メタン酸化触媒の水分による性能低下メカニズムに関する研究

新田 好古*

Investigation on Deactivation Mechanism Caused by Water Vapor on Methane Oxidation Catalyst

by

NITTA Yoshifuru

Abstract

Lean-burn gas engines have become increasingly constructed in the maritime industry recently because they can reduce NOx, Sox, and CO₂ emissions. However, there is a concern that they contribute to global warming due to the methane slip from the unburned methane (CH₄). Advancements in exhaust aftertreatment techniques are crucial for lean-burn gas engines. In particular, a palladium (Pd) catalyst for CH₄ oxidation can potentially provide a countermeasure for the slipped methane because it can activate at a lower exhaust temperature compared with other platinum groups. However, deactivation of CH₄ oxidation caused by water vapor (H₂O) needs to be addressed. This study investigated the effects of exhaust temperature and gas composition on active sites on the Pd catalyst to clarify CH₄ oxidation in the exhaust gas from lean-burn gas engines. Consequently, it is found that high active sites on the Pd catalyst were related to high CH₄ oxidation. To estimate the effective active sites in the exhaust gas, it has been developed an estimation method for effective active sites at various exhaust temperatures. This paper introduces the experimental results of possible impacts of temperature, composition of simulated exhaust gas, and effective active sites of Pd catalysts on CH₄ oxidation.

^{*} 環境・動力系 原稿受付 令和 2 年 10 月 20 日

審查日令和2年12月9日

目 次

1 + 3 - 2 + 3 - 2 +	15
1. まえかさ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	•••••45
2. 排気中水分による Pd 触媒の CH4 酸化性能低下要因の把握 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	•••••46
2.1 触媒性能評価装置及び触媒試験片 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	•••••46
2.1.1 触媒性能評価装置 ••••••••••••••••••••••••••••••••••••	•••••46
2.1.2 触媒試験片 ••••••	•••••47
2.2 実験方法 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	•••••47
2.2.1 CH4 酸化性能試験 ••••••	•••••47
2.2.2 CH4 酸化反応の反応速度解析方法 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	•••••48
2.2.3 触媒のキャラクタリゼーション・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	•••••48
2.3 実験結果と考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	•••••49
2.3.1 CH4 酸化性能試験 ••••••	•••••49
2.3.2 CH4 酸化反応の反応速度解析方法 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	·····51
2.3.3 Pd 触媒の担持量が Pd 表面積に及ぼす影響 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	
3. Pd 触媒の排気中における有効活性点の評価 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	53
3.1 Pd 触媒の有効活性点評価法 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	•••••54
3.1.1 Pd 触媒の活性点評価モデル動的 CO 吸着量評価装置・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	••••• 54
3.1.2 動的 CO 吸着量評価装置 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
3.2 動的 CO 吸着量の測定方法 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	•••••57
3.3 排気温度下における CO 吸着量評価・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	
3.3.1 触媒体積とキャリアガス流量の関係が CO 吸着量に与える影響・・・・・・・・・・・・・・	••••• 59
3.3.2 Pd 担持量が CO 吸着量に与える影響 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	60
4. まとめ ・・・・・	•••••61
参考文献 •••••	62

記号

A_c : 触媒試験片を通過するキャリアガスが流路断面積	[cm ²]
A _m : Pd 表面積	$[m^2/g]$
$\alpha: CO_2$ ピーク面積と CO_2 物質量の比	[mol/ppm s]
C _{inlet} :触媒入口メタン濃度	[ppm]
Coullet: 触媒出口メタン濃度	[ppm]
<i>d_{co}</i> : CO 吸着量から計測した Pd 粒径	[nm]
dxRD:X線回折装置で計測したPd粒径	[nm]
E:活性化エネルギー	[J/mol]
$\eta: CH_4$ 酸化率	[-]
k:反応速度定数	[h ⁻¹]
$k_0: 初期頻度因子$	[h ⁻¹]
LV:線速度	[m/s]
$m_c: 触媒試験片の質量$	[g]
σ: Pd 原子の占有断面積	[m]
Pa: 定量管内の測定ガス圧力	[MPa]
<i>ρ</i> : Pd 原子の密度	$[g/cm^3]$
Q_c : キャリアガスの体積流量	[dm ³ /min]
R: 気体定数	[J/mol K]

$S_{co}: CO_2 脱離ピークの面積$	[ppm·s]
<i>S</i> _{co} :: 定量管内 CO ₂ のピーク面積	[ppm·s]
SV:触媒の空間速度	[h ⁻¹]
T _a :試験室温度	[K]
Va:定量管内の体積	$[cm^3]$
Vc: 触媒試験片の体積	$[cm^3]$
<i>V_{co}</i> : 排気温度における CO 吸着量	[cm ³ /g]
<i>V_m</i> : 室温付近における CO 吸着量	[cm ³ /g]
x_{co} : 飽和吸着していた CO の物質量	[mol]
x_{co2} :定量管内 CO_2 の物質量	[mol]

1. まえがき

国際的な環境問題への関心の高まりから、国際海事機関(IMO)では船舶からの環境負荷物質排出に関する規制を年々強化している.このため、海運業界では、これらの環境規制に対応する手段として、近年、排気後処理設備を必要としない天然ガスを燃料に使用するガスエンジンの採用を検討している.特に NOx 規制にも対応可能なリーンバーンガスエンジン(舶用ガスエンジン)が市場に出回りつつあるものの、温室効果ガスの一種であり、二酸化炭素(CO₂)と比較して温室効果が25倍程度高いCH4を未燃のまま排出するメタンスリップの懸念がある.舶用ガスエンジンにおけるメタンスリップの主な要因は、気筒内のピストンリング近傍に生じる微小な隙間やシリンダ壁表面近傍に火炎が届かず、未燃CH4が排気に混入することで発生するとされている¹⁾.このため、エンジンメーカーを中心にインエンジンにおけるメタンスリップ低減に向けた研究開発が行われている.一方で、将来的に船舶からのCH4排出量に対する規制が検討された場合、新船に搭載する舶用ガスエンジンの選択肢拡大や既存船への対策技術拡大という観点からも、排気後処理装置によるCH4低減技術も重要と考える.

排気後処理によるメタンスリップ低減技術として、CH4酸化触媒を用いて、排気中のCH4を酸化しCO2と水に 転換する方法が挙げられる.CH4酸化触媒に関する研究開発は、主に天然ガス自動車の排出物質を低減するため、 白金系の貴金属である白金(Pt)やパラジウム(Pd)を対象とした研究が中心におこなわれてきた²⁾⁻¹¹⁾.これらの研究 では、ストイキ条件²⁾、リーン条^{3),4}においてそれぞれで使用される様々な CH4酸化触媒の CH4酸化性能が調査 され、特に Pd 触媒がより高い CH4酸化性能を発揮することが報告されている^{3,4)}.一方で、Pd 触媒は、高い CH4 酸化効果を示す一方で、水分共存下において性能低下を起こすことも報告されており⁶⁾⁻¹¹、実用的な CH4酸化触 媒の研究開発にあたり大きな障害となっている.この水分による CH4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ものであること報告されており、dry 条件から水分を加えて wet 条件に変化 させた場合、水分があるときにこの CH4酸化率が急速に低下し、水分がなくなると再び元の CH4酸化率に戻るこ とが報告されている^{8,9)}.また、この CH4酸化性能の低下の度合いは、水分濃度が高いほど強く現れることが報 告されている^{7,11}.

