}(s)$	$\text{O}(s)$	0.4	2
$\text{O}$	$\text{O} \rightarrow \text{O}(s)$	$\text{O}(s)$	1.0	1
$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}(s)$	$\text{H}_2\text{O}(s)$	0.75	1
$\text{CH}_4$	$\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3(s) + \text{H}(s)$	$\text{CH}_3(s), \text{H}(s)$	0.19	1
$\text{CO}$	$\text{CO} \rightarrow \text{CO}(s)$	$\text{CO}(s)$	0.84	1
$\text{OH}$	$\text{OH} \rightarrow \text{OH}(s)$	$\text{OH}(s)$	1.0	1

度について以下に述べる。

#### (a) 吸着 (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または複数種類の化学種となるものとする。このとき、サイト1個当たりにおける気相中の各化学種  $i$  の吸着速度 (単位時間に吸着される気相化学種の個数)  $W_i^a$  は次式のように表される。

$$W_i^a = K_i^a S_i \quad (4)$$

ここで、 $K_i^a$  [1/s] は化学種  $i$  が単位時間にサイト1個当たりには衝突する衝突数であり、 $S_i$  は衝突した後に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により次式で与えられる。

$$K_i^a = \frac{p_i}{\sqrt{2\pi m_i RT}} \cdot N_A \cdot A \quad (5)$$

ここで、 $p_i$  および  $m_i$  は化学種  $i$  の分圧および分子量、 $R$  は一般気体定数、 $N_A$  はアボガドロ数である。一方、吸着確率  $S_i$  は  $1 - \theta_{\text{all}}$  の関数として次式のように表される。

$$S_i = S_i^0 (1 - \theta_{\text{all}})^n \quad (6)$$

吸着反応に関する化学反応式および種々の定数を Table 1 に示す[6]。

#### (b) 脱離 (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または複数種類の化学種  $i'(s)$  は、表面から脱離し、気相中で“単独”の化学種  $i$  となるものとする。このとき、サイト1個当たりの気相中への各化学種  $i$  の脱離速度 (単位時間に脱離する気相化学種の個数)  $W_i^d$  は次式のように表される。

$$W_i^d = K_i^d \theta_{i'(s)}^{\alpha_{i'(s)}} \quad (i \neq \text{CO}_2) \quad (7)$$

ここで、添字の  $i'(s)$  は各脱離反応の反応物としての固相化学種、 $\alpha_{i'(s)}$  はその次数を示す。なお、 $i = \text{CO}_2$  のときは例外的に反応物が2種あり、次式で表される。

Table 2. Desorption constants <Pd>

$i'(s)$	Reaction	$i$	$A_i(1/s)$	$E_i'$ (kJ/mol)	$\alpha_{i'(s)}$
H(s)	2H(s) → H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	4.8E+21	84.0	2
O(s)	2O(s) → O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	7.1E+21	230.0	2
H <sub>2</sub> O(s)	H <sub>2</sub> O(s) → H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	1.3E+13	44.0	1
CO(s)	CO(s) → CO	CO	1.3E+13	133.9	1
OH(s)	OH(s) → OH	OH	1.3E+13	213.0	1
CO(s), O(s)	CO(s)+O(s) → CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	6.5E+13	104.6	1,1

$$W_{CO_2}^d = K_{CO_2}^d \theta_{CO(s)}^{\alpha_{CO(s)}} \theta_{O(s)}^{\alpha_{O(s)}} \quad (8)$$

ここで,  $K_i^d$  [1/s] は化学種  $i$  が単位時間にサイト 1 個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.

$$K_i^d = A_i \exp\left(-\frac{E_i^d}{RT_s}\right) \quad (9)$$

脱離反応に関する化学反応式および種々の定数を Table 2 に示す[6]. なお, H(s), O(s) は原子状態で脱離することはなく分子として脱離する. また, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, CH および C は直接表面から脱離することはない.

(c) 表面反応 (Surface reaction)

固体表面における表面反応は, Langmuir-Hinshelwood 機構に基づく素反応機構で表されるものとする. したがって, 化学反応は表面に吸着されている化学種同士でのみ生じる. 1 番目の反応のサイト 1 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)  $W_i^r$  は次式のように表される.

$$W_i^r = K_i^r \theta_{i(s)} \theta_{j(s)} \quad (10)$$

ここで,  $K_i^r$  [1/s] は反応速度定数であり, 次式で表される.

$$K_i^r = A_i \exp\left(-\frac{E_i^r}{RT_s}\right) \quad (11)$$

また,  $\theta_{i(s)}$  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. ただし, 反応物には活性になっている触媒表面も Pd(s) として考える. 表面反応に関する化学反応式および種々の定数を Table 3 に示す[6]. なお,  $A_i$  はサイト面積に依存した値となることが知られている.

