排ガス組成がメタン酸化触媒のメタン酸化性能に与える影響 PS-11

環境·動力系 *新田 好古,市川 泰久,仁木 洋一,益田 晶子,平田

1. はじめに

リーンバーンガスエンジン(ガスエンジン)は、温室効果の 高いメタン(CH4)が未燃のまま排出される「メタンスリップ」 の懸念があるため、その対策が求められる. ガスエンジン排 気後処理による CH4除去を目的に、CH4酸化性能の高い白金系 の貴金属を用いた触媒の研究開発が進められており、とりわ けパラジウム(Pd)触媒は、CH4酸化能力が高く、比較的低い排 ガス温度下でも性能が発揮されることから、実用化に向け期 待される.一方,運転条件の変化に伴う舶用ガスエンジンの 排気組成の変化が、複数種類の白金系貴金属を担持した CH4 酸化触媒の性能に与える影響は未解明である.

著者らは、これまで Pd 触媒の CH4 酸化性能評価法に関する 研究を行ってきた1). 本報は、舶用ガスエンジン排気下にお ける CH4 酸化触媒の性能を明らかにするため、排気組成とし て特に H₂O 及び NO 濃度の変化が CH₄酸化触媒の性能に与える 影響を調査した結果を報告する.

2. 実験装置及び方法

2. 1 実験装置

図 1 は、CH4 酸化触媒の性能を評価するために用いる触媒 性能評価装置(マイクロリアクタ)の概要を示している.同 装置は、模擬排ガス生成ユニット、触媒サンプルを加熱する ための電気炉,精製水を噴射する水分濃度調整用ポンプ,電 子天秤及び蒸発器などからなる. 模擬排ガス生成ユニット は、圧縮空気及びボンベガスから酸素(02),窒素、一酸化 窒素 (NO) 及び CH4 の流量を, マスフローコントローラで制 御しながら混合ガスを調製する。これによりガスエンジン排 出ガス組成をシミュレートし、CH4酸化触媒に流通させること が可能である. また、H₂O 濃度は、液体クロマトグラフィ用ポ ンプを用いて精製水を蒸発器に供給することで調節する. 触 2.3 試験触媒 媒サンプルは電気炉内に設置され、流通する模擬ガスの温度

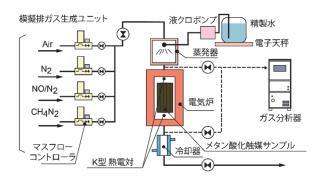


図-1 触媒性能評価装置(マイクロリアクタ)の概要

を 500 ℃ 程度まで変化させることができる. CH4 酸化性能は, ガス分析器(Horiba, MEXA-FTIR 6000) を用いて, 触媒入口及 び出口における CH4 濃度 (それぞれ C inlet 及び C outlet とする) を測定し、式(1)で定義した CH_4 酸化率 η を用いて評価した.

$$\eta = 1 - \frac{C_{outlet}}{C_{intlet}} \tag{1}$$

2. 2 実験方法

本研究では、模擬排ガスの温度を、触媒入口で250°C-450 °Cになるように設定し、さらに触媒入口の CH4濃度を一定と して、 H_0 または NO 濃度を変化させたときの η を評価した. 試験条件を表1に示す. ガスエンジンの高負荷率時の排気組 成を想定し、触媒入口 CH4 濃度が 2500 ppm, H₂0 濃度 0 %の 条件を dry とし, 所定の水分濃度になるように水蒸気を加え た条件を wet とした. なお, NO 濃度は, 2 ストロークサイク ルのガスエンジンの窒素酸化物(NOx)排出濃度を考慮して設 定し、NO 濃度を変化させた実験は、dry 条件のみで行った. 測定時の模擬排ガスの総流量は 16.7 L/min (0°C, 101 kPa の基準状態に換算した流量),空間ガス速度(SV値)は 5.0×10⁴/h とした.

表 1 CH4 酸化性能試験条件

CH ₄ 濃度 [ppm]	2500
02 濃度 [%]	10
H ₂ O 濃度 [%]	0, 0.5, 5, 10, 15
NO濃度 [ppm]	0, 100, 500, 1000, 1500

本研究に使用した CH4 酸化触媒は、ガスエンジン排ガス用 として市販されている, 複数の白金系の貴金属を担持したハ ニカム型触媒(セル寸法 400 cell/inch²)である。実験では, 同触媒をマイクロリアクタに設置可能なサイズである 20 mm×20 mm×50 mm に切り出して用いた.

