

知ってますか??



雑学講座

触媒燃焼ガスセンサとJIS

—熱と温度の関係—

作・光藤 裕之 岡山理科大学 名誉教授

〒703-8217 岡山市土田1009-3

TEL/086-279-6011

「高学力」と「裸の王様」

1970年代、ガスセンサに関わっていたとき遭遇したある現象を取り上げる。事業用にとどまらず家庭用のガス洩れ警報器がニュービジネスとして登場した時期のことである。可燃性ガスセンサに関して多数の論文が登場した。微細なヒータ線で固体触媒を一定温度にジュール加熱しておく。触媒表面で可燃性ガスが燃えたときの反応熱による触媒固体の温度上昇を加熱線の電気抵抗値変化で知りガス濃度を検出する技術である。このメカニズムを扱った全ての論文が同一パターンの誤りを繰り返していたのである。

- ① 発熱速度ではなく、発熱量がガス濃度に比例する。
- ② 発熱の時間指定がない。
- ③ 発熱量がセンサの熱容量に蓄えられて温度上昇を与える。

ここでは、放熱過程は考えられていない。センサ熱容量に熱が貯まる一方であるから、時間とともに温度は断線するまで上昇し続ける。ジュール熱であれ燃焼熱であれ発熱速度と放熱速度がつり合って温度が決まることは、白熱灯を考えても容易に判ることである。このような熱と温度の関係の取り扱いが、偶発的な個人ミスでなく、判で押したように全ての論文に展開されているのである。昨今の高校教科書には、熱量 q が熱容量 C に蓄えられたとき生じる温度上昇は、 $\Delta T = q/C$ との取扱いはある。熱流が熱抵抗を流れるとき生じる温度差は扱われていない。静的な量の概念に比べて、流れの概念は受け入れられ難い傾向があるのかも知れない。

一方、電気量が電気容量に蓄えられたとき生じる電位差と、電流が電気抵抗を流れるとき生じる電位差は、ともに扱われている。1826年にオームの法則を発見したG.S.Ohmは、熱流、熱抵抗と温度の関係をヒントにしたという。熱流はエネルギーの、電流は電荷の時間微分の形式で共通する。蒸気機関の改良に功績（1765年）のあったJ.Wattにちなむ仕事率の単位は、 $W=J/s$ で

ある。例えば、電力1Wの微細線ヒータが毎秒1Jのジュール熱を生み、毎秒1Jの熱が流れ出す。余りにも常識的なことがなぜ無視されたのか？さらに、誤りが流れとなって多数の専門家によって踏襲され続けたのはなぜか？流れの源流が何処かにあるに違いない。

間もなくして、1970年当時より20年ほど遡る源流が見つかった（文末の付録参照）。「日本工業規格：熱線形可燃性ガス自動警報器 JIS M 7626」は、鉱山・工場・船舶などにおける主としてメタンを対象に、1956年に制定されていた。22名を擁する専門委員会で審議され、さらに日本工業標準調査会鉱山部会の審議を経て、通商産業大臣名で官報に公示されていた。

寓話「裸の王様」が思い起こされた。「国家の權威」があつて、独立思考せず模倣従属する、つまり「子どもの心」をもたない専門家の多さは昔からのことらしい。高学力と子どもの心は別ものである。

岩波広辞苑（第4版）の学ぶを見よう。①項「まねてする。ならって行ふ」：「驥を学ぶは驥のたぐい、舜を学ぶは舜の徒なり（徒然草）」。②項「教えを受ける。業を受ける。習う」：「伝へきき、学びてしるはまことの知にあらず（徒然草）」。

国家の役割・JIS文化・転換期

経済の高度成長の核をなすのは工業化である。工業は農業に比べて規模と生産性が桁違いに大きい。地球的規模で自然環境を損ねるほどである。工業の特徴は、規格品の大量集中生産にある。そのための生産設備建設には巨大な原資を要する。工業化が軌道に乗ってからは、民間企業があげた収益が拡大投資の原資になる。循環スパイラル成長が可能になる。

