

## 学位論文題名

メタノールの触媒酸化反応におけるホルムアルデヒドの  
生成とそのレーザ誘起蛍光測定に関する研究

## 学位論文内容の要旨

当初石油代替エネルギーとして注目されたメタノールは、最近にいたって地球環境保存問題への対応や公害対策としても再び脚光をあびることとなった。しかし、メタノール燃料の実用化に際して、いくつかの技術課題が残されている。その中で、重要なことはメタノールの燃焼排ガス中に含まれる未燃メタノールおよび部分酸化生成物のホルムアルデヒドの低減である。これらの物質は、人体に有害物質であり、さらに大気中において新たな光化学反応物質を生むことにもなり、メタノールの実用化に大きな障害となっている。

これらの未燃焼成分の低減は、排ガス浄化用に従来から使用されている酸化触媒や三元触媒により比較容易に行われると考えられているが、必ずしもその浄化特性が十分に把握されてとは言えない。とくに、触媒による浄化特性の予測手法に関しては、現状では十分に確立されていない。この原因としては、排ガス中には種々の共存成分が存在しており、これらの成分が未燃焼成分の酸化反応に影響を与えるにもかかわらず、その影響が量的に評価されていなかったこと、さらに排ガス中には未燃メタノールおよびホルムアルデヒドが共存しており、メタノールの酸化過程でホルムアルデヒドが生成されることを考慮すると、触媒前後でのメタノールおよびホルムアルデヒドの濃度測定を行うだけでは触媒の作動特性が十分に把握できないことなどが考えられる。

本研究では、メタノールの触媒酸化反応において現れてくる特異な現象と諸問題点について、その原因を解明するとともに、実用的な排気処理触媒の開発に向けて最適な触媒の作動条件を見いだそうとするものである。そのために、まずメタノールおよびホルムアルデヒドの触媒酸化反応を別々に扱い、それぞれに対する酸化特性を明らかにすると同時に、酸化反応に特異的に現れてくる現象について検討を行った。これらの観察より、ホルムアルデヒドの触媒酸化反応はメタノールと異なり、比較的低い反応温度の下では吸着により見かけの酸化率が大きく影響を受けることを見いだした。また、これらの吸着現象が触媒の非定常酸化特性にも大きな影響をおよぼすことも明らかにした。

つぎに、ホルムアルデヒドを対象にしたレーザ誘起蛍光法を確立し、メタノールの触媒酸化反応時のホルムアルデヒドの空間分布を可視化することにより、触媒反応機構の新しい解析手段として本手法の有効性を明らかにした。また、実用的な触媒において基本的性質の解明できる平板触媒を用い、メタノール混合気流中のホルムアルデヒド分布状態およびその決定要因について詳細に検討を行った。さらに、LIF測定による結果との数値的対応により、流れ場におけるホルムアルデヒド生成挙動を明らかにするとともに、平板

境界層流れにおけるその濃度分布の予測も可能にした。

本論文は、7章より構成されている。

第1章においては、メタノール燃料に対する現状の評価と、従来の研究に基づいて、今後解決すべき課題を提示し、本研究の目的および概要について述べた。

第2章においては、本研究で使用した実験装置、測定装置および測定方法について記述した。まず、メタノールおよびホルムアルデヒドの触媒酸化反応特性を調べるため導入した定置型反応装置について述べた。つぎに、平板触媒反応におけるホルムアルデヒドの測定に有効な実験方法、装置概略および使用触媒について記述した。最後に本研究で用いたレーザー誘起蛍光法（LIF法）について述べた。

第3章においては、ホルムアルデヒドの触媒酸化反応に焦点をあて触媒金属種、触媒担持量に対する酸化特性を実験的に検討した。また、酸化反応に及ぼす共存NOの影響も調べ、NOの共存効果に対する説明を与えるため反応論的考察を行った。さらに、触媒層に流入するガス温度をステップ的に変化させた場合の、現れてくるホルムアルデヒドの非定常酸化特性についても観察を行った。

第4章においては、白金プレートを対象に、本LIF法をメタノールの酸化反応時に生成されるホルムアルデヒドの観察に適用した。実験パラメータとして混合気流速、触媒表面温度および空気過剰率を設定し、ホルムアルデヒドの生成状態におよぼす各因子の影響を明らかにした。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。

第5章においては、触媒燃焼器、排ガス処理用触媒などに用いられているセラミック担体貴金属触媒をプレート状に成形した触媒を対象にし、本LIF法により、その表面反応におけるホルムアルデヒドの生成特性について調べた。また、得られた蛍光分布を画像処理し、その相対的な強度を表すことにより、ホルムアルデヒドの生成分布について定量的に議論できるようにした。また、触媒としてPt、Pd、Rhを選択し、各触媒に対しホルムアルデヒドの生成状態に及ぼす混合気流速、触媒表面温度および空気過剰率の影響を明らかにした。

