

論文の内容の要旨

論文題目 微小重力場を利用した白金触媒反応の機構解明

氏名 榎本 啓士

触媒燃焼法は低温での燃焼および希薄混合気での燃焼が容易なため、NO_x などの環境汚染物質の排出量低減と燃焼効率向上の両面から、有力な燃焼方法として近年注目を浴びており、その反応機構を基礎的に解明することが求められている。今日までなされている触媒研究の中でも、特に白金を触媒として用いた水素-酸素混合気の反応機構は、多くの研究者が研究対象として選んでおり、様々な実験的研究、数理解析および大型計算機を用いた数値シミュレーションがなされている。これらの過去の実験は、いずれの場合も低速の流れ場を利用して行われている。一方、触媒近傍には温度勾配、すなわち密度勾配が存在する。この密度勾配と、重力が存在することで自然対流が起り、触媒表面近傍の重要な場は非常に複雑なものになる。この自然対流の影響を定量化することは一般に困

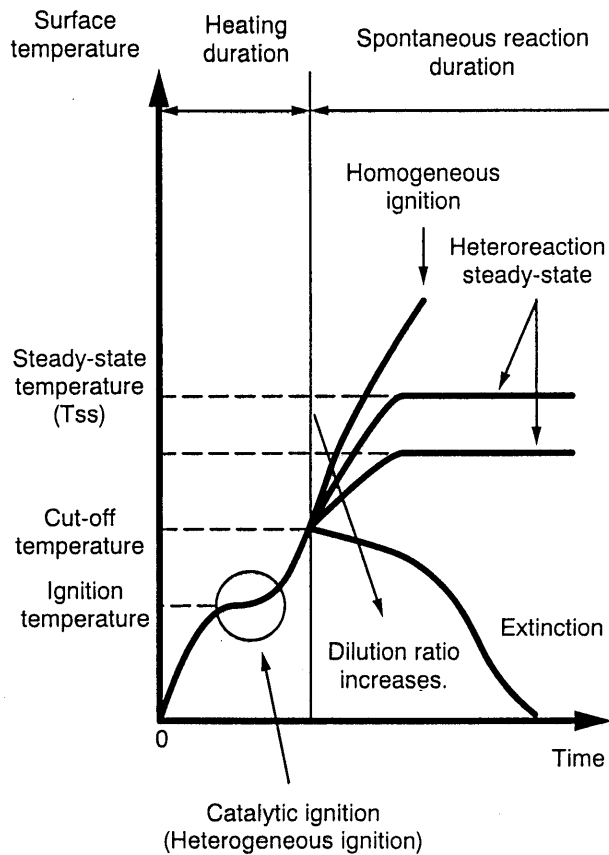


図1 典型的温度履歴

難であり、実験結果の解析には多くの仮定が含まれる場合が多い。そこで、本研究ではこの自然対流の影響を無視しうる微小重力環境を利用して、この表面点火温度の当量比依存性を改めて検討する。

室温の可燃性混合気中に置いた触媒を加熱、触媒がある温度に到達したとき表面反応が非常に活発になる。図1に本研究で得られる典型的な表面温度履歴を示す。表面反応が活発になると、その反応熱により表面温度履歴は変曲点を示す。本研究では、この変曲点が表れる現象を表面点火(catalytic ignition)、このときの表面温度を表面点火温度と定義する。この表面点火温度よりも十分高い温度になった時点で触媒の加熱を停止すると、表面反応は持続し、室温よりも表面温度の高い状態が保たれる。この加熱を停止する温