この原因については様々な研究がなされており、主な理由として水分共存下では H₂O 分子が Pd 触媒上に吸着 し CH₄酸化反応を阻害し、水分がなくなるとこれが脱離することで起こると考えられている ⁵⁾⁻¹¹⁾. この具体的な 阻害メカニズムとして、Pd 触媒上における酸化パラジウム(PdO)により、CH₄分子中の H 原子が引き付けられ、 CH₄分子が Pd に吸着することにより CH₄酸化反応が開始されるが、水分共存下では PdO が CH₄分子中より先に H₂O と反応し、水酸化パラジウム(Pd(OH)₂)を形成することにより、CH₄酸化反応が開始されなくなるメカニズム が提案されている⁶⁾. 当該メカニズムは、Pd 触媒の水分による CH₄酸化反応阻害を研究する上で、基礎的なメカ ニズムとして研究が進められた. その後、Pd 触媒上の CH₄酸化反応プロセスの一部において、Pd 活性点上で酸 素分子(O₂)が分解され、この O 原子が担体を酸化させること、さらに担体から O 原子が Pd 活性点を酸化させる ことが確認されている¹⁰⁾. このため、Pd 触媒における水分による CH₄酸化反応阻害メカニズムは、(Pd(OH)₂)の 形成ではなく、主に担体表面にヒドロキシル基が吸着する"hydroxyl accumulation"が、担体と Pd 間の O 原子の移 動を妨げることで CH₄酸化反応プロセスを不活性にする仮説が提案され、現在も研究が進められている^{6,10,11)}. 本研究では、舶用リーンバーンガスエンジンのメタンスリップの後処理対策技術として Pd 触媒を用いた触媒 反応器を設計するために、ガスエンジン排気中における Pd 触媒の評価手法の構築と有効性評価を行った.ガス エンジン排気温度及び組成下における Pd 触媒の CH4 酸化性能評価を行い、水分共存下であっても活性点量が多 い Pd 触媒が、高い CH4 酸化性能を示すことが確認された.この結果から、舶用ガスエンジン排気中における Pd 触媒の CH4 酸化性能を評価するためには、排気環境下においてどの程度の活性点量が有効に作用しているか、ま た、温度や水分などの影響を受けてどのように変化するか、を把握することが重要であることが明らかとなった. このため、ガスエンジンの排気温度相当の場における CO 吸着量から活性点量の評価を可能とする、CO 吸着量 評価法の考案及び評価装置の構築を行い、排気温度と CO 吸着量の関係について調査した.

2. 排気中水分による Pd 触媒の CH4 酸化性能低下要因の把握

本章では、舶用リーンバーンガスエンジン排気環境下における Pd 触媒の性能評価を行うため、模擬ガスエンジン排気温度及びガス組成が Pd 触媒の CH4酸化性能に与える影響を調査した結果を報告する.

2.1 触媒性能評価装置及び触媒試験片

2.1.1 触媒性能評価装置

図1は、Pd 触媒のガスエンジン排気中における CH4酸化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.マイクロリアクタは、ガスエンジン排出ガス組成をシミュレートするため、 圧縮空気とボンベガスからの N₂、O₂ 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 し、Pd 触媒に流通させることが可能である.また、水分濃度は、液クロ用ポンプを用いて精製水を蒸発器に供給 することで調節した.Pd 触媒の CH4酸化性能の評価は、触媒試験片を電気炉内に設置し、流通する模擬ガスの温 度を変化させ触媒の入口温度を任意に設定した.触媒の入口及び出口のガス濃度をガス分析器(Horiba, MEXA-FTIR 6000)を用いて測定することで行った.触媒の入口温度は、電気炉により 200°C から 500°C の範囲で任意に 設定して計測を行った.



図1 触媒性能評価装置の概要¹²⁾

2.1.2 触媒試験片

図2は本研究で使用した Pd 触媒を示しており、一般化学合成用に市販されている既存の Pd 触媒を用いた.当該 Pd 触媒は、球状の γ -Al₂O₃の担体表面に Pd がコーティングされた Pd/Al₂O₃触媒である.ここで、 γ -Al₂O₃の担体は、多孔性に富むため表面積が大きく、担持貴金属の分散に役立つ反面、比較的水分を吸着しやすい性質があることから、水分吸着の評価を行うのに適しているものと考えた.触媒のサイズは、直径が φ =2-4 mm 程度であり、Pd 担持量は 0.5、1.0、2.0 mass%のものを用いた.なお、CH4酸化性能の比較をするため、同程度のサイズの γ -Al₂O₃の担体として Pt 0.5 mass%をコーティングした Pt/Al₂O₃触媒(Pt 触媒)も用いた.



図2 Pd 触媒の外観

2.2 実験方法

2.2.1 CH4酸化性能試験

表1は、ガスエンジン排気の模擬排気組成中におけるPd 触媒のCH4酸化性能試験の条件を示している.この ガス組成は、所内に設置された実際のガスエンジンの排出ガス分析結果を参考に設定した.総流量は、ガス分析 に十分なガス量を確保するため、13.5 dm³/min とした.

表 1 CH4 酸化性能試験条件 ¹²			
Gas composition	Dry Wet		
CH ₄ concentration[ppm]	2500		
O ₂ concentration [%]	10		
H ₂ O concentration [%]	- 10		
N ₂	Balance		

また、CH4酸化率 η は、触媒入口及び出口濃度である C_{intlet} 及び $C_{outtlet}$ を用いた式(2.1)によって定義される.

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

(2.1)

触媒の性能評価の条件として、触媒が暴露される流れ場における流量と触媒量の関係がどのような状態で評価 されたかを把握することは重要である。そこで、流量と触媒量の関係を表すパラメータとして、触媒試験片の体 積(V_c)とキャリアガスの体積流量(Q_c)を用いて、以下の式で定義される空間速度(Gas hourly space velocity, SV 値)を 導入した。本研究では、各触媒試験片の温度に対する CH4 酸化率の違いを明確にするため、SV 値を 5.00×10^4 h⁻¹一定として、各試験条件における温度に対する η をプロットした CH4 酸化性能曲線を取得した。

$$SV = 60 \cdot 1000 \cdot \frac{Q_c}{V_c} \tag{2.2}$$

ただし、Pt 触媒の CH4酸化率は、SV 値を $1.50 \times 10^4 \, \text{h}^{-1}$ 一定として、各温度における η を取得した.

2.2.2 CH4酸化反応の反応速度解析方法

各試験条件における CH4 酸化性能曲線の結果を詳細に比較するため,反応速度解析を用いて水分が Pd 触媒の CH4 酸化性能へ与える影響について評価する. 舶用リーンバーンガスエンジンの排気条件において, Pd 触媒上の CH4 の酸 化反応は式(2.3)の反応式で示される.

$$CH_4 + 2O_2 \to CO_2 + 2H_2O \tag{2.3}$$

本研究では、CH4濃度が2500 ppm、O2濃度が10%の条件で検討を行っており、CH4濃度のオーダーがO2濃度のオー ダーに比べて、極めて小さいことから、式(3)おけるO2濃度の変化が無視できるものと仮定できる.これにより、CH4 酸化反応は疑似一次反応とみなすことができるため、CH4の反応速度は式(2.4)で表すことができる.

$$\frac{d\left[CH_{4}\right]}{dt} \approx -k\left[CH_{4}\right] \tag{2.4}$$

また、反応速度定数 k は、性能曲線の結果をもとに、式(5)から得ることができる.

$$k = -SV\ln(1-\eta) \tag{2.5}$$

さらにkを,式(6)のアレニウスプロットに従うものと仮定し,式(6)の両辺の対数をとった式(7)で表されるアレニウスの式に近似させることによって,温度に対するkの実験式を得ることができる.各性能曲線から得られるkとその時の温度Tを用いて最小二乗法を用いることにより,活性化エネルギーE及び初期頻度因子 k_0 を決定した.なお,同解析に使用した η 及び温度は,温度に対する η の変化が明確な領域として,20–80%の範囲の結果を用いた.