しかし、工業化を緒につけるための原資の調達すなわち無から有を生み出すにはどうするのか。商業資本を寄せ集めるのが一つの方法である。しかし、重工業の原資には足りない。国民国家を形成し、零細な税金でも国民から広く集めれば、国庫に大きな原資を形成させられる。これに植民地や黒人労働の収奪を加えるのが通例であつ

た。明治維新後の日本も、欧米諸国に倣った。国営八幡製鉄所は日清戦争の賠償金を原資として建設された。

第2次大戦後の工業化原資には、外資の導入が加わった。世界的に見れば、拡大再投資すべき資金が潤沢になったためである。これを「改革開放」ともいう。工業化した国と地域の増加はグローバリゼーションをもたらすが、当面は特定の国民国家が国境をこえて支配を拡げる。同時に、工業化にメドの立たない国・地域との2極分化が拡大する。

工業化を進めるには、原資とともに学力と文化が必要である。文化には社会システムも含まれる。我が国の工業は日本工業規格 (Japanese Industrial Standard) なしには成り立たない。この体制は、一朝一夕にはつくれず、長年月をかけて築き上げられ、文化の一翼を担っている。これを JIS 文化とよぶことにする。

日本の工業化に必須の原資、学力、文化について、国家の果たした役割は少なくなかった。そのことが今日の産業文化・JIS 文化にも色濃く陰を落としている。前述した徒然草の2文に表現された文化状況が続いている。

昨今、日本の工業文化に転機が訪れている。新産業の創造が求められているのである。創造はヒトの頭脳の営みであるから、つまるところ創造性に富む人材と創造を触発する文化が求められている。その一環として JIS 文化にも「裸の王様」症候群の払拭と「子どもの心」をもつ伯楽の存在が大切に思える。

世有伯楽、然後有千里馬

「世に伯楽有って然る後に千里の馬有り。千里の馬は常に有れども伯楽は常には有らず（韓愈／雑説）」。「一日に千里（～4000km）も走れる名馬（＝千里馬）に譬えられる人材はいつでもいる。伯楽は星座「天馬」を率いる星の名であるが、馬の良否を見抜く能力に勝っていた周代の孫陽という人に贈られた。この故事に由来して、人物、能力あるいは創造的な業績の真価を見抜き世に出す人、つまり目利きを伯楽というようになった。伯楽は、千里馬よりも稀少であるが、子どもの心で真実を見抜いて千里馬を世に出す。

「千里馬は常に有る」は何を意味するのだろうか。人の世も人の頭脳も複雑系である。無秩序な“ゆらぎ”に充ち満ちている。この混沌から新しい秩序が時間発展する。ゆらぎの中に新秩序（千里馬）の萌芽を見出す慧眼の人が伯楽である。

ゆらぎが活発であるとき新秩序は生まれやすく成長しやすい。「ゆらぎの自由」は創造の源である。

Deregulation＝規制 撤廃 を規制 緩和 にすり替え、ゆらぎの自由を抑圧する職業がある。逆伯楽がいると、ただでさえ稀少な伯楽は機能し難い。

伯楽がトップにいる組織には伯楽文化が醸し出され、千里馬が多いし、経済不況の中でも創造的発展を遂げている。伯楽は何処にいるのか？「民間活力」と「事業は人なり」の連立解は「非民間に人材が少ない」となる。非民間組織には高学力者が濃縮・集積して王様を取り巻く逆伯楽が多いことを、「裸の王様」の作者は見抜いていたのか。

考古学的な文化遺物が発掘されたとき、「A 年代に B 国（地域）から伝来した」という風に報道される。報道関係者は、「文化は伝来するが創造されない」あるいは「日本人の先祖は伝来入力専門の民族である」と信じているように感じられる。伝来・舶来信仰の文化は、この国の創造の気風を萎えさせる。近年のマスコミを「発表ジャーナリズム」と皮肉った人がある。スポークスマンの発表で知らされ教えられた情報しか記事に書けない人をいうのであるが、これも高学力のせいかも知れない。