Table 3. Elementary surface reactions <Pd>

$l$	Reaction	$A_l(1/s)$	$E_l$ (kJ/mol)
1	O(s)+H(s) → OH(s)+Pd(s)	6.5E+21	11.5
3	H(s)+OH(s) → H <sub>2</sub> O(s)+Pd(s)	6.5E+21	17.4
5	OH(s)+OH(s) → H <sub>2</sub> O(s)+O(s)	6.5E+21	48.2
7	CH <sub>3</sub> (s)+Pd(s) → CH <sub>2</sub> (s)+H(s)	6.5E+21	20.0
8	CH <sub>2</sub> (s)+Pd(s) → CH(s)+H(s)	6.5E+21	20.0
9	CH(s)+Pd(s) → C(s)+H(s)	6.5E+21	20.0
10	C(s)+O(s) → CO(s)+Pd(s)	6.5E+21	62.8

2.1.3. 固体表面における固相化学種の被覆率および固体の熱エネルギーの時間変化

(a) 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・表面反応・脱離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.

$$\begin{aligned} \frac{d\theta_H}{dt} &= sW_{H_2}^a + W_H^a + W_{CH_4}^a - W_3^r - W_1^r + W_7^r + W_8^r + W_9^r - 2W_{H_2}^d \\ \frac{d\theta_O}{dt} &= 2W_{O_2}^a + W_O^a - W_1^r - W_{10}^r + W_5^r - 2W_{O_2}^d - W_{CO_2}^d \\ \frac{d\theta_{OH}}{dt} &= W_{OH}^a - W_{OH}^d + W_1^r - W_3^r - 2W_5^r \\ \frac{d\theta_{H_2O}}{dt} &= W_{H_2O}^a - W_{H_2O}^d + W_3^r + W_5^r \\ \frac{d\theta_{CO}}{dt} &= W_{CO}^a - W_{CO}^d - W_{CO_2}^d + W_{10}^r \\ \frac{d\theta_{CH_3}}{dt} &= W_{CH_4}^a - W_7^r \\ \frac{d\theta_{CH_2}}{dt} &= W_7^r - W_8^r \\ \frac{d\theta_{CH}}{dt} &= W_8^r - W_9^r \\ \frac{d\theta_C}{dt} &= W_9^r - W_{10}^r \end{aligned} \quad (12)$$

(b) 固体の熱エネルギーに対する支配方程式

固体における熱エネルギーに対する支配方程式は, 固体の熱容量はほとんど母材のそれによって決まるので, 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.

固相の幾何学的形状は薄い平板とし, その表面に沿う方向に一様で, 表面に垂直方向の厚さだけで表されるものとする. また, この厚さは非常に小さく, 温度場は厚さ方向には一様と見なせると考える. このとき, 固相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.

$$\rho_s c_s \delta_s \frac{dT_s}{dt} = Q_{sr} + Q_{conv} \quad (13)$$

$$Q_{sr} = -\sum_{i=1}^g w_{i,s} h_i - \sum_{i=1}^s \frac{d\theta_i}{dt} \cdot B_i \cdot h_{i,s} \quad (14)$$

$$Q_{conv} = -\lambda_g \left( \frac{\partial T_g}{\partial y} \right)_s \quad (15)$$

ここで,  $\rho_s, c_s, \delta_s$  は固相全体の密度, 比熱, 固相の厚さである. なお, これらは固相の熱容量としてこの積の形でしか現れない. 本解析では定常状態のみを検討する.  $w_{i,s}$  は表面近傍での吸着および脱離による気相中の化学種  $i$  の質量生成速度,  $h_i, h_{i,s}$  は気相および固相化学種のエンタルピー,  $\lambda_g$  は気相の熱伝導率である.  $B_i$  および  $w_{i,s}$  に関して

は、2.1.4 項において詳しく説明する。\$Q\_{sr}\$ および \$Q\_{conv}\$ は触媒反応による発熱速度および気相からの対流熱伝達による熱供給速度である。両者は定常状態ではつり合っており大きさは等しくなる。触媒反応による発熱速度における第1項は気相化学種の吸着・脱離による生成・消滅に基づく寄与、第2項は固相化学種の被覆率の変化による生成・消滅に基づく寄与を表す。

#### 2.1.4. 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あたりの化学種の質量

触媒反応における反応速度を、「触媒表面のサイト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」に変換するには、その化学種が仮に全サイトを占有したときの単位表面積当たりの化学種 \$i\$ の質量 \$B\_i\$ [kg/m<sup>2</sup>] を用いる必要がある。この量は以下のように表される。

$$B_i \equiv \frac{m_i}{AN_A} \quad (16)$$

ここで、\$m\_i\$ および \$N\_A\$ は、各化学種の分子量およびアボガドロ数である。なお、化学種1個の質量は

$$\frac{m_i}{N_A} \quad (17)$$

で与えられる。特に、水素と酸素については次式が成立する。

$$2B_H = B_{H_2}, \quad 2B_O = B_{O_2} \quad (18)$$

##### (b) 吸着および脱離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/(m<sup>2</sup>·s)] は、前項の \$B\_i\$ を用いて、単位表面積当たりの吸着および脱離の反応速度によって以下のように表すことができる。

$$\begin{aligned} w_{H_2,s} &= (W_{H_2}^d - W_{H_2}^a) \cdot B_{H_2} \\ w_{H,s} &= -W_H^a B_H \\ w_{O_2,s} &= (W_{O_2}^d - W_{O_2}^a) \cdot B_{O_2} \\ w_{O,s} &= -W_O^a B_O \\ w_{H_2O,s} &= (W_{H_2O}^d - W_{H_2O}^a) \cdot B_{H_2O} \\ w_{CH_4,s} &= -W_{CH_4}^a B_{CH_4} \\ w_{CO,s} &= (W_{CO}^d - W_{CO}^a) \cdot B_{CO} \\ w_{OH,s} &= (W_{OH}^d - W_{OH}^a) \cdot B_{OH} \\ w_{CO_2,s} &= W_{CO_2}^d B_{CO_2} \end{aligned} \quad (19)$$