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{R}\frac{1}{T}\right)$$

$$\ln\left(k\right) = -\frac{E}{R}\frac{1}{T} + \ln\left(k_0\right)$$

$$(2.7)$$

2.2.3 触媒のキャラクタリゼーション

Pd の担持量と CH4 酸化性能の関係を検討するため, Pd の担持量が Pd 触媒の活性点量に与える影響を調査した. CH4酸化触媒における活性点量は, 触媒表面における Pd の量により決まることから, Pd 触媒上の Pd 表面積を求めることにより活性点量を代表する. この Pd 表面積を求める手法として,本研究では CO パルス法による CO 吸着量の測定法^{17,18}に着目した. この手法は, Pd 触媒表面の金属 Pd に CO が化学吸着する性質を利用し, CO の吸着量から Pd 表面積及び粒径等を評価する手法であり, 触媒評価の基本的な手法として広く使用されている. 触媒試験片の室温付近における CO 吸着量 の測定は,多検体金属分散度測定装置(BEL-METAL-3,

MicrotracBEL Corp.)により実施した. 触媒試験片の前処理及び V_m の測定条件は,文献 ¹⁷の測定方法を参考に行った. また, V_m は,0°C,101 kPa の標準状態に換算して評価した. また,触媒上の Pd 粒径を測定にあたり,Pd 表面積 及び CO 吸着による Pd 粒径 は,すべての Pd 表面が CO で覆われ,Pd/CO=1 の化学量論で吸着していることを仮定し ^{18),19},以下の式(2.8)及び(2.9)を用いて決定した.

$$A_{m} = \frac{V_{m} \cdot 6.02 \times 10^{23} \cdot \sigma_{m} \times 10^{-18}}{22414 \cdot m_{c}}$$
(2.8)

$$d_{CO} = \frac{6000}{\rho A_m} \tag{2.9}$$

ここで, σは Pd 原子の横断面積: 0.0787 nm², ρは Pd の密度: 12.02 g/cm³を示している²⁰⁾.

また, CO 吸着量による Pd 表面積測定の妥当性を検証するため,XRD 解析装置(Rigaku, RINT-2550VB1L)を用いて,Pd 触媒上の Pd 粒径の計測を行う.本研究では,CO 吸着測定の結果から式(2.9)を用いて得られる Pd 粒径が,XRD により測定される Pd 触媒上の Pd 粒径と一致することを確認することにより,CO 吸着量測定による Pd 表面積の結果が妥当であると評価できるものと考えた.測定条件の設定,Pd の回折ピークの特定及びパターンの解析の手法は文献²¹⁾を参考に行った.

2.3 実験結果と考察

2.3.1 CH4酸化性能試験結果

水分が Pd 触媒の CH4 酸化性能に与える影響を確認するため、マイクロリアクタを用いて、模擬排気中の定常 流れ場における CH4 酸化率の変化を測定した.反応式は式(2.3)に従うことを仮定する.図3は、dry 及び wet 条 件における 0.5、1.0 及び2.0 mass% Pd 触媒並びに 0.5 mass% Pt 触媒の温度に対する CH4 酸化率を測定した性能 曲線を示している.同図は、既報における Pd 触媒の性能曲線の結果¹²⁾と比較するため、Pt 触媒の性能曲線を追 記した結果を示している.試験は各条件に対して2回行い、プロットはその平均値を示している.各測定点にお ける CH4 濃度測定値に対する誤差は、測定器の計測誤差の範囲内であり、CH4 酸化率の偏差は平均値に対して5% ポイント以内であった.wet 条件における水分濃度は 10%程度とした.ただし、同図中 Pd 触媒の結果は、SV 値 5.00×10⁴ h⁻¹のものを示しているが、Pt 触媒の結果は、SV 値 1.50×10⁴ h⁻¹のものを示している.



図3 dry 及び wet 条件における CH4 酸化性能曲線

同図から, dry 条件では 200 ℃ 程度から CH4 転換反応が発生し, 全ての Pd 触媒において CH4 酸化率が概ね 80% に達するのは、300 ℃ 程度であった.また、同じ温度においては、Pdの担持量が多くなるにつれ、より高い CH4 酸化率を得ることができ, 2.0 mass% Pd 触媒において最も高い CH4酸化率が得られた. 一方で, wet 条件におい ては、dry 条件のときの性能曲線と比較すると、100 ℃ 程度高温側にシフトすることから、水分による CH4 酸化 性能の低下が発生することが確認された.また、2.0 mass% Pd 触媒が、同じ温度における CH 酸化率が最も高く なることが示された. この wet 条件において Pd 触媒の CH4 酸化性能曲線が高温側にシフトする傾向は,過去の 文献が示している傾向 "と同様であり、また、水分濃度の増加と共に高温側へのシフトが大きくなることが報告 されている.一方で,この水分による CH 酸化性能の低下は,Pd 触媒表面への水分の吸脱着速度が平衡状態に達 する 450 ℃ を超えると目立たなくなることも報告されている²²⁾. このため, 舶用リーンバーンガスエンジンの排 気温度として想定される 300-400 ℃ の温度域において, Pd 触媒を舶用リーンバーンガスエンジンのメタンスリッ プ除去に使用することを想定した場合,Pd 触媒の CH4 酸化性能は,CH4 より H2O の吸着速度が上回った影響, 活性点に吸着した H₂O が変化して活性点量が低下した影響の両方を受ける可能性があると考えられる.なお,今 回の測定では、入口出口の温度変化は最大で30℃程度の変化があった。一方で、この触媒前後の温度の変化は、 触媒通過の前後で流れの状態が変化していること、さらに入口温度の変化に伴う動粘度の変化、メタン酸化率の 変化の影響が加わった結果であることから、当該結果のみで触媒上の発熱の影響を評価することは難しいものと 考える.

現状の4ストロークサイクルの舶用リーンバーンガスエンジンは、高負荷率における排気温度は概ね400℃に 達するため、水分によるCH4酸化性能への影響は比較的小さいと考えられる.一方で、沿岸付近等で部分負荷に おける運転を行った場合を想定すると、排気温度がこれより低くなり、水分によるCH4酸化性能への影響が強く 現れると考えられる.さらに、舶用リーンバーンガスエンジンの高効率化のために、2 ストロークサイクルが開 発された場合、ユニフロー掃気により吸気と排気が混ざることにより排気温度がさらに低下し、水分による CH4 酸化性能への影響がより大きくなると予想される.このため、Pd 触媒の高いCH4酸化性能の維持が重要になると 推測される.

