

論文の内容の要旨

論文題目 白金表面における水素の触媒燃焼に関する研究

氏名 池田英人

分散電源の一つとして注目されている溶融炭酸塩型燃料電池システムはリフォーマと燃料電池から構成されている。その中で、燃料電池のアノードから排出される未反応の H_2 を含んだオフガスはリフォーマの燃焼室に戻され、空気と混合して触媒燃焼する。その燃焼熱は伝熱隔壁を介して改質室に伝えられ、改質反応の熱源として有効利用されている。

このようなリフォーマの燃焼室を設計するためには、触媒が高温で失活しないようにすることはもちろんのこと、起動時に確実に着火し、又、負荷変化時に消炎したり、気相反応したりしないように配慮しなければならない。そのためには、定常時の触媒燃焼温度を予測するとともに、非定常現象である触媒着火・消炎特性も把握しなければならない。しかし、これまで触媒燃焼温度や触媒着火・消炎温度を定量的に予測した研究はなく、リフォーマの燃焼室の開発は実験的な試行錯誤で行われていた。そのため、目標とする性能を得るのにかなりの開発時間とコストが掛かっていた。

そこで本研究では、白金表面における H_2 と O_2 の定常、及び非定常の触媒燃焼特性を明らかにすることにした。また、本研究で得られた知見をリフォーマの燃焼室の設計に応用

する方法について開発を行った。

本論文は全8章で構成されており、各章の概要は以下のとおりである。

第1章では本研究の目的を明らかにし、触媒表面反応のメカニズム、無反応モードと触媒反応モードの間の遷移現象、及び触媒反応モードと気相反応モードの間の遷移現象について、これまでの研究を調査した結果について述べた。

第2章では白金細線に垂直に H_2 －空気－ CO_2 予混合気を流して触媒燃焼させ、白金細線温度を測定することで、触媒燃焼温度に及ぼす予混合気の空気過剰率、及び H_2 濃度の影響を実験的に明らかにした。次に、 H_2 の触媒表面反応速度は無限大であると仮定して白金細線のエネルギー方程式を解くことで、触媒燃焼温度に及ぼす予混合気の空気過剰率、及び H_2 濃度の影響を解析的に明らかにした。その結果、以下のことがわかった。

触媒燃焼温度が十分に高いと、白金表面における H_2 と O_2 の触媒表面反応速度を無限大とみなし、物質伝達と熱伝達の相似則を仮定することで触媒燃焼温度を予測することができる。この場合、ある遷移空気過剰率を境に空気過剰率の大小によって触媒表面反応特性は大きく異なる。すなわち、空気過剰率が遷移空気過剰率より大きければ触媒燃焼温度は主流の H_2 濃度に比例し、反対に空気過剰率が遷移空気過剰率より小さければ触媒燃焼温度は主流の O_2 濃度に比例する。遷移空気過剰率は H_2 と O_2 の物質伝達率の比で決まり、 $\lambda_T = \alpha_{D_{H_2}} / \alpha_{D_{O_2}}$ と表されるが、対象とする流れ場によってその値は異なる。白金細線に垂直に H_2 －空気予混合気を流した場合、実験、及び解析により遷移空気過剰率は $\lambda_T = 2.4$ となる。

第3章では H_2 －空気予混合気の一様流を白金円板に垂直に衝突させてできるよどみ流れ場を対象に触媒燃焼実験を行い、よどみ点近傍の気相の温度分布と安定化学種濃度分布を測定した。そして、これらのデータから白金表面におけるモル拡散流束を求め、総括触媒表面反応流束 R_S に及ぼす当量比や温度の影響を明らかにした。

第4章では白金表面の活性サイトにおける H_2 と O_2 の吸着、表面反応、離脱のプロセスの素反応モデルを当量比ごとに近似し、総括触媒表面反応流束 R_S のモデル化を行って第3