文化や技術の「逆輸入現象」はその一例ではないのか。日本人の創造が、国内では無視されるか異端視され、国外で認められた後に、逆輸入される里帰り現象である。ノベル賞にも似た傾向が感じられる。これらも伝来である。国内に〔（伯楽数）－（逆伯楽数）〕が小さいことの結果であろう。

岩波広辞苑で、情報は「① 或ることがらについてのしらせ、② 判断を下したり行動を起こしたりするために必要な知識」とされる。情報と智慧は別物である。智慧を尊重する文化・気風の醸成が望まれる。

JIS M 7626 の由来

2001 年 11 月末に池島炭鉱（長崎県外海町）、2002 年 1 月 30 日に大平洋炭礦（北海道釧路市）が閉山した。これで、国内の炭鉱はすべて消滅した。石炭は 1760 年代イギリスに始まった産業革命を支えたエネルギー資源であった。

ボーリングすれば、液体の石油は地上に湧出し気体の天然ガスは噴出する。固体の石炭は人が地底に入って掘り出さねばならない。石炭砒床にはメタンガスが共存する。掘っていると突如噴出するが、匂わない。坑内には、人がいるだけでなく、光源と運搬施設がある。火花はメタン－空気の混合気の着火源になり得る。粉塵も爆発要因になり得る。炭鉱爆発の犠牲は大きい。

安全のためには、メタンを検知し換気することと、火種の生長を阻止することが求められる。「熱線形可燃性ガス自動警報器（JIS M 7626）」が制定されたことは尤もなことである。

ここで、「熱線」は hot wire = 熱線条であり、熱放射（赤外線）ではない。メタンは温室効果ガスであり、赤外吸収を利用して検知可能であるが、それとは別の技術である。抵抗温度計として機能する電線を外界温度より高い一定温度にジュール加熱しておき、その温度を変化させる外界要因、例えば、流速、角加速度、混入成分に依存する気体の熱伝導度などを検出することができる。これらはいずれも、熱の流れのインピーダンスの変化が加熱線条の温度を変えている。

センサの熱線条自身が着火源になり得るが、火種を局所に閉じ込めて爆発炎に成長しないような防爆の手立てを講じなければならない。そのために、JIS C 0901 [電気機器の防爆構造（炭坑用）] または JIS C 0903 [電気機器の一般用防爆構造通則] が定められている。狭い隙間は粘性境界層で埋められている。ブラウン運動する分子の拡散の流れは通すが、火炎の対流は遮断する。

上記の JIS M 7626 は、「熱伝導式」と「燃焼式」に分けられる。組成変化は熱伝導だけでなく粘性率も変える。「熱伝導式」に関し、JIS は粘性率、流速、角加速度には触れていない。空気中に混入したガスが可燃性であるときには、空気の熱伝導度と粘性率が変わるだけでなく、熱線条が高温のときその表面で触媒燃焼し発熱する。線条の触媒活性を抑制するために、例えばメタンガス用では 180℃ 程度にする。この温度では、化学的に安定なメタンを別にすれば、触媒燃焼を無視できない。多分そのためであろうが、「熱伝導式」は廃れ、「燃焼式」が主流になった。

エネルギー源は、石炭、水力、薪、木炭から石油、天然ガス、原子力に移ってきた。これと同時に、工場だけでなく一般家庭でのエネルギー消費量が急増し、地上施設でのガス爆発事故も増した。炭坑内の安全対策が地上施設に展開されねばならなくなった。かくて、ガスセンサとガス洩れ警報器がビジネスとなった。ここで、「燃焼式」の熱線形可燃性ガス自動警報器がその一翼を担った。

触媒燃焼熱センサ (CCT-Sensors) の構成

JIS は、主として性能とその検査の基準を定める。以下には、JIS にとらわれないで構造と働きを述べる。CCT は Catalytic Combustion-Thermometric の頭