また,同図は,Pd 触媒と比べ,Pt 触媒における CH4酸化反応が現れる温度が高いことを示している.特に,Pt 触媒における CH4酸化率の測定は,触媒を通過するガス体積流量を約 1/3 に減らし,Pd 触媒よりも触媒の効果が 出やすい条件である SV 値 1.50×10⁴ h⁻¹ として測定した時の結果を示している.このことから,Pt 触媒と比べ Pd 触媒の CH4酸化性能が高いことが示された.このため以降の研究内容においては,Pd 触媒のみを対象に検討を進めることとした.

次に,水分が Pd 触媒の CH4 酸化性能に与え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, 300℃ における 1.0 mass% Pd 触媒に対して, dry 条件から水分を加えて wet 条件に変化させた場合に CH4 酸化率 がどのように変化するかを調査した.結果を図4に示す.



図4 Pd 触媒における水分が CH4 酸化率に与える影響¹³⁾

同図は、CH4酸化性能試験と同様測定条件下において、300°C における 1.0 mass% Pd 触媒に対して dry 条件か と wet 条件を交互に変化させたときの CH4 酸化率の測定結果である. 同図から、dry 条件から wet 条件に変化さ せた場合、水分があるときに CH4酸化率が急速に低下し、水分がなくなると数分程度で再び元の CH4酸化率に戻 ることが確認できる.また、これらの操作を繰り返しても同様に CH4酸化率の低下と回復を繰り返すことが確認 された.これらの結果から、水分による CH4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 おいて起こるものであることが確認できる.また、この CH4酸化性能の低下の度合いは、水分濃度が高いほど強 く現れることが報告されている^{5,6}.

2.3.2 CH4酸化反応の反応速度解析結果

図5は、dry条件及びwet条件における異なる担持量のPd 触媒のCH4酸化性能に関するアレニウスプロットを示している. 同図において、すべてのプロットは各条件における実験結果の平均値を示し、また、実線は式(7)から得られた近似直線を示している.



図5 dry 及び wet 条件における CH4 酸化性能のアレニウスプロット¹²⁾

同図は、各 Pd 触媒において、アレニウスプロットは直線近似が可能であり、その相関係数は 0.97 程度であったこ とを示している.この結果は、本研究で対象にした CH4酸化反応を疑似一次反応と見なした仮定が適切であり、式(2.4) の近似式が妥当であること、また、式(2.3)に示した反応プロセス以外の、他の反応プロセスが支配的でないことを説 明している.表2は、式(2.7)を用いた近似直線から得られた反応速度パラメータの結果を示したものである.

	Pd loading [mass %]	E [kJ/mol]	$k_0 [\mathrm{h}^{-1}]$
	0.5	110 (±2)	6.67×10 ¹⁴ (±17%)
Dry	1.0	100 (±2)	1.04×10 ¹⁴ (±28%)
	2.0	96 (±4)	6.81×10 ¹³ (±54%)
	0.5	107 (±9)	8.57×10 ¹² (±80%)
Wet	1.0	101 (±6)	4.43×10 ¹² (±67%)
	2.0	98 (±2)	4.07×10 ¹² (±35%)

表 2 dry 及び wet 条件における CH₄ 酸化反応速度パラメータ¹²

同表は、Pd の担持量が増加するにつれて、活性化エネルギーE 及び頻度因子 k_0 が共に低下することが確認される. これは、Pd の担持量の増加に従って、CH₄ と O₂が反応する Pd の活性点が増加したことによるものと考える. このため、Pd の担持量の増加に従って、CH₄ の酸化性能が向上したと考えられる.加えて、同表から、水分がある雰囲気では活性化エネルギーE に影響があまり現れない一方で、頻度因子 k_0 が大きく低下する様子が確認された.この結果は、水分により Pd 触媒上における CH₄の衝突頻度が低下し、活性化エネルギーE が変化しないことから、同じ反応速度を得るのに必要な CH₄ 濃度が増加していることを示している.このことから、水分による CH₄酸化性能の低下は、活性化エネルギーが増加するような触媒自体の性能悪化ではなく、CH₄分子と Pd 触媒との間の衝突を妨げ、反応速度を低下させることにより発生していることが確認された.このため、ガスエンジン 排気温度及び組成下における Pd 触媒の CH₄酸化性能は、水分により CH₄酸化反応が預害されることにより起きていることが明らかとなった.本解析結果から、Pd の担持量の増加が、CH₄酸化反応が発生する活性点の量の増加に影響を与えていること、水分により活性点の量に影響を与えている可能性が高いこと明らかになったと考える.そこで、Pd の担持量が Pd 触媒の活性点量に与える影響について明らかにするため、Pd 触媒上の Pd 表面積を調査した.

2.3.3 Pd 触媒の担持量が Pd 表面積に及ぼす影響

Pd 触媒における担持量と活性点量の代表値である Pd 表面積の関係を考察するため, Pd 上に CO が化学吸着する性質を利用する CO パルス吸着法を用いて, CO 吸着量及び表面積を調査した.図6は,本研究で用いた Pd 触 媒の Pd 担持量に対する CO 吸着量 Vm 及び表面積 Am の関係を示している.



同図は、Pd 担持量が増加するにつれ、CO 吸着量及び表面積も増加する様子を示している.ここで、測定された CO 吸着量及び表面積の数値の妥当性を検証するため、 A_m から換算した Pd 粒径 d_{co} と XRD 解析から得られた Pd 触媒上の Pd 粒径 d_{XRD} の結果を比較した.表3にその結果を示す.

Pd loading [mass %]	d_{CO} [nm]	d _{xrd} [nm]
0.5	4.3 (±0.1)	3.7 (±0.2)
1.0	4.2 (±0.1)	3.5 (±0.1)
2.0	4.4 (±0.0)	4.6 (±0.1)

表3 Pd 触媒上の Pd 粒径解析結果¹²⁾

これらの結果から、本研究で使用した Pd 触媒は、担持量に関係なく、概ね 4nm 程度の粒径を持つ Pd が触媒表 面に分散した状態であることが明らかになった.また、 V_m から換算した Pd 粒径 d_{CO} と XRD 解析から得られた Pd 触媒上の Pd 粒径 d_{XRD} の結果が概ね一致することが確認された.このため、CO 吸着量及び Pd 表面積の測定結果 についても妥当な数値が得られたものと判断する.この結果から、本研究で用いた Pd 触媒は、平均 4nm 程度の サイズの Pd 粒子が表面に付着しており、Pd 担持量が増えることで、Pd 表面積が増加したことが確認された.Pd 触媒上の Pd 表面積が増えるということは、表面上に露出している Pd 原子数が多いことを示しており、CH₄ と O₂ が反応する場である活性点が増加することにつながる.また、図 3 より、Pd 触媒の CH₄酸化性能は、水分共存下 であっても Pd 担持量が多いほど高いことが示されている.これは、水分共存下においても Pd 触媒の担持量が多 いほど、活性点の総数である Pd 表面積も大きいものと推測される.

これらの考察から,実ガスエンジン排気に暴露される Pd 触媒においても,高い CH4 酸化性能を維持するため には、Pd 触媒の活性点量を高く維持することが有用であることを示していると考える.このため,実ガスエンジ ン排気環境下において、Pd 触媒の活性点がどの程度有効に作用しているか,また,温度や水分などの影響を受け てどのように変化するか,を把握することが課題となると考えられる.

