



Title	超希薄メタノール予混合気の触媒燃焼
Author(s)	伊藤, 献一; Ito, Kenichi; 藤田, 修 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 140, 73-81
Issue Date	1988-05-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42103
Type	departmental bulletin paper
File Information	140_73-82.pdf



超希薄メタノール予混合気の触媒燃焼

伊藤 献一 藤田 修 岩井 保憲
崔 炳喆 山根 清隆

(昭和62年12月26日受理)

Catalytic Combustion of Lean Methanol Mixture

Kenichi ITO, Osamu FUJITA, Yasunori IWAI,
Byung-Chul CHOI and Kiyotaka YAMANE

(Received December 26, 1987)

Abstract

Catalytic combustion of methanol-air mixture was investigated to develop a new type of clean room heater. The experimental research was carried out using a catalytic combustor with a monolith type catalyst loaded with noble metals. The experimental parameters were space velocity, air ratio, and inlet temperature of the catalyst. The axial and radial temperature distribution in the catalysts and the emissions of NO, NO₂, NO_x, CO, CH₃OH, and CH₂O were determined. The emission characteristics of a methanol fueled fan-heater was also examined to compare with that of the catalytic combustor.

The results showed that stable combustion was carried out in a catalytic combustor and excellent emission characteristics were obtained over a wide range of air ratios. NO_x was reduced to below 1/150 of that from a methanol fueled fan-heater and below 1/10 of the regulation value. The other pollutants were also reduced to a much smaller value than regulation or allowable limits. However, much unburned methanol was emitted during start-up time and the startability of the combustor is the point to be improved for practical use.

1. ま え が き

室内暖房装置として現在広く使用されているファンヒータは燃焼ガスを空気により希釈し、室内へ温風として直接放出する方式のものである。この暖房器は排気設備を必要としないことや室内壁近くに設置しても火災の危険性が少ないことなどから我国の住宅事情と呼応し、近年急速に普及し現在すでに家庭用室内暖房装置の33%を占めるまでに至っている¹⁾。

しかし、一方でこの暖房器は燃焼ガス中にNO_x, COなどの有害成分が含まれている場合でもそれが直接室内に放出されるため、室内環境汚染が深刻な問題点となる可能性がある。東京都消費者センターの行った調査²⁾では市販の石油ファンヒータの中には、NO_xによる室内汚染が大気環境基準を大幅に上回る可能性のあるものもあることが示されている。これらの問題点を解決する一つの手段としてメタノール予混合触媒燃焼器の使用が考えられる。メタノールはエネルギー資源の面から近年注目されているものであるが、同時にその燃焼排ガスの清浄性により環境保全の

面からも注目を浴びている燃料である。また、メタノールは貴金属による触媒反応性が高く、他の燃料に比べ低温で完全酸化することができる³⁾。このため未燃メタノール、COといった不完全燃焼成分を抑制しつつNOxの大幅な低減ができる可能性がある。

触媒燃焼そのものは、室内暖房器としての用途ばかりでなく、ガスタービン用燃焼器⁴⁾、ボイラ燃焼器⁵⁾など工業的利用の可能性もあり、これまで数多くの研究がなされている。これらの研究においては灯油、プロパンあるいはブタンといった従来からの炭化水素系の燃料を用いた研究がほとんどであり、メタノールを燃料とした触媒燃焼の系統的な研究はほとんど行われていない。このような状況から見ても、とくに室内暖房用の用途としてはメタノールの触媒燃焼について検討しておくことは重要な意義を持つものと考えられる。

本研究では貴金属触媒を用いて超希薄メタノール予混合気を触媒燃焼させ、その家庭用暖房装置としての実用化の可能性を検討した。このために、燃焼時の燃焼室内の温度分布、排ガス特性、始動特性などを観察し、さらにこれらの結果から燃焼状態の把握、室内環境汚染の予測を行った。この結果、本燃焼方式によれば始動特性にやや難点があるものの、定常燃焼時は極めて安定で良好な燃焼状態が得られ、未燃メタノール、ホルムアルデヒド、NOx、COはいずれも規制値あるいは許容値以下に抑制可能であり、室内暖房用燃焼器として有望であることがわかった。