##### (c) 固体表面と固体表面近傍の気相の間の界面条件

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ようになる。

$$\begin{aligned} w_{i,s} &= -\rho D_i \left( \frac{\partial Y_i}{\partial y} \right)_s \\ i &= H_2, H, O_2, O, H_2O, CH_4, CO, OH, CO_2 \end{aligned} \quad (20)$$

ここで、触媒反応による壁面からの噴出し速度は、拡散による物質移動に比べて十分小さいので、無視した。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。

$$\left( \frac{\partial Y_i}{\partial y} \right)_s = 0 \quad (21)$$

固体表面での温度に対する界面条件は以下ようになる。

$$T_g = T_s \quad (22)$$

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。

$$v_x = 0, \quad v_y = 0 \quad (23)$$

#### 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。基礎方程式はいわゆる反応性流体力学における連続方程式、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、二次元流れ場では以下のように表される。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_x)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v_y)}{\partial y} = 0 \quad (24)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho v_x)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_x^2)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v_x v_y)}{\partial y} \\ = -\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left( \mu \frac{\partial v_x}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \mu \frac{\partial v_x}{\partial y} \right) \end{aligned} \quad (25)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho v_y)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_y^2)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho v_x v_y)}{\partial x} \\ = -\frac{\partial p}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial x} \left( \mu \frac{\partial v_y}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \mu \frac{\partial v_y}{\partial y} \right) \end{aligned} \quad (26)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho Y_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_x Y_i)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v_y Y_i)}{\partial y} \\ = \frac{\partial}{\partial x} \left( \rho D_i \frac{\partial Y_i}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \rho D_i \frac{\partial Y_i}{\partial y} \right) + w_i \end{aligned} \quad (27)$$

$$\begin{aligned} c_p \left[ \frac{\partial(\rho T)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_x T)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v_y T)}{\partial y} \right] \\ = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) - \sum_{i=1}^{N_s} h_i w_i \end{aligned} \quad (28)$$

$$p = \rho RT \sum_{i=1}^{N_g} \frac{Y_i}{m_i} \quad (29)$$

2.3. 解析モデル

解析モデルの概略を Fig. 1 に示す. ハニカムは幅 2 mm, 長さ 8 mm の二次元平行平板流路でモデル化し, 壁面にパラジウム触媒を担持し, メタン-空気予混合気を流入させた. 支配方程式の離散化には有限体積法を用いた, また, 速度と圧力の連成には Patankar の SIMPLE 法を使用した. 対流項には 1 次風上差分法を用い, 時間展開法として Euler の完全陰解法を用いた. 時間刻みは  $10^{-6}$  s とし, 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.

解析の初期状態としては, 流路内は流入境界条件における組成・温度を有する一様流が流れているものとし, 触媒表面はすべて O(s) で占有されているとした. この初期状態から非定常計算を行い, 十分時間が経過した後の定常状態を求めた.

気相の化学反応機構には, Smooke のメタン空気スケレタル素反応機構を用い, 気相の輸送係数には Smooke の Simplified Transport Model を用いた[9].

3. 結果および考察

本数値解析で得られた結果のうち, 特に, 3.2 節の図 5, 3.3 節の図 7, 3.4 節の図 11(d) において示された触媒の燃焼特性に与える流入速度, 流入温度および当量比の影響については, 実験において定性的には一致する傾向が示されている[1,10].

3.1. 触媒反応メカニズム

最初に, 本研究で用いた触媒反応機構について検討した. Fig.2 に触媒反応機構に対する反応経路図を示す. 当量比  $\phi$  を 0.044, 流入温度  $T_{in}$  を 573 K, 流入速度  $U_{in}$  を 3.5 m/s としたときの,  $x = 1$  mm での各素反応の反応速度の大きさを矢印の太さで表した. 触媒反応は反応物である CH<sub>4</sub> と O<sub>2</sub> から主な生成物である CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O へと進む. CO<sub>2</sub> は CH<sub>4</sub> の吸着と解離によって生成された C(s) が触媒表面において酸化され, 生成される. 一方, H<sub>2</sub>O は H(s) と OH(s) が反応する表面反応 R(3) と, 二つの OH(s) が反応する表面反応 R(5) によって生成される. ここで, H(s) は CH<sub>4</sub> の吸着と解離によって生成され, OH(s) は, H(s) が触媒表面において酸化されて生成される.