3. Pd 触媒の排気中における有効活性点の評価

前節では、Pd 触媒の担持量が多いほど、Pd 表面積が大きく、CH4酸化性能が高くなることが確認されたことから、Pd 表面積が大きいほど、CH4酸化反応の活性点量が多くなることが示唆された.このことから、舶用ガスエ

ンジン排気環境下の Pd 触媒上において、どの程度の活性点量が有効に作用しているか、また、温度や水分などの 影響を受けてどのように変化するか、を把握することはが重要であると考えられる.一方、ガスエンジン排気中 において、Pd 触媒の有効な活性点量を評価した事例は、これまで見当たらなかった.本章は、ガスエンジンの排 気温度相当の場における CO 吸着量から活性点量の評価法の確立を目的に、動的 CO 吸着量評価法の考案及び評

価装置の構築を行い、排気温度とCO吸着量の関係について調査した結果を報告する.

3.1 Pd 触媒の有効活性点評価法

3.1.1 Pd 触媒の活性点評価モデル動的 CO 吸着量評価装置

本節では、考案したガスエンジン排気中における Pd 活性点評価法のモデルについて説明する.まず、Dry 及び Wet 雰囲気における Pd 触媒上の CH4酸化プロセスと Pd 活性点の関係について以下のような反応モデルを設定した.図7は、ガスエンジン排気中における Dry 及び Wet 雰囲気における Pd 触媒上の CH4酸化プロセスの模式図 を示している.Dry 雰囲気では Pd 触媒上に形成された PdO が CH4を酸化させ Pd に還元される同図中左側の反応 と、還元された Pd が雰囲気中の O₂により酸化されて PdO に戻る同図中右側の反応が繰り返され、平衡状態に なっているものと仮定する.このとき、Pd 触媒上の PdO 及び Pd が CH4 酸化反応の活性点と考えられるため、CH4 酸化反応に対して有効な活性点量が多いほど CH4 酸化反応がより発生しやすくなると考えられる.一方で、wet 雰囲気では、活性点となる PdO の一部が H₂O と反応し Pd(OH)₂を形成する平衡状態が現れると考えられる. このため、Pd 触媒上では CH4 酸化反応に有効な活性点が減少し、CH4 酸化反応が発生しづらくなることで、CH4 酸化性能が低下すると考えることができる.



図7 Pd 触媒における CH₄酸化反応サイクルモデル¹⁴⁾

ここで、Pd 触媒における CH4 酸化反応は、気相の CH4 と O₂が直接反応するのではなく、Pd 触媒上の PdO を 介して CH4 酸化反応が始まる Mars-van Krevelen 機構 ^{7)、11)、15}に基づく反応であることに着目する. さらに、この CH4 酸化反応サイクルモデルにおいて、CH4 を CO に置き換えることを考える. これは、PdO に対する CO の反 応が、CH4 と同様に Mars-van Krevelen 機構 ¹⁶に基づく反応であること、さらに CO が還元された Pd に化学吸着 する性質があることを利用すると、CH4 と同様の反応機構により活性点に吸着した CO 量から、活性点量が計測 できる可能性があると考えたためである. そこで、この可能性を検討するため、図 8 に示すような、CO 吸着と 水性ガスシフト反応を利用した Pd 触媒の活性点評価法の模式図を考案した.



図8 C0 吸着と水性ガスシフト反応を利用した Pd 触媒の活性点評価法の模式図¹⁴⁾

同図左側の反応は、CH4酸化反応の活性点である PdO の一部が、CO と反応し Pd に還元されること、さらに反応に使用されなかった CO の一部が還元された Pd に化学吸着することを示している.この化学吸着した CO の量を計測することで、反応に使用された Pd 触媒上の活性点量を把握する可能性があると推測された.そこで、同図右側の反応のように Pd に吸着した CO に、一定量の H₂O を加えると、吸着していた CO に H₂O が反応し、式(3.1)にて表現される水性ガスシフト反応が発生し、CO₂ に変化して脱離する.この脱離した CO₂ 量(同図中赤囲み)を計測することにより、CO が吸着した活性点の総量を評価することができると考える.

$$CO + H_2O \to CO_2 + H_2 \tag{3.1}$$

この活性点評価法では、図8における右側の反応の代わりにH₂Oを用いている.この理由は、排出ガス分析装置が用いるFTIR(高速フーリエ変換赤外分光光度計, Fourier Transform Infrared Spectrometry)法がO₂を検出することができないため、代わりに測定可能なH₂Oを用いたためである.

3.1.2 動的 CO 吸着量評価装置

考案した活性点評価法を実験的に検討するため,図9に示すような動的 CO 吸着量評価装置を構築した.本装置は、5 ポートバルブと定量管を組み合わせた切替え装置、フィーダポンプの後流に設置した電磁式の3 方弁,マイコンにより構成される.5 ポートバルブと3 方弁は、マイコンにより任意のタイミングで制御される.切替え装置の入口及び出口には、圧力計が設置されている.水分も一定量をパルス状に触媒に導入するため、フィーダポンプの後流に電磁式の3 方弁を設置し、5 ポートバルブとともにマイコンで制御して使用する. CO 吸着量の測定に使用するガスは10% CO 及び 16.5% CO₂ (共に N₂バランス)であり、またキャリアガスは高純度窒素を用いた. CO は、Pd 触媒の活性点に飽和化学吸着させるために用いるものあり、CO₂は、水生ガスシフト反応により脱離した CO₂量を評価するための参照ガスとして用いる. H₂O の供給は、CO の化学吸着が飽和した後に、3 方弁を開き、蒸発器に一定流量を供給することで行った. H₂O の流量を一定に保つため、H₂O を供給しない場合は3 方弁を閉じ、常に排水し続けることとした.この手法により3 方弁のバルブ開時間から、触媒に導入した H₂O の量を把握することが可能となる.ガス計測は、触媒出口にて CO, CO₂及び H₂O 濃度の常時測定を行い、サンプリングレートは1 秒とした.



図9 触媒性能評価装置及び動的 CO 吸着量評価装置¹⁴⁾

図10は、切り替え装置の動作図を示している.この切替え装置は、測定ガスとキャリアガスの流路を交互に切り替えることが可能な構成となっている.バルブ閉時には、定量管内の測定ガスが一定流量流れている.この状態で、バルブを開くと、定量管内に残留していた測定ガスが、キャリアガスに押し出されるため、測定ガスをパルス状に触媒に導入することが可能な構成となっている.この残留ガスの物質量は、バルブ開時における切替え装置の入口及び出口圧力の平均値を *Pa*、定量管内容積を *Va*、実験室内温度を *Ta*とし、気体の状態方程式を用いて求めることが可能である.これにより、触媒に導入された CO 及び CO₂の物質量が把握可能になる.本研究で使用した定量管の管内体積 *Va*は 4.2 cm³であった.



図 10 スィッチングユニットの動作図¹⁴⁾

3.2 動的 CO 吸着量の測定方法

Pd 触媒表面への H₂O 吸着を抑える方法を検討するにあたり, 触媒が使用される温度下における Pd 活性点量の 把握が必要と予測した. Pd 活性点量を評価する手法として用いられる CO 吸着量の測定は, 主に室温に近い温度 下で行われるため^{17),18}, 代表的なガスエンジンの排気温度における CO 吸着量の測定を行った例が見当たらな かった. このため,本研究では,ガスエンジンの排気温度相当の場で CO 吸着量の評価を可能とする装置を構築 し, CO 吸着量の測定を行った.