2. 実験装置および実験方法

実験装置の概略を図1に示す。実験装置は空気と燃料の供給部、混合室、触媒燃焼室、ガスサンプリ

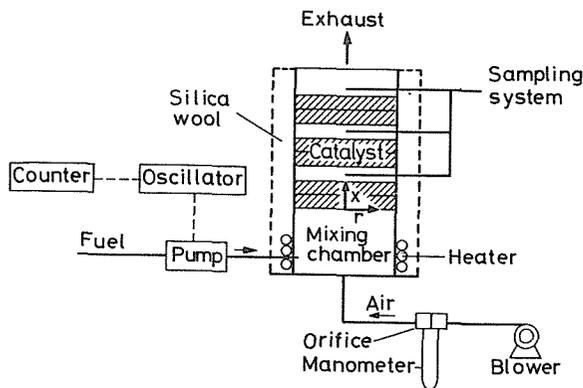


図1 実験装置概略

ンプリング系で構成されている。送風器から供給された空気はオリフィス流量計を通り、混合室に導かれる。一方、燃料(メタノール)は電磁ポンプにより供給され、その燃料流量はパルス発振器により調節され混合室へ送り込まれる。混合室はヒータにより加熱されており、メタノールはここで蒸発および空気との混合が行われる。触媒燃焼室は混合室の上部に設けられており、円筒形で周囲を断熱材で保温している。混合気は反応を伴いながら燃焼室の下部から上部へ流れ、そ

のまま室内に放出される。

触媒は白金を担持したT型とランタノイド系金属を担持したW型の2種類を使用した。触媒形状は直径90mm、厚さ10mmのモノリスタイプのものであり、セルは2mm角の正方形で開孔率は64%である。本研究では、これを2枚で1組とし10mm間隔で3段、合計6枚を燃焼室に装着した。

温度は燃焼室内の中心軸に沿う軸方向分布(x方向)と第1層触媒直後における半径方向分布(r方向)を測定した。測定位置はx方向については5~10mm間隔、r方向については10mm間隔とした。なお温度測定には $\phi 0.1$ mmのK型熱電対を用いた。排ガスのサンプリングは触媒中心軸上で、触媒入口より下流へ25mm、55mm、85mmの位置で、真空ポンプを用いて行った。吸引導管は水分の凝縮を防ぐため、リボンヒータによって約120°Cに加熱した。未燃メタノールの測定では、吸引ガスをインピンジャでバブリングさせ、吸収液に吸収させたのちこれをFID付きのガス

クロマトグラフで定量した。ホルムアルデヒドは、MBTH 水溶液に未燃メタノールと同様の装置および手順で排ガスを吸収させ、これを酸化試薬で酸化発色させたのち吸光光度計により濃度を定量した。窒素酸化物はザルツマン法を用い、未燃メタノールと同様に排ガスを吸収液に適当に発色するまで吸収させて、約 10 分間放置したのち分光光度計で測定した。ただし、NO は吸収液には直接吸収されないため、インピンジャの前に過マンガン酸カリ酸化液を置き、NO を NO₂ に酸化した後、全 NO₂ 量を測定し、単純に NO₂ のみを測定した結果との差として求めた。CO 濃度は採取したガスを定電位電解法により求めた。

また、比較のために本研究では、一般的に市販されているファンヒータ(半密閉式強制通気形燃焼器, SANDEN KS-101 GTR)をメタノールおよび灯油で運転しその排ガスについても測定を行った。

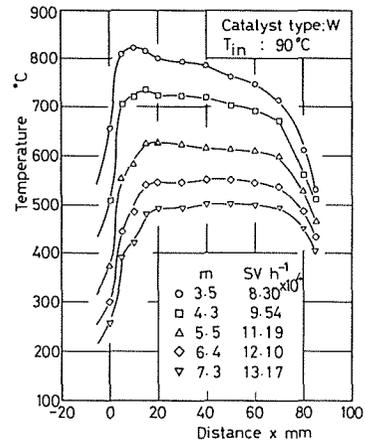
なお、本実験では供給熱量を触媒燃焼の場合は 750 kcal/h、ファンヒータの場合は 2250 kcal/h で実験を行った。