初期に, 触媒表面上に存在する O(s) が脱離し, その空いたサイトに他の化学種が吸着することにより表面反応が生じ, 一連の反応が開始する. しかしながら, O(s) の吸着反応と脱離反応の速度をみると吸着反応の方が大きい. したがって, O(s) の脱離反応は反応開始時には非常に重要であるが, 定常状態においてはそれほど重要ではないと考えられる. 燃料と酸化剤である CH<sub>4</sub> と O<sub>2</sub> の吸着反応, および

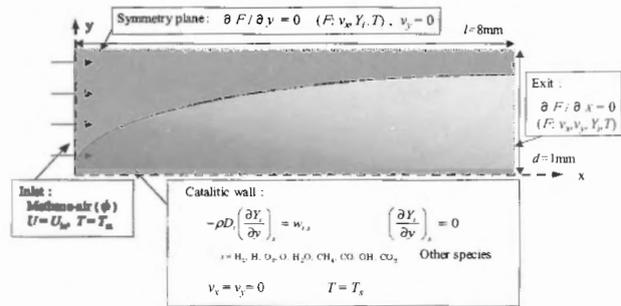


Fig. 1. Schematic of analytical model

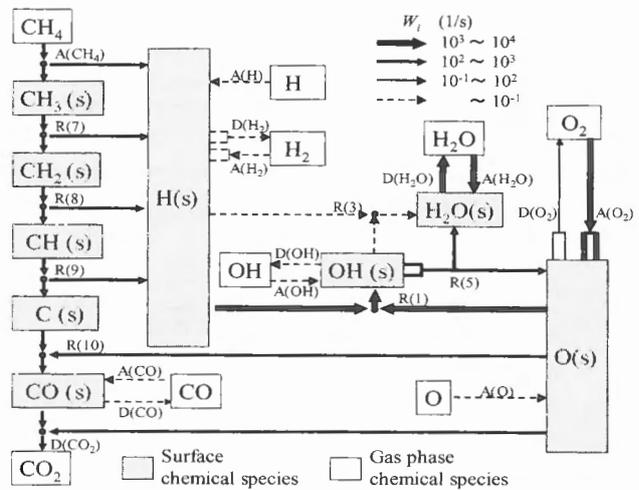


Fig. 2. Reaction route ( $\phi = 0.044, U_{in} = 3.5\text{m/s}, T_{in} = 573\text{K}, x = 1.0\text{mm}$ )

最終生成物である H<sub>2</sub>O と CO<sub>2</sub> の脱離反応や, その周辺の素反応の反応速度は大きい値を示しており, 中間生成物である CO, OH, O, H などの吸着反応や脱離反応の反応速度は非常に小さな値を示している. これは, CO(s) や OH(s) の脱離反応の活性化エネルギーが表面反応のそれよりも大きいためである.

Fig. 3 に, Fig. 2 の反応経路図で重要である素反応の反応速度の  $x$  方向分布を示す. CH<sub>4</sub> の吸着から CO<sub>2</sub> の脱離に関係する素反応である A(CH<sub>4</sub>), R(7) ~ R(10), D(CO<sub>2</sub>) の反応速度は全て同じ値を示している. これは, 式 (12) から分かるように, 各反応速度は表面化学種の被覆率の時間変化を支配しており, 定常状態においては各表面化学種の前後の反応速度がつりあっているためである. また, これらの反応速度は, Fig. 3 に示された他の主な素反応の反応速度より小さく, これらの一連の反応の開始反応である吸着反応 A(CH<sub>4</sub>) が律速過程であると考えられる. このことを確かめるため, 吸着反応 A(CH<sub>4</sub>) の吸着確率  $S_{CH_4}$  を 0.19 から 0.18 とした場合と, 各表面反応の頻度因子を  $6.5E + 21$  から  $6.5E + 20$  とした場合を比較し検討した. その結果, 表面反応の頻度因子を変化させても, 全体の反応に影響を及

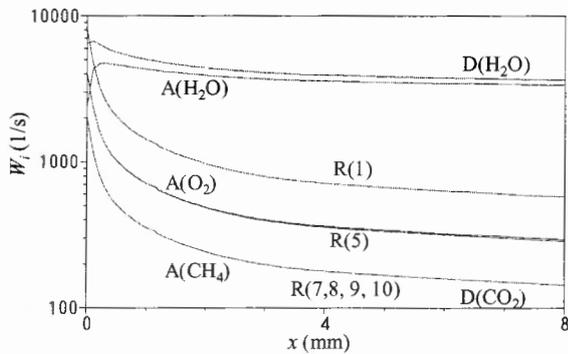


Fig. 3. Reaction rate at catalyst ( $\phi = 0.044, U_{in} = 3.5\text{m/s}, T_{in} = 573\text{K}$ )