字語 (acronym) であり、私の命名による。JIS が称する「燃焼式」の用語に違和感を覚える。燃焼 (combustion) は気相中でおこり、高温部を炎といい、炎の最高温度を燃焼温度というのが一般的である。この燃焼は連鎖反応であり伝播する。伝播速度を燃焼速度 (rate of burning) という。

可燃ガスと酸素や空気などの混合気には、混合の割合について可燃範囲すなわち燃焼限界 (limit of inflammability) があり、燃料濃度が上限を超えて濃過ぎて下限以下で薄過ぎて燃焼は起こらない。つまり、点火しても連鎖反応が持続せず火種が立ち消えて燃焼の伝播がおこらない。ガスもれ警報は燃焼する下限界に達する前に発せられなければならない。単なる「燃焼式」では困るのである。

化学反応する物質系に、微量を添加して、反応速度を顕著に増したり特定の反応を選択的に進行させる物質が触媒である。触媒物質は反応生成物に含まれず反応の前後で変わらない。触媒作用は、触媒への反応物分子の配位または吸着、触媒上での反応および生成物分子の脱離の経路をたどらせて、反応の活性化エネルギーを低下させる。従って、気相燃焼しない希薄濃度であっても固体触媒表面で反応が進行し発熱する (contact catalysis)。熱線条に用いる金属の表面も触媒作用するが、必ずしも活性度は高くない。

警報器であるから、常時無休でスタンバイして非常時に備えねばならない。特性が安定で長寿命、小型で小電力が求められる。そのため、太さ 15~50μm の白金線を 8~10 回捲いたコイルが熱線条に用いられる。しかし、柔らかい白金細線は加熱中にクリープ（這うようにゆっくり変形）し、コイルピッチを長期安定に保ち難い。

カオリンなどの粘土質鉱物の泥漿の適量をコイルに接触させると表面張力によりコイルを肋骨とする球形になる。乾燥後コイルのジュール熱で焼成しムライト球をつくる。コイルの白金の再結晶化が生じない温度と時間の制約があるので、焼成体は多孔性である。

この球を塩化白金酸水溶液にディップ、乾燥後、減圧下または還元雰囲気中で焼成し白金黒を析出させる。同様に、塩化パラジウムあるいは三塩化ロジウム水溶液を使って黒色の Pd あるいは Rh を析出させる。これらを触媒球とよぶことにする (図 1)。ムライト球は、白金コイルの変形防止と触媒担体の 2 役を演じる。担体上の触媒活性は、白金素線のそれよりもかなり高い。

直径 1mm に満たない黒色球の両端から出る白金線

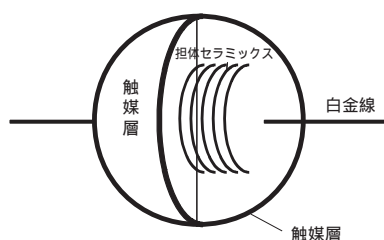


図 1 触媒球の一部断面図 白金線コイルは触媒球ヒーターと抵抗温度計を兼ねる．触媒担体セラミックはコイルの変形防止にも役立つ．

を，絶縁体ベースを貫通する 2 本の金属 (Ni) 線ステムにスポット溶接する．これを，ホイットストーンブリッジに検出辺として組み込む．

ブリッジ補償辺の形成には 2 通りがある．① 検出辺と同等の触媒球を外気から遮断する密閉容器に入れる．検出球と補償球は異なる環境に置かれる．② 触媒非活性の非担持ムライト球を補償球とし，触媒活性の検出球と同じ外気に曝す．

触媒燃焼熱センサの熱流回路

ともに 300~600℃ の検出球と補償球に接して熱せられた空気は浮力により上昇気流をつくる．これを自然対流とよぶ．検出球室にポンプでサンプル気体を送り込む場合には強制対流が付け加わる．これらの流れの中で，球は粘性境界層に包まれる．この層は球対称ではなく鉛直軸対称であるが，沖合いの対流空間とは異なり極めて遅い輸送方式に従う．濃度勾配に駆動される拡散による分子輸送および温度勾配に駆動される熱伝導による熱輸送である．これらはいずれも分子のブラウン運動にもとづく効率の低い輸送であり，対流に比べて桁違いに高い輸送路インピーダンスを担う．