3. 実験結果および考察

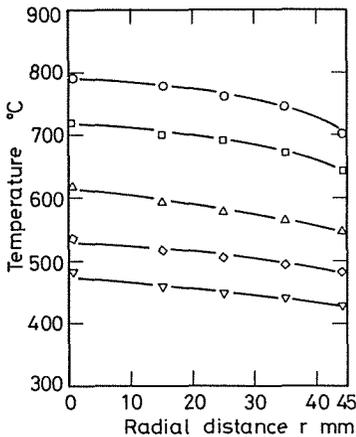
3.1 温度分布

触媒燃焼における軸方向(x)および半径方向(r)への温度分布を測定した結果を図 2 (a)~(c)に示す。これらの図において x(mm)の値は触媒第 1 層目の入口からの中心軸に沿う距離を、r(mm)は中心軸から周方向への距離を示している。図 2 (a)は W 型触媒において、触媒入口温度 $T_{in} = 90^{\circ}\text{C}$ とした時の空気比 $m = 3.5 \sim 7.3$ における軸方向の温度分布を示している。また、(b)は同様の条件における半径方向温度分布を、(c)は T 型触媒で(a)と同じ条件での軸方向の温度分布を示している。これらの実験において空気比は供給燃料量を一定として供給空気量によって変化させた。従って、SV 値(空間速度, h^{-1})は空気比が増加するほど増加する。

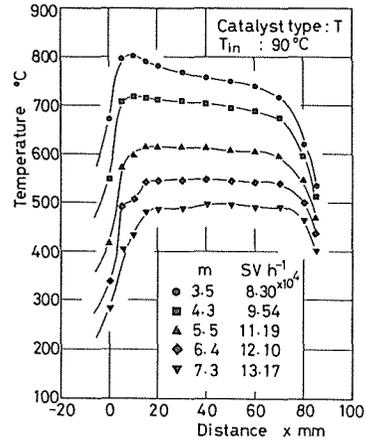
図 2 (a)の W 型触媒の温度分布は、いずれの空気比



(a) 軸方向温度分布(W型)



(b) 半径方向温度分布(W型)



(c) 軸方向温度分布(T型)

図 2 触媒層内の温度分布

においても触媒層の入口から急激に上昇し、触媒層内部で比較的一様な温度分布を示したのち下流で温度が低下する共通の傾向を示している。これは混合気が触媒層へ入るとただちに酸化反応を開始し、ほぼ断熱状態で触媒を通過しているためと見られる。しかし、より厳密な比較を行った場合、空気比により傾向がわずかに異なり、空気比の値が大きくなるほど触媒層の最高温度を示す位置が下流方向へ移動する傾向が認められた。これは触媒層での酸化反応が上流側で完結せず、下流方向でもかなり進行していることを示唆する結果である。図2 (b) は半径方向の温度分布である。壁面の近傍ではやや温度が低下している部分があるものの触媒温度分布はほぼ一定で酸化反応が触媒全体にわたりほぼ一様に生じていると考えられる。図2 (c) は T 型触媒の軸方向温度分布を示しているが、図2 (a) の W 型とほぼ同じ傾向である。

以上のことより W 型および T 型触媒層内の温度分布は入口直後で温度上昇を示したのちは空気比が増加するに従い最高温度を示す位置が下流側へ移動すること、半径方向へは触媒反応が一樣に生じていること、燃焼特性はいずれの触媒でもほぼ同様であることがわかった。

3.2 排ガスの特性

図3 (a) および (b) には W 型および T 型触媒を装着した触媒燃焼器の排ガス特性を空気比 m に対して示している。排ガス採取位置は触媒中心軸で、3層目触媒出口より 5 mm 下流、すなわち、 $x=85$ mm の位置である。