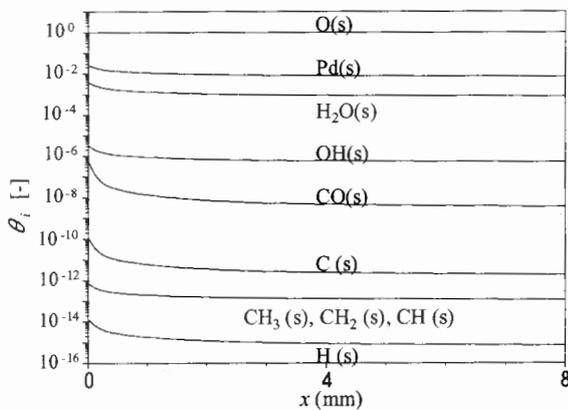


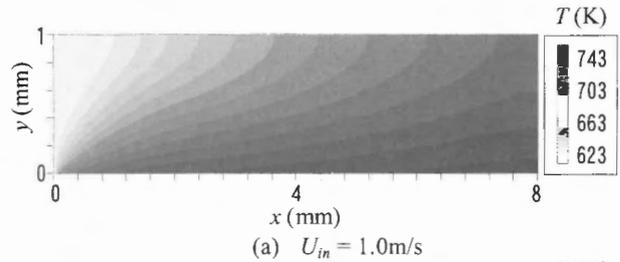
Fig. 4. Coverage at catalyst ( $\phi = 0.044, U_{in} = 3.5\text{m/s}, T_{in} = 573\text{K}$ )

ばさなかったのに対して、吸着反応の吸着確率を変化させると全体の反応に影響を及ぼした。このことから、吸着反応 A(CH<sub>4</sub>) が律速過程であると考えられる。

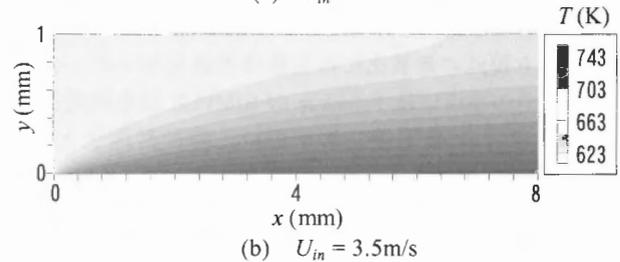
H<sub>2</sub>O は R(3) と R(5) によって生成されており、この二つの反応を比較すると、R(5) のほうが R(3) より反応速度が大きい。Fig. 4 に各表面化学種の被覆率の x 方向分布を示すが、R(3) に関わる H(s) の被覆率が他の表面化学種に比べ低いことがわかる。表面反応の反応速度は被覆率に依存するため、H(s) の被覆率に依存した R(3) の反応速度が小さく、より反応速度の大きい R(5) によって H<sub>2</sub>O が生成されると考えられる。

### 3.2. 触媒の燃焼特性に与える流入速度の影響

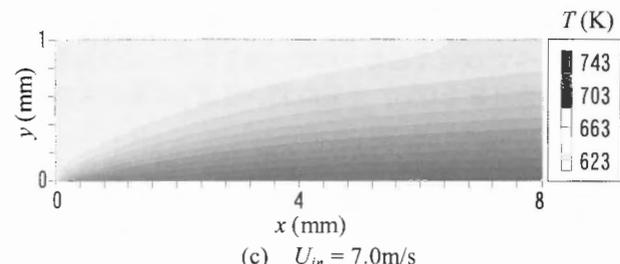
次に、流入速度  $U_{in}$  を 1.0 m/s, 3.5 m/s, 7.0 m/s と変化させ、触媒の燃焼特性に与える流入速度の影響について検討した。当量比  $\phi$  を 0.044, 流入温度  $T_{in}$  を 623 K としたときの気相中の温度分布および触媒壁温度の x 方向分布を Fig. 5 に、触媒表面上における触媒反応による発熱速度の x 方向分布を Fig. 6 に示す。これらの図より、触媒反応は流路入口側で最も激しいこと、流入速度が大きいほど、温度の上昇は小さく、触媒反応による発熱が大きいことがわかる。流入速度が大きいと、燃料が流路後方まで対流によって輸



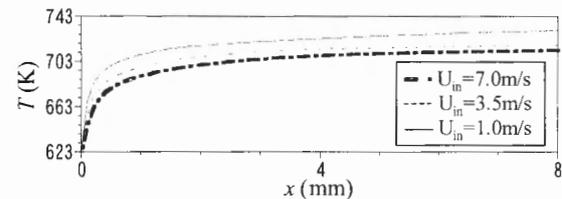
(a)  $U_{in} = 1.0\text{m/s}$



(b)  $U_{in} = 3.5\text{m/s}$



(c)  $U_{in} = 7.0\text{m/s}$



(d) Temperature at catalyst

Fig. 5. Temperature in gas phase and at catalyst ( $\phi = 0.044, T_{in} = 623\text{K}$ )

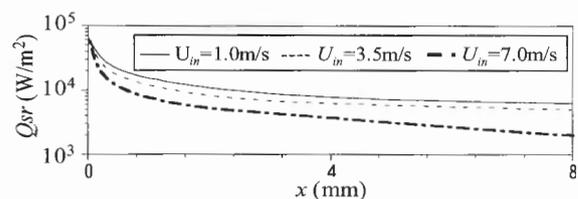


Fig. 6. Heat release rate at catalyst surface ( $\phi = 0.044, T_{in} = 623\text{K}$ )