第6章においては、触媒反応時のホルムアルデヒドの生成反応について反応モデルを設定し、平板触媒境界層内におけるホルムアルデヒドの生成分布について数値計算を行った。また、数値解析によってホルムアルデヒドの生成状態に及ぼす決定要因を調べ、第4章で得られたLIFの結果との数値的対応も試みた。

第7章は本論文における結論であり、得られた結果を総括している。

# 学位論文審査の要旨

|    |     |    |    |
|----|-----|----|----|
| 主査 | 教授  | 伊藤 | 献一 |
| 副査 | 教授  | 工藤 | 一彦 |
| 副査 | 教授  | 宮本 | 登  |
| 副査 | 教授  | 岩本 | 正和 |
| 副査 | 助教授 | 藤田 | 修  |

## 学位論文題名

### メタノールの触媒酸化反応におけるホルムアルデヒドの生成とそのレーザ誘起蛍光測定に関する研究

メタノール燃料は低 NO<sub>x</sub> やパーティキュレート、スモークなどの改善が期待され、最近にいたっては地球環境保存問題への対策として注目されている代替燃料である。しかし、メタノールの燃焼排ガス中に含まれる未燃メタノールおよび部分酸化生成物のホルムアルデヒドの排出は、メタノール燃料の実用化に大きな障害になっている。

これらの未燃成分の低減を行うためには触媒の使用は避けられないが、現状ではその浄化特性が十分に把握されていない。また、排ガス中には未燃メタノールおよびホルムアルデヒドが共存しており、メタノールの酸化過程でホルムアルデヒドが生成されることを考慮すると、触媒前後でのメタノールおよびホルムアルデヒドの濃度測定を行うだけでは触媒の作動特性が十分に把握できないことも考えられる。

本研究は、メタノールの未燃成分の低減策として触媒による方法を取り上げ、その酸化反応際に現れてくる特異な現象と諸問題点について、その原因を解明するとともに、実用的な排気処理触媒の開発を向けて最適な触媒の作動条件を探ることを目的とし、実験的な研究を行ったものである。

本論文は、7章より構成されている。第1章においては、メタノール燃料に対する現状の評価と、従来の研究に基づいて、今後解決すべき課題を提示し、本研究の目的および概要について述べている。

第2章においては、本研究で使用した実験装置、測定装置および測定方法について記述した。まず、メタノールおよびホルムアルデヒドの触媒酸化反応特性を調べるため導入した定置型反応装置について述べている。つぎに、本研究で用いたレーザ誘起蛍光法(LIF法)について述べている。

第3章においては、ホルムアルデヒドの触媒酸化反応に焦点をあて触媒金属種、触媒担持量に対する酸化特性を実験的に検討している。また、酸化反応に及ぼす共存 NO の影響

を調べ、NOの共存効果に対する説明を与えるため反応論的考察もを行っている。さらに、触媒層に流入するガス温度をステップ的に変化させた場合の、現れてくるホルムアルデヒドの非定常酸化特性についても明らかにしている。

第4章においては、白金プレートを対象に、本LIF法をメタノールの酸化反応時に生成されるホルムアルデヒドの観察に適用した。実験パラメータとして混合気流速、触媒表面温度および空気過剰率を設定し、ホルムアルデヒドの生成状態におよぼす各因子の影響を明らかにしている。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ている。

第5章においては、触媒燃焼器、排ガス処理用触媒などに用いられているセラミック担体貴金属触媒をプレート状に成形した触媒を対象にし、本LIF法により、その表面反応におけるホルムアルデヒドの生成特性について調べた。また、得られた蛍光分布を画像処理し、その相対的な強度を表すことにより、ホルムアルデヒドの生成分布について定量的な議論を可能にしている。また、Pt、Pd、Rh触媒に対し各々ホルムアルデヒドの生成状態に及ぼす混合気流速、触媒表面温度および空気過剰率の影響を明らかにしている。

第6章においては、前節のLIF測定結果をもとにする数値計算により、メタノール混合気流中におけるホルムアルデヒドのシュミット数の推測が可能になっている。また、ホルムアルデヒドの生成反応モデルを設定することにより、平板触媒上でのホルムアルデヒドの生成特性を明らかにするとともに、平板境界層流れにおけるその生成挙動の予測も可能にしている。

第7章は本論文における結論であり、得られた結果を総括している。

これを要するに、著者は、触媒反応に関するレーザ誘起蛍光法を利用した実験手法を確立するとともに、メタノール燃料の実用的な排気処理触媒の開発を行う上で、必要な新知見を得たものであり、燃焼工学ならびに内燃機関工学の発展に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。