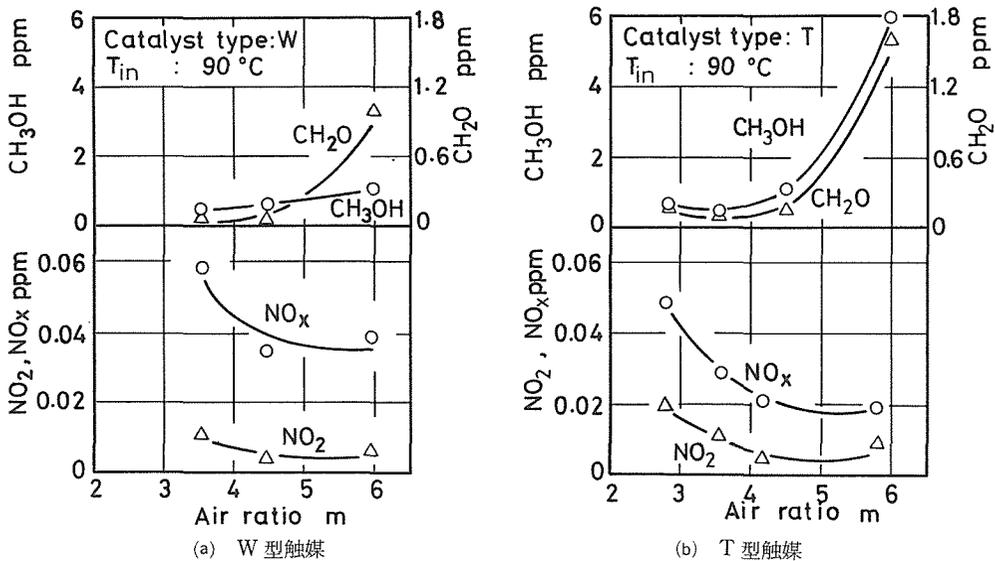


図3 空気比に対する各成分濃度の変化

図3 (a) は W 型触媒を使用した結果であり、 CH_3OH 、 CH_2O 、 NO 、 NO_2 の変化について示している。まず、 CH_3OH は実験を行った範囲内ではかなり低く、最も高い場合でも 1.0 ppm 以下となっている。ホルムアルデヒドについても空気比 5.9 のとき 1.0 ppm 程度の排出が見られるものの空気比が 4.5 より過濃側ではその 1/10 程度に抑制される。一方、 NO_x および NO_2 について排出濃度は非常に低く、最も高い空気比 $m=3.5$ の場合でも NO_x は 0.058 ppm、 NO_2 は 0.01 ppm 程度と室内環境にはほとんど影響のない排出量であると思われる。図3 (b) は T 型触媒を用いた場合の結果である。この場合、未燃メタノールは空気比が 6 の時はやや大きな値を示し約 6 ppm の排出があるが、空気比が 4.5 以下においては十分に低減され排出量は 1 ppm 以下となる。ホルムアルデヒドも空気比 6 の時は高い濃度を示すが、空気比が 4.5 になると大幅に減少し、未燃メタノール

と同様、それ以下の空気比ではほとんど排出されない。NO_x および NO₂ は W 型触媒の場合と同様で全実験範囲を通して低い値を示している。

W 型触媒と T 型触媒の排ガス特性を比較すると、空気比 $m=6$ とした場合 T 型の未燃メタノールの排出量は W 型のおおよそ 6 倍に、ホルムアルデヒドは 1.5 倍になっている。しかし、 $m \leq 4.5$ においてはほぼ同程度の排出量であり、その濃度はいずれも低い。NO_x、NO₂ は両者とも全実験範囲を通して低い値を示している。以上の結果からわかるように、本触媒燃焼器は少なくとも空気比が 3.0 から 4.5 の範囲で運転する限り排ガス特性が優れていることがわかる。

W 型および T 型触媒に対する触媒層内の軸方向の排ガス濃度分布を図 4 (a), (b) に示した。(a) は W 型触媒を用い、空気比 3.5 および 4.5 で運転した場合の結果を、(b) には T 型触媒で空気比 3.7 および 4.5 で運転した場合の結果を示している。斜線部が触媒の位置を示す。図 4 (a) の W 型触媒の結果を見ると空気比が 3.5 のとき未燃メタノール、ホルムアルデヒド、一酸化炭素のすべてが全測定位置で 10 ppm 以下を示しており、第 1 層目触媒において酸化反応がほとんど完了していることがわかる。空気比を 4.5 とすると $x=25$ mm の位置での各成分濃度は空気比 3.5 のときよりやや高い値を示している。これは空気比が大きくなると空気流速が大きくなり、酸化反応領域が下流方向へ移動するためであると考えられる。しかし、 $x=55$ mm の位置では $m=3.5$ の場合とほぼ同じ程度まで低下しており、この位置で酸化反応はほぼ完了する。図 4 (b) の T 型触媒を使用した場合、空気比 $m=4.5$ の場合でも第 1 層目触媒直後での未燃燃焼成分の濃度は低く、W 型よりむしろ酸化特性は優れていると思われる。しかし、最終的な排出レベルは W 型、T 型の間にはほとんど差はみられない。