2 つの球で毎秒発生したジュール熱は，粘性境界層を横切る熱抵抗，ベースステムに懸架する白金線およびシュテファン-ボルツマン放射の並列流路を経て流れ出る．触媒球では表面反応熱がこれに加わる．熱流回路を図 2 に示す．下記の諸量 (図示) をキルヒホッフの法則に用いれば， ΔT_p が得られる．

Q_E : 白金線の電力消費に等しいジュール熱流源

Q_c : 触媒球表面における燃焼発熱速度に等しい熱流源

T_0 : 沖合い気流温度に等しい基準温度，

T_p : 白金線コイルのスタンバイ温度，

T_s : 触媒表面のスタンバイ温度，

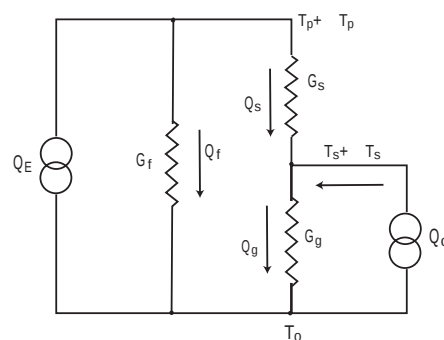


図 2 触媒燃焼熱センサの熱流回路．

Q_E および Q_c は，定常状態で，定温度源ではなく定熱流源として働く．熱流の単位は $W (=J/s)$ である．

ΔT_p : 接触燃焼による白金線コイルの温度上昇，

ΔT_s : 接触燃焼による触媒表面の温度上昇，

G_f : ステムへの懸架白金線の熱コンダクタンスとシュテファン-ボルツマン放射の熱コンダクタンスの並列和，

G_s : 触媒担体の熱コンダクタンス，

G_g : 触媒表面上の粘性境界層の熱コンダクタンス

Q_f, Q_s, Q_g : それぞれ G_f, G_s, G_g を流れる熱流

ここで， $G_s > G_g \gg G_f$ である．

触媒球の反応発熱速度

可燃ガスと酸素が消費される触媒表面では，それらの濃度は沖合い対流空間よりも低いので粘性境界層を横切って濃度勾配が生じる．この濃度勾配は沖合いから表面への拡散の流れを駆動する．ただし，酸素の絶対量は多いので，その流れは律速過程ではない．一方，反応生成物分子は表面から沖合いに向けて拡散の流れをつくる．

触媒球における発熱速度 Q_c を考えよう．単位は $J/s=W$ であり，ジュール発熱速度 Q_E とともに，熱流源を構成する．

沖合い気流中の可燃分子数密度 : c_0 (m^{-3})，

触媒球表面上の平均自由行程の厚さの層の可燃分子数密度 : c_s (m^{-3})，

沖合いから上記の表面層に達する可燃分子の流れ : J ($1/s$)，

上記の流れの抵抗 : Z (s/m^3)

とすると，

$$J = (c_0 - c_s)/Z .$$

平均自由行程に等しい厚さの層の可燃分子 $c_s(m^{-3})$ の

雑学講座

うち、温度 = T_s の触媒表面に入射しかつ付着する割合 $A(T_s)$ (m^3/s) の分子が、ボルツマン係数に従って酸化反応して消滅する．反応の活性化エネルギー = E ，ボルツマン定数 = k とするとき、消滅速度 B ($1/\text{s}$) は

$$B = A(T_s) \exp(-E/kT_s) c_s = K(T_s) c_s$$

ここで、 $K(T_s) \equiv A(T_s) \exp(-E/kT_s)$ とおいた．次元は $[K] = \text{m}^3/\text{s}$ である．