3. 実験結果及び考察

3. 1 H₂O 濃度の影響

排気組成中の H₂0 濃度の変化が触媒の CH₄ 酸化性能に与え る影響を明らかにするため、H₂O 濃度を変化させたときの各 温度における η を測定した. 図 2 は, H₂O 濃度を 0-15 %の範 囲で変化させ、触媒入口温度を 250 °C から 450 °C の間で変 化させた時の性能曲線を示している. H₂O 濃度を増加させる と H₂O 濃度 0.5%程度から性能曲線が高温側にシフトし、H₂O 濃度 5%以上ではほとんど変化がなくなる. また dry 条件においては、 η が 80%を超える温度は 320 °C 程度であるのに対し、 H_2 0 濃度 5%では、410 °C 程度になる. 一方で、 H_2 0 濃度によらず、450 °C以上では η の低下は発生しないことが確認された. 過去の文献では、450 °C を超えると Pd 触媒表面への H_2 0 の吸脱着速度が平衡状態に達するため、 η の低下が目立たなくなることが指摘されており 2 0、同様の現象が起きたものと推測する. このことから、 η の低下は、触媒表面への H_2 0 の吸着によるものと推測される. また、これらの結果から、舶用ガスエンジンの排気温度として想定される 300-400 °C の温度域において、 CH_4 酸化触媒を使用する場合、 H_2 0 濃度による影響を強く受けることが確認された.

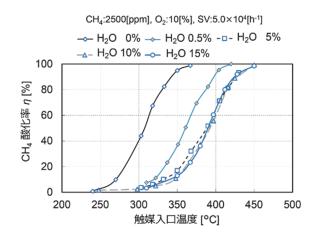


図-2 CH₄酸化性能に与える水分濃度の影響

 $H_{2}0$ 濃度による CH_{4} 酸化性能が低下する影響が,どの程度の時間スケールで発生するかを確認するため, CH_{4} 酸化性能試験の途中において,触媒入口温度 300 °C に維持し, $H_{2}0$ 濃度 5% の wet 条件から dry 条件,さらに wet 条件へと変化させたときの, η の変化を調査した.図 3 はその結果を示している.wet 条件で急速に低下した η は,水分がなくなると数分程度で再び元の η に戻った.また,これらの操作を繰り返しても η の低下と回復を繰り返すことが確認できた.従って, $H_{2}0$ 濃度による CH_{4} 酸化性能の低下は,永久的なものではなく,水分共存の雰囲気下において起こることが確認できる.

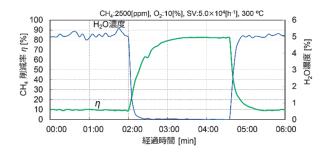


図-3 CH4酸化性能に与える水分影響の時間変化

3. 2 NO 濃度の影響

排気組成中の NOx 濃度の変化が CH 酸化触媒の性能に与える影響を明らかにするため、触媒入口温度を一定として、NO 濃度を変化させたとき η を測定した。図 4 は、その結果を示している。NO 濃度 0 ppm における η は、図 2 の結果と概ね一致する。NO 濃度を増加させると η の低下が確認され、触媒入口温度が低いほど、その影響が強く出ることが確認された。この原因として、触媒に使用される白金系貴金属に NO が吸着する性質のあることが考えられる 3。すなわち、触媒表面への NO 吸着によって CH 酸化性能が低下する可能性がある.一方で温度が高くなると NO の脱離反応が強く表れるため、NO の吸着量が減少することが知られている 3.このため、温度が上がるにつれ、NO が触媒表面に吸着する影響が小さくなり、 η の低下が抑えられたものと推測される.ただし、250 の結果は、元の η が低く、NO 濃度による影響が小さいものと考える.

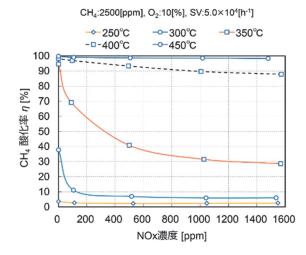


図-4 CH4酸化性能に与える NO 濃度の影響

4. まとめ

舶用ガスエンジン排気の模擬ガスを用いて、 CH_4 酸化触媒の酸化性能を明らかにするため、 H_2O 及び NO 濃度の変化が Pd 触媒の CH_4 酸化性能に与える影響を調査した。この結果、 H_2O 濃度及び NO 濃度が高くなるほど CH_4 酸化率が低下し、特に排ガス温度が 350 C以下では、その差が大きくなることが確認された。このため、舶用ガスエンジンに CH_4 酸化触媒を搭載する場合、これらの特性を踏まえる必要がある。

参考文献

- 1) Y Nitta, et.al., Marine Engineering, 2019, 54 (5), pp. 765-772. https://doi.org/10.5988/jime.54.765.
- 2)D. Ciuparu, et.al., Applied Catalysis A: General, 216, 1-2 (2001), pp. 209-215.
- 3) J. Parks, et. Al, ICEF2004-0871, 2004, pp. 153-164. https://doi.org/10.1115/ICEF2004-0871.