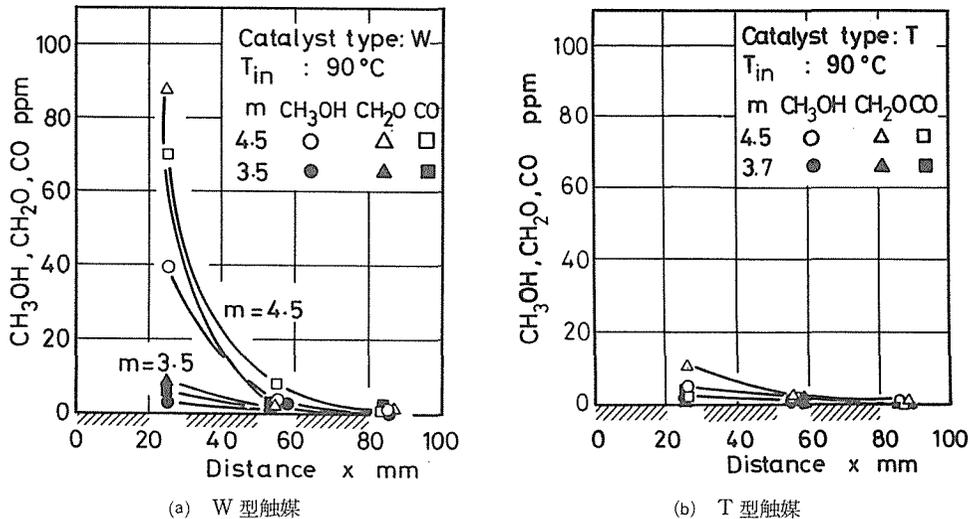


図 4 触媒に沿う各成分濃度分布

これらの結果から判断して、 $m=3.5\sim 4.5$ において W 型および T 型のいずれの触媒においても、ほとんどの反応は第 1 層触媒において進行し、第 2 層以後の触媒は排ガスの浄化用触媒として作用しているものと考えられる。この結果、図 3 でみたように空気比を多少変化させても未燃メタノールなどの排出濃度はさほど変化しない結果になるものと思われる。

3.3 始動および消火の特性

触媒燃焼は通常の火炎型燃焼器と異なり触媒そのものが比較的大きな熱容量を持つため始動性がしばしば問題となる。図 5 には W 型触媒を用いて、空気予熱温度を 90°C として、2 種類の SV

値に対する始動時の温度変化および未燃メタノールの濃度変化を示している。温度および未燃メタノールの測定は第3層目触媒の直後で行った。未燃メタノールは燃料供給開始時には極めて高い濃度で排出されており始動直後の反応性の低さを示している。しかし、始動後約3分で温度が上昇し、未燃メタノールの排出は急激に減少し、約10分後に、定常的な燃焼状態となっている。温度も未燃メタノールの変化と対応するように約10分後にはほぼ定常状態に到達していることがわかる。またSV値の影響については、SV値が小さい、即ち滞留時間が大きい方が未燃メタノール排出濃度も低く定常状態に到達するまでの時間は短いことがわかる。一方、消火時には、触媒の熱容量のため、未燃メタノールおよびホルムアルデヒドの排出量が増加するような傾向は見られなかった。

次に、始動時の未燃メタノール排出に対する入口温度 T_{in} の影響について検討する。図6はT型触媒を使用し、空気比5、空気予熱ヒータ温度を 130°C ~ 210°C の範囲で変化させた時の結果で