送され、結果的に多くの燃料が触媒に吸着するため、触媒反応による発熱が大きくなると考えられる。また、温度の上昇幅が小さくなるのは、流入速度が大きいと表面反応による発熱と対流によって奪われる熱量がバランスされる温度が低くなるためと考えられる。

流路内の温度分布に与える流入速度の影響には、いわゆる境界層流れにおける相似性が存在すると考えられる。したがって、流入速度が小さい条件において流路上流側で起こる現象が、流入速度が大きい条件において流路下流側で実現されている。

3.3. 触媒の燃焼特性に与える流入温度の影響

次に, 流入温度  $T_{in}$  を 400 K から 800 K まで変化させ, 触媒の燃焼特性に与える流入温度の影響について検討した. 当量比  $\phi$  を 0.044, 流入速度  $U_{in}$  を 3.5 m/s としたときの触媒壁温度  $T_s$  と流入温度  $T_{in}$  の差を Fig. 7 に示す. また, 流路内の最高温度  $T_{max}$  と流入温度  $T_{in}$  の差を昇温温度  $\Delta T_{up}$  と定義し, 昇温温度と流入温度の関係を Fig. 8 に示す. さらに, 平衡計算によって求めた各条件の断熱火炎温度  $T_{eq}$  と初期温度としての  $T_{in}$  の差も Fig. 8 に示した. 昇温温度は流入温度 433 K ~ 623 K までは緩やかに小さくなり, 流入温度が 623 K を超えると大きくなった. 流入温度が 623 K 以上の条件において昇温温度が大きくなるのは, 反応速度が急激に大きくなり, より多くの燃料が反応しているためと考えられる. このことは, Fig. 9 に示した  $T_{in} = 573$  K, 673 K における  $\theta_{Pd(s)}$  の  $x$  方向分布からもわかる.  $T_{in} = 673$  K の方が  $\theta_{Pd(s)}$  が大きく, 燃料が多く吸着し, 反応が

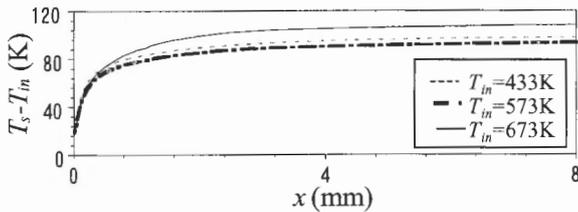


Fig. 7. Temperature at catalyst ( $\phi = 0.044, U_{in} = 3.5$  m/s)

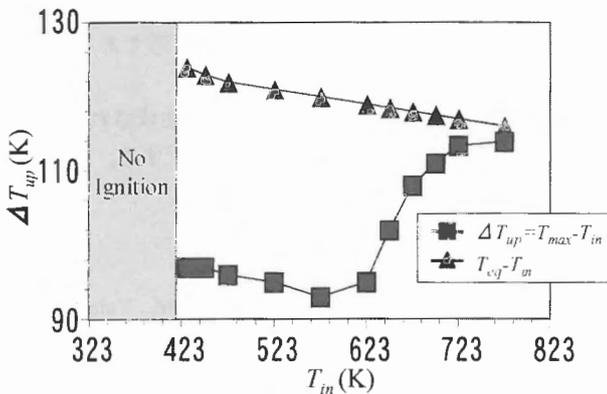


Fig. 8. Temperature increment

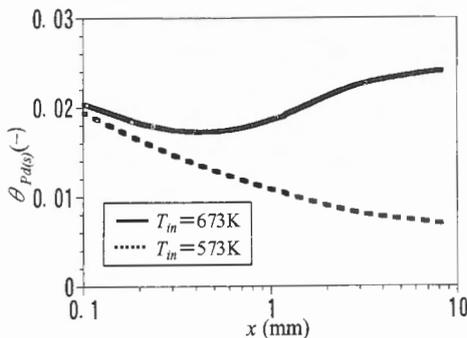


Fig. 9. Pd(s) at catalyst ( $\phi = 0.044, U_{in} = 3.5$  m/s)

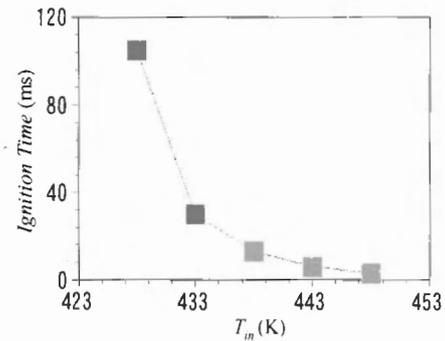


Fig. 10. Ignition delay time ( $\phi = 0.044, U_{in} = 3.5$  m/s)

はやく進むことになる. 流入温度が大きい方が  $\theta_{Pd(s)}$  が大きいのは, 流入温度が大きいと, 触媒壁温度も大きくなり, 脱離反応の反応速度が大きくなるためと考えられる. 流入温度が 623 K 以下の条件において流入温度を大きくすると, 昇温温度が緩やかに小さくなる. これは, 断熱火炎温度が小さくなる傾向と一致している. また, 断熱火炎温度と流入温度の差と, 昇温温度を比較すると, 流入温度が大きいほどその差は小さくなっている. これは流入温度を大きくすると, 反応が流路上流で完結しやすいことを示している.