表 4 は、本研究で行った Pd 触媒の代表的なガスエンジン排気環境下における動的 CO 吸着量評価試験条件を示している.本研究では、動的 CO 吸着量評価における触媒体積 V_c とキャリアガスの体積流量 Q_c の条件が CO 吸着量の評価に及ぼす影響を検討するため、触媒量と流量の条件として、式(2.2)で定義される SV 値及び式(3.2) で定義される線速度(Linear velocity, LV)を変化させ、各温度における吸着量を評価した.

公书 如何 20 风格里的 网络风水竹			
Temperature [°C]	250, 300, 350, 400,450		
CO pulse cycle [s]	40		
CO pulse cycle number	15		
Volume flow rate of measurement gas [dm ³ /min]	0.1		
Volume flow rate of carrier gas Q_c [dm ³ /min]	6.7		13.3
H ₂ O concentration [%]	10		
Volume of catalyst V_c [cm ³]	16 32		52
Space velocity [h ⁻¹]	2.50×10 ⁴	1.25×10^{4}	2.50×10 ⁴
Line velocity [m/s]	0.3		0.6

表 4 動的 CO 吸着量評価試験条件¹⁴⁾

 $LV = \frac{10}{60} \frac{Q_c}{A_c}$

(3.2)

ここで, Acは触媒サンプルをキャリアガスが通過する流路の断面積: 3.8 cm²を意味している.

図 11 は、本研究で行った Pd 触媒の 300 °C における CO 吸着量の測定例を示している.測定は、電気炉内に設置した触媒を加熱昇温させながら乾燥空気を流通させ、設定温度に到達したら N₂ を流通させ、O₂ を排出するため 15 分程度置いてから、切替え装置を駆動し CO の導入を行った.測定の初期には触媒に吸着した O₂ と CO が反応して CO₂ が生成される.この過程では、図 8 における左側の反応が起こり、還元された Pd 上に CO が吸着していくと考えられる.さらに CO の導入を行うと、CO₂ のピークが確認しづらくなり、CO のピーク高さの増加が確認できなくなり、概ね同じ高さの CO のピークが確認できるようなる.この状態を CO の飽和吸着状態と判断し、1 回目の H₂O の導入を行うことで図 8 における右側の反応を発生させた.この時、飽和吸着していた CO と新たに吸着した H₂O が反応し、式(3.1)に示されるような水性ガスシフト反応が起こり CO₂の脱離が発生する. 1回目の水の導入時は初期に吸着した O₂による影響の可能性を懸念したため、同様の操作を繰り返した.そして、2 回目の水分の導入により得られる CO₂の脱離ピークの面積を測定する.飽和吸着していた CO の物質量 x_{co} は、式(3.3)に示すように CO₂脱離ピークの面積に比例すると考えられるので、同様の測定を合計 2 回繰り返し、2 回のピーク面積を測定し平均値 S_{co} としてこれらの数値を求めた.



図 11 動的 CO 吸着量評価の測定例¹⁴⁾

さらに、測定終了時には、CO₂を定量管に流通させ、スイッチングユニットを稼働させることで、一定量の CO₂ が触媒を通過する.この CO₂は触媒と反応せずに CO₂のピークがガス分析器に表れる.この一定量の CO₂の物質 量 x_{co} も、式(3.4)に示すように CO₂のピーク面積と比例すると考えられるため、安定した3回のピーク面積の平均値 S_{co} を算出し、以下の式(3.5)-(3.7)に示す関係式から、飽和吸着した CO の吸着体積 V_{co} を求めた.なお、 V_{co} は、0°C、101kPa の標準状態に換算して評価する.また、同様の測定を 250–450°C の温度範囲において行い、各 温度における V_{co} を求めた.

$$x_{CO} = \alpha S_{CO} \tag{3.3}$$

$$x_{CO_2} = \alpha S_{CO_2} \tag{3.4}$$

$$x_{CO} = \frac{S_{CO}}{S_{CO_2}} x_{CO_2}$$
(3.5)

$$x_{CO_2} = \frac{P_a V_a}{RT_a} \tag{3.6}$$

$$V_{CO} = 22.414 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{x_{CO}}{m_c}$$
(3.7)

3.3 排気温度下における CO 吸着量評価

3.3.1 触媒体積とキャリアガス流量の関係が CO 吸着量に与える影響

本節では、動的 CO 吸着量評価における触媒体積とキャリアガ流量の比に関するパラメータである SV 値及び LV 値を変化させ、CO 吸着量の評価に及ぼす影響を検討した.図12は、Pd 1.0 mass%の Pd 触媒を用いて、キャ リアガス体積流量を一定にして、触媒の体積を変化させ、SV値2.50×104 h-1及び1.25×104 h-1において CO 吸着 量測定を行った結果を示している、本測定における最大誤差は、各プロットに対して 7.1%程度であった. SV 値 1.25×10⁴ h⁻¹における結果は,SV 値 2.50×10⁴ h⁻¹の時と比べ,Vc が 2 倍であることを表しており,Qc に対して触 媒量が多い場合の結果であることを示している.また、SV 値はキャリアガスが触媒を通りぬける際に必要な時 間の逆数を表していることから、SV 値が小さいほど、キャリアガスと触媒の接触時間が長くなる条件であるこ とを示している. 同図から、300°Cまでの温度域において、SV 値 1.25×10⁴ h⁻¹の方が SV 値 2.50×10⁴ h⁻¹の時と 比べ, CO 吸着量が大きくなることが確認された.これは, SV 値 1.25×10⁴ h⁻¹の方が,ガスと触媒の接触時間が 長くなるため、CO 吸着量が増加したことが主な理由である.一方で、SV 値 1.25×104 h-1 での条件では、350°C 以上の温度において CO 吸着量が減少するものの、SV 値 $2.50 \times 10^4 h^1$ の場合は CO 吸着量が飽和するような傾向 を示した.この理由は,温度が高くなるほど,COの吸着及び脱離の速度が速くなること,さらに,吸着反応が発 熱反応であるため、温度が高くなるほど平衡が脱離側に寄るため、350°C 以上の温度域において CO 吸着量が飽 和もしくは減少したものと考えられる.このため, Pd 触媒の CO 吸着量は測定温度に対して上に凸な傾向を示し たと考えられる.また、脱離速度は吸着していた吸着質の物質量が多いほど、脱離速度が速くなることから、接 触時間が長く、CO が吸着しやすい SV 値 1.25×10⁴h⁻¹の条件において、CO の脱離量が増加したことにより、SV 値 $2.50 \times 10^4 h^{-1}$ の条件よりも CO 吸着量が減少したものと推測される.