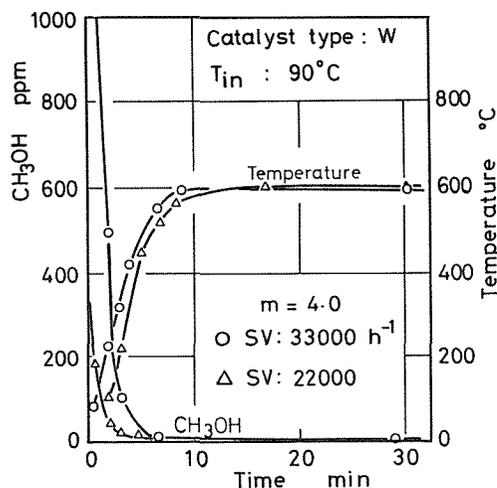


図5 触媒燃焼器の始動特性

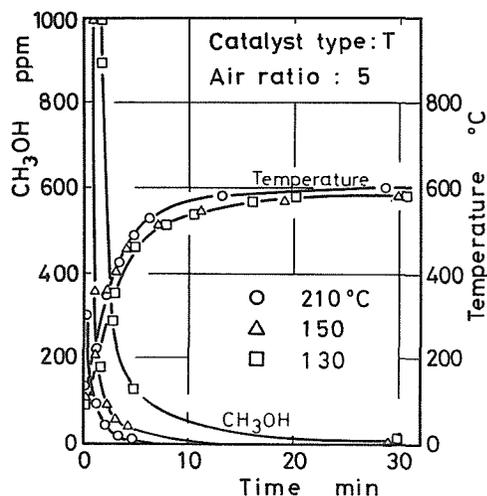


図6 始動特性に及ぼす混合気温度の影響

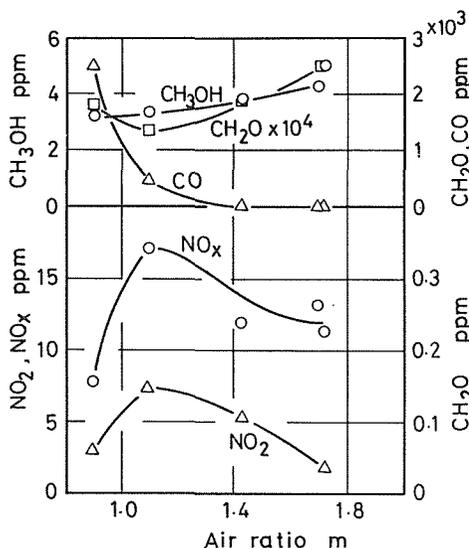


図7 メタノールファンヒータの排気ガス特性

ある。温度測定、排ガス採取位置は図5の場合と同様である。 T_{in} を 130°C とした場合燃料供給開始時には極めて高い濃度の未燃メタノールが排出されている。図5で見られたのと同じように、 T_{in} を 150°C としても、やはり始動直後の未燃メタノールの排出量は多いが、減少速度はかなり大きく始動後約5分で定常状態に近い特性を示している。さらに T_{in} を 210°C とすると始動直後の排出量に大幅な差があり始動後わずかな時間で未燃メタノールを低減できる。この結果は触媒燃焼の問題点の一つである始動特性の悪さを空気予熱などの効果により大きく改善できる可能性を示唆している。

3.4 ファンヒータと触媒燃焼器の比較

メタノール触媒燃焼器の排気特性の評価を行うため、比較の基準としてファンヒータを灯油およ

びメタノールを燃料として定常運転し、その排気特性を測定した。図7にはメタノールを燃料としたファンヒータの排ガス特性を示している。実験の限界はメタノールの可燃範囲に制限されるため、空気比 $m < 1.8$ におけるデータしか得られていない。まず未燃メタノールは空気比が1.0から1.8までの実験範囲で3.2 ppm から5 ppm 程度の排出であり、空気比によってそれほど大きくは変化しない。一酸化炭素の濃度は空気比が1.4~1.8では30 ppm 程度の排出であるが、空気比が小さくなるのに従い増加し、空気比が1.0以下の範囲では1000 ppm を超える。ホルムアルデヒドは他の成分と異なり、空気比が1.1で極小値を示し、これより小さくても、大きくても増加する傾向となっている。NO₂、NO_x は空気比に対し類似の依存性を示し、ほぼ $m=1.1$ において最大値となり、それぞれ7.4 ppm, 17.2 ppm となる。これらの排気特性をみた場合、触媒燃焼と比較して最も注目すべき点は、NO_x の排出量が大きく異なり、触媒燃焼の場合がかなり小さいことである。