初期状態から着火するまでの誘導時間と流入温度の関係を Fig. 10 に示す. 流入温度が 428 K 以下の条件においては, 誘導時間が非常に長くなり, 本計算時間内 ( $t = 200$  ms) では着火しなかった. これは, 触媒表面上の  $O(s)$  が脱離しないためであると考えられる.  $O(s)$  の脱離反応速度は温度が低くなるほど遅くなり, 流入温度 428 K 以下の条件においては脱離反応が起こらず着火しなかったと考えられる.

3.4. 触媒の燃焼特性に与える当量比の影響

最後に, 当量比  $\phi$  を 0.022, 0.044, 0.066 と変化させ, 触媒の燃焼特性に与える当量比の影響について検討した. 流入温度  $T_{in}$  を 573 K, 流入速度  $U_{in}$  を 3.5 m/s としたときの, 気相中の温度分布および触媒壁温度の  $x$  方向分布を Fig. 11 に示す. さらに触媒表面上における発熱速度の  $x$  方向分布を Fig. 12 に, 吸着反応  $A(CH_4)$  および表面反応  $R(1)$  の反応速度の  $x$  方向分布を Fig. 13 に示す. これらの図より, 当量比が大きいほど, 温度の上昇が大きく, 触媒反応による発熱が大きいことがわかる. さらに吸着反応  $A(CH_4)$  の反応速度も大きくなり, 表面反応  $R(1)$  などの各素反応の反応速度も大きくなる. これは, 当量比が大きくなると, 気相中のメタンの濃度が大きく, 表面近傍での分圧が高くなり, 吸着反応が活発化し, その結果, 表面化学種間の表面反応速度も大きくなるためと考えられる. これに伴い, 触媒反応による発熱速度も大きくなる. この発熱速度は本研究のような不均一触媒反応では主に吸着過程で生じる. また, Fig. 11 において, 定常状態における触媒壁温度は当量比が大きいほど高いが, これは触媒反応による発熱と対流熱伝達による放熱のバランスする温度が高くなるためである.

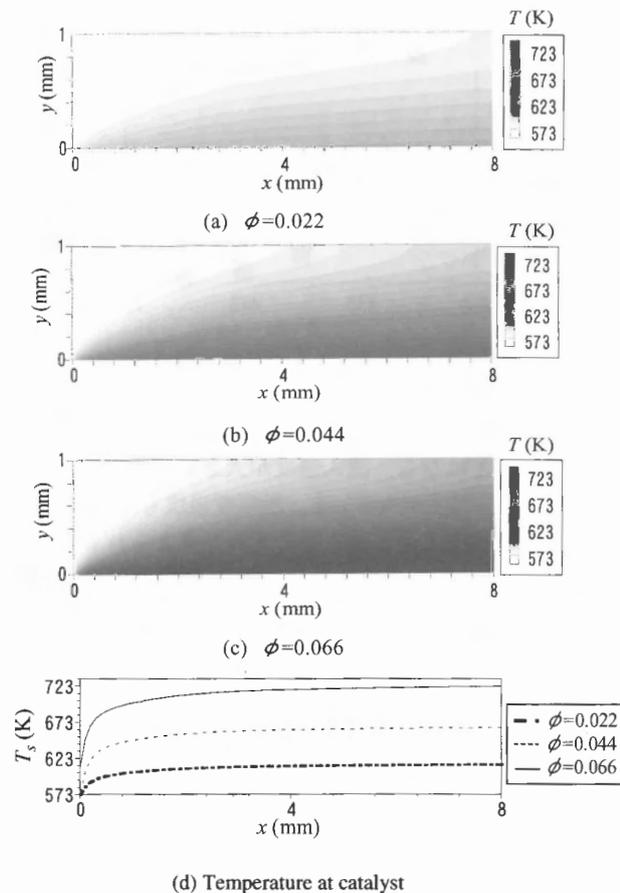


Fig. 11. Temperature in gas phase and at catalyst ( $U_{in} = 3.5$  m/s,  $T_{in} = 573$  K)

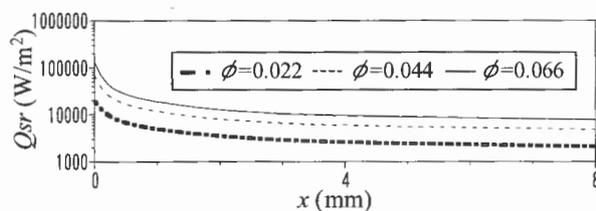


Fig. 12. Heat release rate at catalyst ( $U_{in} = 3.5$  m/s,  $T_{in} = 573$  K)