図 13 は、Pd 1.0 mass%の Pd 触媒を用いて、SV 値 2.50×10^4 h⁻¹を一定に保ちながら、Vc 及び Qc を同時に変化 させ、LV=0.3 m/s、0.6m/s の条件において CO 吸着量測定を行った結果を示している。本測定における CO 吸着量 の最大誤差は、各プロットに対して 5.1 %程度であった。LV=0.6 m/s の結果は、LV=0.3 m/s の時と比べ、Vc 及び Qc が 2 倍であることを表しており、断面を通過するキャリアガスの流速のみが早くなっていることを示してい る. 同図から、250-450°C までの温度域において、LV=0.3 m/s、0.6m/s の CO 吸着量はほとんど変化がないことが 確認された. この結果は、CO 吸着量が触媒との接触時間に影響され、断面を通過するキャリアガスの流速が変 化しても影響がないことを表していると判断する.また、LV が早い条件では、CO が Pd 触媒に吸着する前に流 出してしまい、CO の吸着量が減少する可能性が考えられる。しかし、本実験の範囲内では、LV=0.3 m/s、0.6m/s の条件で CO の吸着量に差がないことが確認され、CO の飽和吸着が十分に行われたものと判断できる.本実験 よりも高い LV 値で動的 CO 吸着量評価を行った場合、CO が Pd 触媒に吸着する前に流出してしまい、CO の吸 着量が減少する可能性があると推測された. これらの結果から,動的 CO 吸着量評価法においては,LV=0.3 m/s での条件においても, CO 吸着量が飽和しており, CO 吸着量は SV 値と温度に影響されることが確認された.



図 13 温度及び LV 値が CO 吸着量に与える影響¹⁴⁾

3.3.2 Pd 担持量が CO 吸着量に与える影響

動的 CO 吸着量評価における CO 吸着量が、触媒体積と流量の比に関するパラメータである SV 値に影響され ることが確認された.そこで,250-450 °Cのガスエンジン排気温度を代表する温度域において,CO吸着量が安 定すると判断された SV 値 2.50×10⁴h⁻¹の条件を選択し、Pd 触媒の Pd 担持量が CO 吸着量に及ぼす影響を検討し た. 図 14 は、SV 値 2.50×10⁴ h⁻¹の条件において、Pd 担持量を Pd 0.5 mass%から 2.0 mass %まで変化させた時の 温度ごとの CO 吸着量を示したものである.本測定における CO 吸着量の最大誤差は、各プロットに対して11% 程度であった. 同図から, 250-350 °C の温度域において, 温度が高くなるほど, また Pd の担持量が大きくなる ほど、CO吸着量が大きくなることが確認できる.また、Pd 2.0 mass%において、CO吸着量が最も大きくなるこ とが示された. この結果は,図6に示したように,Pd 担持量が多くなるほど,Pd 表面積が大きく,Pd 触媒の活 性点量も多くなるため、250-350°Cの温度域においても CO吸着量が多くなったことを示しているものと考えら れる. 一方で、350-450 °C の温度域において、CO 吸着量の減少幅が Pd 担持量により異なり、Pd 2.0 mass%にお いて最も CO 吸着量の減少幅が大きくなっている. この理由は, CO 吸脱着平衡において, CO 吸着量が多いほど, 脱離速度が速くなることから、CO 吸着量が多かった Pd 2.0 mass%において、最も脱離量が多くなったものと推 測される. すなわち, Pd 0.5 mass%及び 1.0 mass%の触媒においても, 350-450 °C の温度域においても CO 吸着量 が減少する同様の現象が起きているものと推測されるものの, Pd 2.0 mass%の場合と比較して CO 吸着量が少な かったことから、COの脱離量が小さく、CO吸着量の変化が相対的に小さかったものと考える。一方で、450°C においても、Pd2.0 mass%が最も CO 吸着量が高くなることが確認された.この結果は、ガスエンジンの排気温度 下であっても、各触媒の同じ流れ条件における各温度の CO 吸着量を相対的な差が表れることを示していると考 えられることから、CO吸着量が活性点量を代表する値として妥当であったものと推測する。これらの考察から、 Pd 触媒の活性点量が Pd 担持量の増加とともに増加することが確認できたものと判断する.



図 14 Pd 担持量及び温度が CO 吸着量に与える影響¹⁴⁾

図 14 における CO 吸着量の傾向は、Pd 担持量が多いほど、同じ温度における CO 吸着量が多いことを示して おり、同様に活性点量も多いものと推測される。この結果は、図3において 250-350°C の温度域において dry 条 件において Pd 担持量が多いほど、同じ温度における CH4 酸化率が高くなる傾向があることを支持する結果であ ると考えられる.また、図3、図4 及び及び図5の結果より、Pd 触媒の CH4 酸化性能は、水分共存下であっても Pd 担持量が多く、活性点の総数である Pd 表面積も大きい触媒ほど高い CH4 酸化性能が維持されることが示され た.同様に図14の結果から、実排ガス温度下においても Pd 担持量が多いほど、同じ温度における活性点量も多 いことが示されたため、水分共存下においても Pd 担持量が多いほど、高い CH4 酸化能力を発揮することが可能 であったと判断できる.これらの結果から、本研究で開発した CO 吸着量の動的評価装置は、250-450°C までの ガスエンジン排気を代表する温度域において、CO 吸着量を適切に評価し、有効な活性点の評価を可能にしてい るものと考える.

4. まとめ

本研究では、舶用リーンバーンガスエンジンのメタンスリップの後処理対策技術として CH4 酸化能力が高い Pd 触媒を用いた場合を想定し、舶用リーンバーンガスエンジン排気下における Pd 触媒の性能評価手法を検討 し、模擬ガスエンジン排気の温度及び組成が Pd 触媒の CH4 酸化性能に与える影響及び Pd 触媒のキャラクタリ ゼーションが CH4 酸化性能に与える影響を調査した. さらに、舶用リーンバーンガスエンジンに適用する触媒 の新たな選定方法として、ガス中における Pd 触媒の有効活性点の評価手法を考案し、その有効性評価を実施した. この結果、以下の知見を得た.

- (1) Pd 触媒は、Pt 触媒と比べ、舶用リーンバーンガスエンジンの排気温度下において、高い CH4 酸化性能を有 している.一方で、排気中の水分により、CH4 酸化反応の性能曲線を dry 条件と比較して約 100 °C 程度高 温側にシフトするため、CH4 酸化性能低下が起こることが確認された.
- (2) アレニウス式を用いた反応速度解析により、ガスエンジン排気温度及び組成下における Pd 触媒の CH4 酸化 性能は、水分が Pd 触媒の活性点で発生する CH4 酸化反応を阻害することにより起きていることが確認され た.また、水分共存下であっても Pd 担持量が多いほど、CH4 酸化性能が高いことが確認された.
- (3) ガスエンジンの排気温度域において、Pd 触媒の活性点に与える影響を検討するため、Pd 活性点評価法のモデルを考案し、250-450 °C の温度域において、Pd 触媒への CO 吸着量を評価することが可能な動的 CO 吸着量評価装置を構築し、その効果検証を行った. 温度に対する CO 吸着量を SV 値 1.25×10⁴ h⁻¹及び SV 値

2.50×10⁴ h⁻¹の場合と比較した結果, 350°C までは SV 値が低い条件で CO 吸着量が大きくなるものの, 350 °C 以上の温度において SV 値が低い条件において, CO 吸着量が減少する傾向があることが確認された.このため, Pd 触媒の CO 吸着量は, SV 値に影響を受けること,また測定温度に対して上向きに凸な傾向を示すことが明らかになった.

(4) 250-450 ℃ までのガスエンジン排気を代表する温度域において, Pd 触媒の Pd 担持量を変化させて CO 吸着 量に及ぼす影響を検討した.この結果,250-450 ℃ の温度域において,Pd 担持量が大きいほど,CO 吸着量 が増加することが確認され,Pd 2.0 mass%において,CO 吸着量が最も大きくなることが明らかとなった.こ れらの結果は,同じ温度における CO 吸着量が多い Pd 触媒の方が,有効な活性点量も多くなり,CH4酸化率 が高くなる関係があることを明らかにした.