定常状態において、 $J = B$ であるから、

$$c_s = c_0 / (KZ + 1) .$$

1 可燃分子あたりの反応熱 = H (J) とすると、触媒燃焼の発熱速度 Q_c (J/s) は、

$$Q_c = KHc_s = Hc_0 / (K^{-1} + Z) .$$

Q_c は測られるべきガス濃度 c_0 に比例する． K と Z の制御が技術の課題である．

ここで、触媒温度 T_s を高低 2 領域に分けて考えよう (図 3) ．

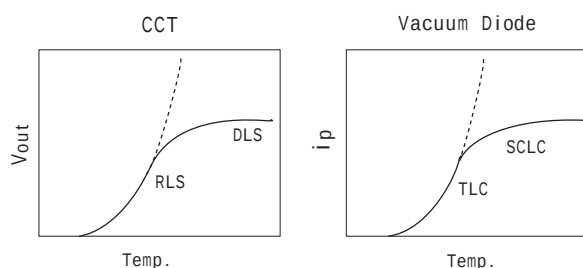


図 3 触媒燃焼熱 (CCT) センサのブリッジ出力 V_{out} の触媒温度依存と 2 極真空管の陽極電流 i_p の陰極温度依存．

T_s が低く、 $Z \ll 1/K$ である温度領域では

$$Q_c = KHc_0 = A(T_s) \exp(-E/kT_s) Hc_0 .$$

$A(T_s) \propto T_s^{-1/2}$ であるから、この式は温度とともに指数関数増加する反応律速式である．これは、2 極真空管の温度制限電流 (Temperature Limited Current : TLC) のリチャードソン - ダシュマンの式とほぼ同形式である．陰極の熱電子放射率が劣化し空間電荷密度が減少したとき、この領域に入り動作が不安定になる．CCT においても、発熱速度が、触媒の活性度と温度に強く依存する不安定動作領域であり、Reaction Limited Sensitivity (RLS) をもつ．

T_s が高く、 $Z \gg 1/K$ である温度領域では

$$Q_c = Hc_0 / Z .$$

この式は、発熱速度が触媒温度に依存せずに、可燃分子の供給速度に制限される輸送律速式である．これは 2 極真空管の空間電荷制限電流のラングミュアの式と同形式である．陰極温度が高く熱電子放射が増して陰極前面に形成された空間電荷層が熱電子放射を抑制する負フィードバック機構が働いて、陰極温度に依存しない安定動作 (Space Charge Limited Current : SCLC) が実現する．CCT では、触媒温度が高くなると指数関数的に反応速度が増すけれども、触媒前面に形成された粘性境界層の輸送抵抗 Z が、可燃分子の供給速度 J を制限するので、触媒の活性度と温度 T_s に依存しない安定動作 (Diffusion Limited Sensitivity : DLS) が実現する．CCT センサの性能向上は Z の制御に集約される．その内容はここでは述べない．

かくて、触媒球の発熱速度 $Q_c = Hc_0 / Z$ は、図 2 の熱流回路の熱流源 Q_c であるから、キルヒホッフの法則に従って白金線の温度上昇 ΔT_p を与える． ΔT_p は白金線の電気抵抗変化 ΔR を決め、ブリッジの非平衡出力 V_{out} (図 3) を与える．

技術開発者たちは、平素は JIS とそれに倣った理論を念頭には置かないで、やみくもに試行錯誤を繰り返しているのが現実であろう．しかし、触媒燃焼式可燃ガスセンサの技術向上を間違った理論が阻害している事例も見られる．

付録 JIS M 7626 の一部再録

燃焼法によるガス検知器においてガス検知熱線条のガスの燃焼によって生じる電気抵抗の変化は、ガスの燃焼によって生じる温度に比例するので

$$\Delta R = \alpha \Delta T = \alpha \Delta H / C = \alpha a m Q / C \quad (4)$$

であたえられる．

- ここに ΔR : 熱線条のガスの燃焼による電気抵抗の変化
- α : 熱線条の電気抵抗の温度係数
- ΔT : ガスの燃焼による温度上昇
- ΔH : ガスの燃焼によって生じる発熱量
- C : 熱線条の熱容量
- m : ガスの濃度
- Q : ガスの分子燃焼熱
- a : 熱線条によって定まる定数