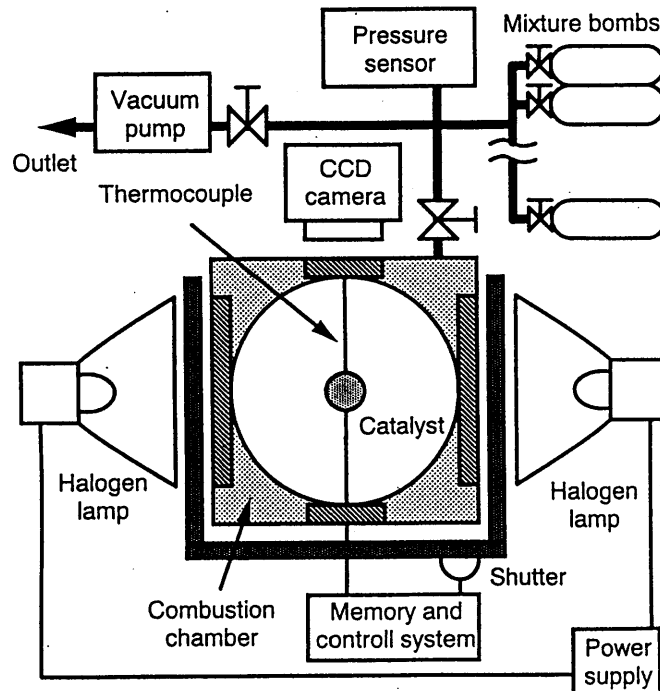


図2 実験装置概略

度を加熱停止温度(cut-off temperature)と定義する。加熱開始から停止までの領域を加熱領域(heating duration)、加熱停止後の領域を自発的反応領域(spontaneous reaction duration)と定義する。自発的反応領域では、表面温度が時間と共に変化しない、つまり定常的な状態となる。この定常状態での表面温度を、定常温度(steady-state temperature)と定義する。

燃焼容器は超々ジュラルミン製、内部は直径109mm、長さ180mmの円筒形になっている。図2にその概要を示す。容器内面は反射光の影響を小さくするために黒色にしている。白金触媒を加熱するため、直径90mmのパイレックス製窓を2つ設け、それを通してサーモ理工社製楕円曲面反射鏡付ハロゲンランプにより触媒を加熱した。白金触媒の形状は、直径1.5mmの球形とした。この触媒球は、純度99.98%の白金細線をバーナで加熱、融解し、表面張力を利用して球形に加工した。保持線には白金線と、白金-ロジウム合金線を用いた。これにより、保持線は熱電対として利用することができ、表面温度を計測することができる。微小重力環境は自由落下法および放物飛行を用いる方法の二通りで得られた。自由落下法は、北海道空知郡上砂川町にある地下無重力実験センター(JAMIC)が擁する実験設備を利用して実施された。落下距離490m、時間にして約10秒間の微小重力環境が得られる。この落下実験施設で得られる微小重力環境での重力加速度は $1.0 \times 10^{-4}G$ 程度である。放物飛行を用いる方法は、愛知県小牧市にあるダイヤモンドエアサービス(DAS)が所有する三菱

重工業製 MU-300 を用いて実施された。この航空機を用いて放物飛行を行い、微小重力環境を実現する。この放物飛行で得られた微小重力環境での重力加速度は $1.0e-2G$ 程度、微小重力時間は約 20 秒間であった。

以下に結果の概略を示す。通常重力場では、図 3 に示すように、窒素による希釈率が大きいほど定常温度が低くなる。

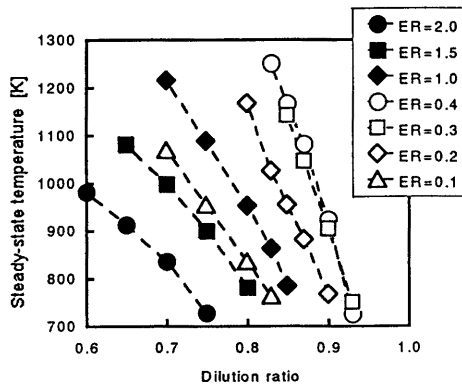


図 3 定常温度と希釈率の関係

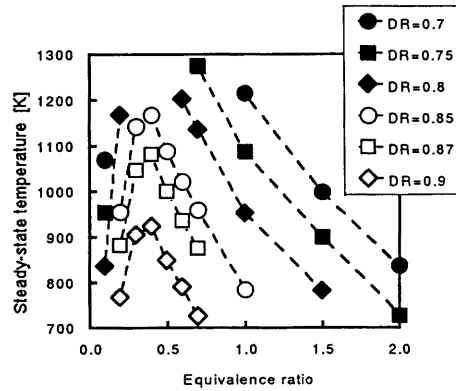


図 4 定常温度と当量比の関係

(通常重力場)

これは、希釈率が大きいほど反応に寄与する化学種の触媒表面への輸送量が小さくなる、つまり、表面反応による発熱量が小さくなるためである。また、図 4 に示すように、ある当量比で定常温度は極大値を示す。この当量比は希釈率に依存しない。これは、気相における水素および酸素の拡散係数が異なるためである。つまり、表面に輸送される量の比がちょうど量論比になる場合、定常温度は極大値を示す。