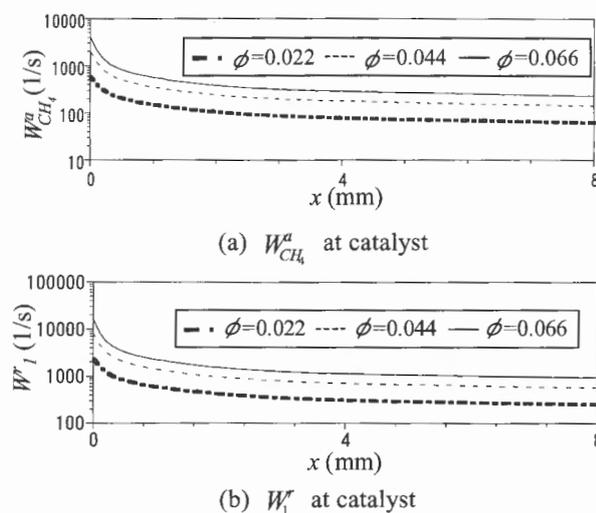


Fig. 13. Reaction rate at catalyst ( $U_{in} = 3.5$  m/s,  $T_{in} = 573$  K)

## 結論

パラジウム触媒を担持させた平行平板流路におけるメタン-空気予混合気の触媒燃焼について、詳細素反応機構を用いて数値計算を行った。

その結果、触媒の燃焼特性に与える流入条件の影響について、以下のような知見を得た。

- (1) 触媒燃焼は流路入口で最も激しい。また、流入温度が高いほど、断熱火炎温度と流路内最高温度の差は小さくなる。
- (2) 流入速度が大きいほど、触媒燃焼は流路の広い範囲で起こる。流入速度が小さい条件において流路上流側で起こる現象が、流入速度が大きい条件において流路下流側で実現されている。
- (3) 当量比  $\phi$  を 0.022, 0.044, 0.066 と変化させると、触媒壁およびその付近の温度は 50 °C 程度づつ高くなり、各反応速度は大きくなり、触媒反応も活発になる。

また、本研究で用いた触媒反応機構について以下のような知見を得た。

- (4) 触媒表面上に存在する O(s) が脱離し、その空いたサイトに他の化学種が吸着することにより表面反応が生じ、一連の反応が開始する。流入温度 428 K 以下の条件においては、触媒表面に存在する O(s) が脱離しないため、反応は起こらない。
- (5) CH<sub>4</sub> の吸着から CO<sub>2</sub> の脱離に関する素反応である A(CH<sub>4</sub>), R(7) ~ R(10), D(CO<sub>2</sub>) の反応速度は全て同じであり、これらの一連の反応の開始反応である CH<sub>4</sub> の吸着反応が律速過程である。
- (6) H<sub>2</sub>O は触媒反応 R(3) と R(5) によって生成され、より反応速度の大きい R(5) が H<sub>2</sub>O 生成を支配する。

## References

1. Okoshi, A., Matsunaga, S., Aso, Y., Ohta, M., Yamashita, H., Catalytic Combustion Characteristics of Methane-air Mixture, Proc. 42 nd Symp. (Japanese) on Combust. (in Japanese): 309-310 (2004).
2. Arai, H., High Temperature Catalytic Combustion, Nensho Kenkyu, No. 96 (1994), 9-24.
3. Sata, K., Zhao, D., Nakamura, Y., Yamashita, H., Matsunaga, S., Effect of the Inflow Conditions on the Catalytic Combustion in a Channel of the Premixed Hydrogen, Proc. 40th Symp. (Japanese) on Combust. (in Japanese): 155-156 (2002).
4. Ohta, M., Yamashita, H., Zhao, D., Matsunaga, S., Effect of Inflow Conditions of Methane-air Mixture on Catalytic Combustion in a Channel, Proc. Thermal Engineering Conference '04 (in Japanese): 49-50 (2004).
5. Ohta, M., Yamashita, H., Zhao, D., Matsunaga, S.,

- Numerical Study on Catalytic Combustion of Methane-air Mixture in a Channel Using Detailed Chemical Kinetics, Proc. 42 nd Symp. (Japanese) on Combust. (in Japanese): 307-308 (2004).
6. Moallemi, F., Batley, G., Dupont, V., Foster, T.J., Pourkashanian, M. and Williams, A., *Catalysis Today*, 47 (1999), 235-244.
  7. Enomoto, H., Kato, H., Tsue, M., Kono, M., An Numerical Simulation of Effect of Surface Diffusion on Hydrogen-Oxygen Reaction Over Platinum Catalytic Surface, *JSME Trans. (in Japanese)*, Vol.64, No.621, Ser. B (1998), 1531-1537.
  8. Deutschmann, O., Schwiederer, R., et al., *Surface Reaction Mechanisms*,  
[http://reaflow.iwr.uni-heidelberg.de/~Olaf.Deutschmann/research/dmann\\_AG\\_surfmech.html](http://reaflow.iwr.uni-heidelberg.de/~Olaf.Deutschmann/research/dmann_AG_surfmech.html).
  9. Smooke, M.D., *Reduced Kinetic Mechanisms and Asymptotic Approximations for Methane-Air Flames*, (1991), 1-28, Springer-Verlag.
  10. Matsunaga, S., Okoshi, A., Aso, Y., Studies on Premixed Catalytic Combustion Technique for Deodorizer, *Journal of the Combustion Society of Japan (in Japanese)*, Vol.47, No.139 (2005), 64-71.