表1 触媒燃焼器とメタノールおよび灯油を燃料とするファンヒータの排ガス特性の比較

Combustor	CH ₃ OH	CH ₂ O	NO ₂	NO _x	CO/CO ₂
	$\times 10^{-3}$	(mg/kJ)	$\times 10^{-3}$ (ml/kJ)		
Catalyst	0.41-1.854 (0.956)	0.115-0.227 (0.182)	0.004-0.014 (0.009)	0.022-0.034 (0.027)	(0.0000173)
Fanheater (Methanol)	1.237-2.996 (2.160)	0.045-0.213 (0.122)	0.950-1.950 (1.730)	4.130-5.510 (4.710)	(0.000305)
Fanheater (Kerosene)			1.970-2.620 (2.30)	12.09-17.69 (14.97)	(0.000247)

() mean value

表1は触媒燃焼器と、メタノールおよび灯油を燃料とするファンヒータの排ガス特性を調べた結果をもとに、単位発熱量当りの未燃メタノール、ホルムアルデヒド、NO₂、NO_x および一酸化炭素と二酸化炭素の比(CO/CO₂)を算出した結果である。これらの有害成分の中で、ホルムアルデヒド排出量は触媒燃焼がファンヒータに比べやや高くなっているが、他の排出量は触媒燃焼器の方が大幅に低いことがわかる。触媒燃焼器の未燃メタノール排出量は平均値で 9.56×10^{-4} mg/kJ で、メタノールのファンヒータの1/2程度となっている。また、NO₂の排出量は触媒燃焼器が 9.0×10^{-6} ml/kJ、メタノールファンヒータが 1.73×10^{-3} ml/kJ、灯油ファンヒータが平均 2.3×10^{-3} ml/kJ と触媒燃焼器が圧倒的に小さく、メタノールファンヒータの約1/150、灯油ファンヒータの約1/250程度となっている。当然、NO_xの排出量にも大きな差がみられ、触媒燃焼器の場合NO_xはメタノールファンヒータの約1/150程度、灯油ファンヒータの約1/500と極めて低い値となっている。一酸化炭素と二酸化炭素の比CO/CO₂は触媒燃焼の場合メタノールのファンヒータの約1/10程度まで減少しており、燃焼効率の高いことがわかる。

このようにメタノール触媒燃焼器の排ガス特性をメタノールおよび灯油のファンヒータに対して比較した結果、メタノール触媒燃焼器の場合が、未燃メタノール、NO₂、NO_x、CO/CO₂の何れも大幅に低減することができる。特にNO₂およびNO_xについては極めて大きく減少しており触媒燃焼器の大きな特徴となっている。

3.5 室内環境の予測

現在の我国の居住環境を考えた場合、室内暖房用燃焼器としては排気設備を伴わない持ち運び可能なものが有利な場合が多い。このような暖房器は燃焼ガスを室内へ直接放出することになる

ため、室内環境汚染が大きな問題となることがある。このような見地から燃焼器の実用性を評価するため、燃焼排ガスによる室内環境汚染の程度を予測し、その結果を大気環境基準あるいは人体に対する許容限界濃度と比較することは重要な意味を持つ。

表2 触媒燃焼器およびファンヒータによる室内環境汚染の予測

	CH ₃ OH (ppm)	CH ₂ O (ppm)	NO ₂ (ppm)	NO _x (ppm)	CO (ppm)
Regulation	38.2	0.12	0.04		10
Catalyst	0.15-0.45 (0.24)	0.03-0.06 (0.05)	0.001-0.005 (0.003)	0.008-0.012 (0.01)	0.24-0.38 (0.31)
Fanheater (Methanol)	0.30-0.74 (0.53)	0.01-0.06 (0.03)	0.33-0.78 (0.61)	1.45-1.93 (1.55)	3.64-41.4 (13.7)
Fanheater (Kerosene)			0.69-0.96 (0.81)	4.25-6.21 (5.26)	1.11-3.45 (2.04)