本手法は、これまで直接測定されてこなかった排気温度下における触媒の活性点量評価を可能にする手法の一端を開くものであり、特に舶用ガスエンジンの排気中において高い CH4 酸化性能を示す Pd 触媒の選定やその開発にあたり、有益な情報を提供する手法として期待される.また、本評価手法により触媒上の有効な活性点量が把握可能になったことにより、触媒性能の予測シミュレーションを行う場合において重要な、触媒反応の場である活性点の量をどのように設定するかをモデル化するにあたり、その妥当性を検証する上でも本研究の成果が役立つものと期待される.

謝 辞

本稿では、平成29-30年度に実施した基盤研究「メタン酸化触媒の水分による性能低下メカニズムに関する研究」の研究成果の一部を紹介した.また、本稿の一部はJSPS科研費19K15225の助成を受けた.ここに記して関係各位に謝意を表します.

参考文献

- 1) CIMAC WG 17, 2014, Methane and Formaldehyde Emissions of Gas Engines, CIMAC Position Paper.
- Burch, R., Loader, P., 1994, Investigation of Pt/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃ catalysts for the combustion of methane at low concentrations, Applied Catalysis B: Environmental, 5(1-2), pp.149-164.
- Gélin, P., Laetitia Urfels, Michel Primet, Emmanuel Tena, 2003, Complete oxidation of methane at low temperature over Pt and Pd catalysts for the abatement of lean-burn natural gas fuelled vehicles emissions: influence of water and sulphur containing compounds, Catalysis Today, 83 (1-4), pp. 45-57.
- Jordan K. Lampert, M. Shahjahan Kazi, Robert J. Farrauto, 1997, Palladium Catalyst Performance for Methane Emissions Abatement from Lean Burn Natural Gas Vehicles. Applied Catalysis B: Environmental, 14(3-4), pp. 211–223. DOI: 10.1016/S0926-3373(97)00024-6
- 5) Abbasi, R., Wu, L., Wanke, S.E., Hayes, R.E., 2012, Kinetics of methane combustion over Pt and Pt-Pd catalysts, Chemical Engineering Research and Design, 90 (11), pp. 1930-1942. DOI: 10.1016/j.cherd.2012.03.003
- Fujimoto, K., Ribeiro, F., Avalos-Borja, M., Iglesia, E., 1998, Structure and Reactivity of PdOx/ZrO₂ Catalysts for Methane Oxidation at Low Temperatures, Journal of Catalysis, 179 (2), 431–442. DOI: 10.1006/jcat.1998.2178
- Kikuchi, R., Maeda, S., Sasaki, K., Wennerström, S., Eguchi, K., 2002, Low-Temperature Methane Oxidation over Oxide-Supported Pd Catalysts: Inhibitory Effect of Water Vapor, Applied Catalysis A: General, 232 (1-2), 23–28. DOI: 10.1016/S0926-860X(02)00096-0
- Persson, K., Pfefferle, L., Schwartz, W., Ersson, A., Järås, S., 2007, Stability of Palladium-Based Catalysts during Catalytic Combustion of Methane: The Influence of Water, Applied Catalysis B: Environment, 74 (3-4), pp.242–250. DOI: 10.1016/j.apcatb.2007.02.015

- Ciuparu, D., Pfefferle, L., 2002, Contributions of Lattice Oxygen to the overall Oxygen Balance during Methane Combustion over PdO-Based Catalysts, Catalysis Today, 77 (83), pp. 167–179. DOI: 10.1016/S0920-5861(02)00243-2
- Schwartz, W., Ciuparu, D., Pfefferle, L., 2012, Combustion of Methane over Palladium-Based Catalysts: Catalytic Deactivation and Role of the Support, The Journal of Physical Chemistry C, 116(15), pp.8587–8593. DOI: 10.1021/jp212236e
- Stotz, H., Maier, L., Boubnov, A., Gremminger, A.T., Grunwaldt, J.-D., Deutschmann, O., 2019, Surface reaction kinetics of methane oxidation over PdO, Journal of Catalysis, pp. 152-175. DOI: 10.1016/j.jcat.2018.12.007
- 12) Nitta, Y., Ichikawa, Y., Hirata, K., Yamasaki, Y., 2019, Study with Micro-reactor on Deactivation of Pd Methane Oxidation Catalyst for Marine Lean Burn Gas Engine, マリンエンジニアリング, 54 (5), pp.99-105. DOI: https://doi.org/10.5988/jime.54.765
- 13) 新田好古,市川泰久,平田宏一,山崎由大, "舶用ガスエンジン排ガス中水分が Pd 触媒のメタン酸化性能に与 える影響",第29回内燃機関シンポジウム講演論文集,講演番号 26,2018.
- 14) Nitta, Y., Yamasaki, Y., 2020, Dynamic Estimation Method of Effective Active Site on Pd Methane Oxidation Catalyst in Exhaust Gas of Marine Lean Burn Gas Engine, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 142 (12), pp.121010-1 – 121010-9, DOI: https://doi.org/10.1115/1.4048161
- 15) Mars, P., van Krevelen, D.W., 1954, Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts, Chemical Engineering Science, 3, pp. 41-59. DOI: 10.1016/S0009-2509(54)80005-4
- 16) Hendriksen, B.L.M., Bobaru, S.C., Frenken, J.W.M., 2004, Oscillatory CO oxidation on Pd(1 0 0) studied with in situ scanning tunneling microscopy, Surface Science, 552(1-3), pp. 229-242. DOI: 10.1016/j.susc.2004.01.025
- 17) 触媒学会参照触媒委員会, 1989, 参照触媒を用いた測定法の標準化-3-CO パルス法による金属表面積測定法-, 触媒, 31(5), pp.317-320.
- 18) Komai, S., Yazawa, Y., Satsuma, A, Hattori, T, 2005, Determination of Metal Dispersion of Pt/CeO₂ Catalyst by COpulse Method, Journal of the Japan Petroleum Institute, 48 (3), pp.173-177. DOI: 10.1627/jpi.48.173
- 19) Baylet, A., Marécot, P., Duprez, D., Castellazzi, P., Groppib, G., Forzattib, P., 2011, In situ Raman and in situ XRD analysis of PdO reduction and Pd° oxidation supported on γ-Al2O3 catalyst under different atmospheres, Physical Chemistry Chemical Physics, 13(10), pp. 4607–4613.DOI: 10.1039/c0cp01331e
- 20) Aznárez, A., Gil, A., Korili, S., 2015, Performance of palladium and platinum supported on alumina pillared clays in the catalytic combustion of propene, RSC Advances, 100 (5), pp. 82296-82309.DOI: 10.1039/c5ra15675k
- Huu, T., Gil, S., Costa, P., Giroir-Fendler, A., Khacef, A., Plasma-catalytic hybrid reactor: Application to methane removal, Catalysis Today, 257, (2015), pp. 86-92. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.03.001</u>
- 22) Ciuparu, D., Katsikis, N., Pfefferle, L., Temperature and time dependence of the water inhibition effect on supported palladium catalyst for methane combustion, Applied Catalysis A: General, 216, 1-2 (2001), pp. 209-215.