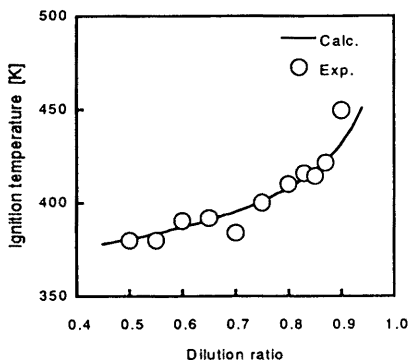


図 5 表面点火温度と希釈率の関係

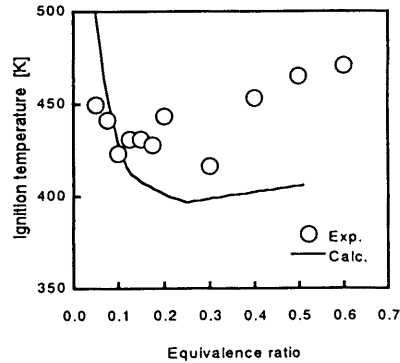


図 6 表面点火温度と当量比の関係

(通常重力場)

通常重力場では、図 5 に示すように、窒素による希釈率が大きいほど表面点火温度が高くなる。また、図 6 に示すように、表面点火温度はある当量比で極小値を示す。これは、

表面点火が化学種の吸着・離脱の速度に依存するためである。

微小重力場での表面温度履歴は、当量比の小さい場合を除き、数値シミュレーションによる結果と一致する。図 7 に、加熱停止後の表面温度履歴を示す。実験によって得られたものと数値シミュレーションによって得られたものを比較している。当量比が小さい場合、数値シミュレーションは表面温度を高く見積もる。この原因として、従来の表面反応に関

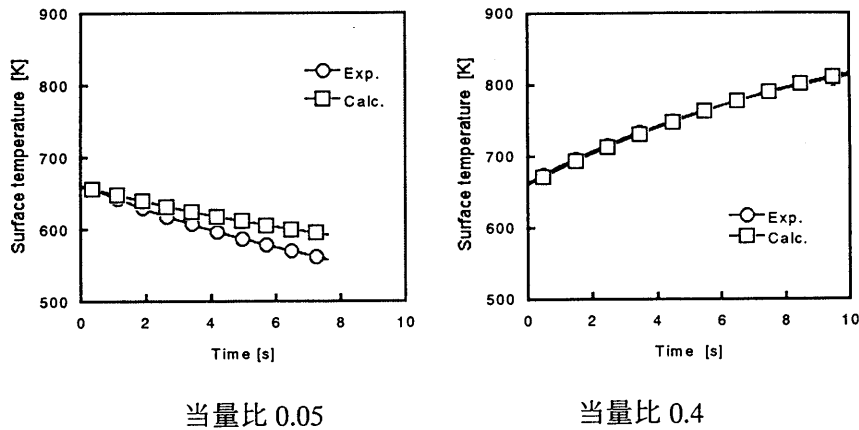


図 7 表面温度履歴比較（微小重力場）

する数値シミュレーションモデルが、水素の吸着確率および酸素の被覆率を小さく見積もっているためと考えられる。

微小重力場でも、通常重力場での結果と同様に、表面点火温度はある当量比で極小値を示す。図 8 に微小重力場での実験結果及び数値シミュレーションの結果を示す。しかしながら、数値シミュレーションの結果ではそのような極小値が示されていない。このことはシミュレーションモデルについて、今後さらなる検討が必要であることを示唆している。

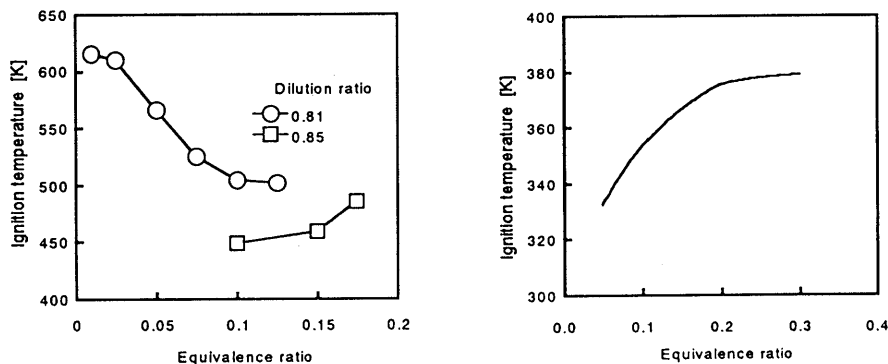


図 8 表面点火温度と当量比の関係（微小重力場）