章の実験結果と比較した。その結果、以下のことがわかった。

触媒表面反応速度を有限とみなすと、空気過剰率が大きい場合、ほとんどの活性サイトは $OH(a)$ によって被覆され、僅かな活性サイトだけが空き状態にある。この空き状態の活性サイトに H が吸着されると、周囲に $OH(a)$ が十分あるので、 $OH(a) + H(a) \rightarrow H_2O(g)$ の反応により $H_2O(g)$ が生成される。従って、触媒表面の $H_2(g)$ 濃度が高い程、又、相対的に $O_2(g)$ 濃度が低い程、総括触媒表面反応流束は増加する。これは総括触媒表面反応流束が単に触媒表面の H_2 濃度のみに比例するとしてきた Schefer の式と異なる。この研究により、空気過剰率が異なる場合でも適用できる総括触媒表面反応流束を導出できた。一方、空気過剰率が小さい場合、ほとんどの活性サイトは $H(a)$ によって被覆され、僅かな活性サイトだけが空き状態にある。この空き状態の活性サイトに O が吸着されると、周囲に $H(a)$ が十分あるので $OH(a)$ が生成され、更にこの $OH(a)$ が周囲の $H(a)$ と反応して $H_2O(g)$ を生成する。従って、触媒表面の $O_2(g)$ 濃度が高い程、又、相対的に $H_2(g)$ 濃度が低い程、総括触媒表面反応流束は増加する。このように空気過剰率が小さい場合の総括触媒表面反応流束を導出したのは初めてである。

第5章では有限の触媒表面反応速度を用いてよどみ流れ場に置かれた白金円板のエネルギー方程式を解き、白金円板背後からの熱損失の熱伝達率と白金温度の関係をプロットすると S 字カーブが得られ、無反応モードと触媒反応モードの間の遷移現象を数値解析的に表すことができた。無反応モードで白金円板背後の熱損失を減らしていくと白金温度は上昇し、ある温度に達すると白金温度は一気に上昇して触媒反応モードへの遷移、すなわち、第1触媒着火が起きる。反対に、触媒反応モードで白金円板背後の熱損失を増やしていくと白金温度は低下し、ある温度に達すると白金温度は一気に低下して無反応モードへの遷移、すなわち、第1触媒消炎が起きる。

第6章では有限の触媒表面反応速度を使って、触媒表面反応と気相反応を考慮した解析結果を触媒表面反応のみの解析結果、及び気相反応のみの解析結果と比較することで、触媒反応モードと気相反応モードの間の遷移現象を表すことができた。触媒反応モードで触媒温度を上げていくと触媒表面反応を維持するが、ある温度に達すると気相反応への遷移、

すなわち、第 2 触媒着火が起きる。反対に、気相反応モードで触媒温度を下げていくと気相反応を維持するが、ある温度に達すると触媒表面反応への遷移、すなわち、第 2 触媒消炎が起きる。本研究結果より、触媒着火、及び触媒消炎条件を初めて解析で予測できるようになった。

第 7 章では、第 2 章から第 6 章までに得られた知見を基に、熔融炭酸塩型燃料電池リフォーマの触媒燃焼室の反応、燃焼、伝熱挙動を数値シミュレーションした。その結果、以下のことがわかった。

触媒燃焼器の入口から H_2 - 空気からなる予混合気を供給すると、主流の H_2 濃度と O_2 濃度が最も高い燃焼器入口近傍で触媒温度は一気に上昇して最大値を取る。燃焼器入口近傍の触媒最高温度は予混合気の空気過剰率に依存し、遷移空気過剰率以下であれば空気過剰率の増加に伴って増加する。一方、燃焼室の上流から空気を供給し、多孔分散板を通して H_2 を含んだオフガスを一様に分散させると、触媒温度が入口近傍で一気に上昇することはなく、下流に行くに従って徐々に上昇する温度分布にすることができる。

これらのシミュレーションから、触媒が失活しない触媒燃焼温度になる条件を予測し、かつ、起動時に確実に無反応モードから触媒反応モードへ遷移し、又、負荷変化時に触媒反応モードから気相反応モードへ遷移したり、無反応モードへ遷移したりしないような条件についても予測できるようになり、熔融炭酸塩型燃料電池リフォーマの設計に大きく貢献することができた。

第 8 章は結論であり、本研究で得られた結果を総括した。