() mean value

そこで本節ではメタノール予混合型触媒燃焼器を使用した場合の室内環境を予測し、灯油およびメタノールのファンヒータによる汚染レベル、あるいは大気環境基準値と比較する。予測条件として一般的な居室(室容積 29.8 m³, 8 畳間相当)で、発生熱量は 2500 kcal/h, 換気回数は 1 回/h(29.8 m³)とした。表2にはその予測した結果を示している。各有害成分の環境基準値あるいは許容限界はメタノールが 38.2 ppm, ホルムアルデヒドは 0.12 ppm, NO₂ は 0.04 ppm である⁹⁾。触媒燃焼器を使用した場合、メタノールの室内濃度は平均 0.24 ppm で、基準値の約 1/100 であり、メタノールファンヒータの約 1/2 程度である。ホルムアルデヒドについては 0.03 ppm から 0.06 ppm で、許容値の 1/4~1/2 となっており、ファンヒータより排出量はわずかに多いものの許容値を十分に下回っている。一方、NO₂ については、触媒燃焼器の場合は平均 0.003 ppm で室内環境基準値の 1/10 以下と現在の厳しい環境基準を十分に満足するものとなっている。これと対照的にファンヒータの場合、メタノール、灯油のいずれで運転しても環境基準値を上回っており、現状のファンヒータの燃焼法に改善の余地のあることを示している。CO についてはメタノールファンヒータは 13.7 ppm で許容値の 1.3 倍とやや基準を上回っているが、灯油を燃料とすると基準の 1/5 程度に抑制できる。しかし触媒燃焼器の場合、ファンヒータのいずれの場合より大幅に下回り、汚染レベルは平均値で 0.31 ppm で基準値の 1/30 以下となっている。

以上の結果より希薄メタノール予混合気を利用した触媒燃焼器の排ガス、未燃メタノール、ホルムアルデヒド、CO および NO₂ はともに室内環境基準値より十分に低い排出濃度となっていることが認められる。そして、灯油およびメタノールのファンヒータに比べても、この希薄メタノール予混合型触媒燃焼器がすぐれた性能を有する可能性のあることがわかる。

4. 結 論

希薄メタノール予混合気を触媒を用いて燃焼させるメタノール予混合型触媒燃焼器を開発し、一般家庭用暖房器としての実用化の可能性を検討した結果、以下の結論が得られた。

- 1) 本触媒燃焼器はその排ガス特性から空気比が 3 から 4.5 の範囲で運転することが望ましい。
- 2) 希薄メタノール混合気の触媒燃焼器は超低公害排ガスのメリットをもっている。NO_x はメタノールを燃料としたファンヒータの 1/150 以下であり、NO₂ は室内環境許容値の 1/10 に抑制可能

である。

3) 触媒燃焼器の始動特性は実用化に向け改善する必要がある。また、温度分布における最高温度から判断して、高温条件での触媒の寿命も重要な条件であり、触媒燃焼のため耐熱性の高い触媒の開発が期待される。

謝 辞

本研究の実験は本学部生森岡清臣、高橋宏明両君の協力を得て行われた。また松下電池工業株式会社より触媒の提供をうけた。ここに感謝の意を表する。

文 献

- 1) ㈱三菱：石油ファンヒータマニュアル，(1987)，p. 3-4.
- 2) 東京都消費者センター：石油ファンヒータ，試買テストシリーズ，59(1984)，4，p. 3-8.
- 3) 切貫久司，下山好美：触媒，23(1981)，2，p. 142-145.
- 4) S. M. Decorso, S. Mumford, R. Carrubba, R. M. Heck : ASME Pap. 76-GT-4, (1977), p. 159-167.
- 5) F. J. Weinberg : Advanced Combustion Methods, (1986), p. 267-272, Academic Press.
- 6) M. D. Gold : 78th Annual Meeting of APCA, (1985), p. 1-31.