

メタン酸化触媒の実排気における性能評価に関する研究

新田 好古*, 市川 泰久*, 仁木 洋一*, 益田 晶子*, 平田 宏一*

Investigation on Performance Evaluation of Methane Oxidation Catalyst in Actual Exhaust

by

NITTA Yoshifuru, ICHIKAWA Yasuhisa, NIKI Yoichi, MASUDA Akiko and HIRATA Koichi

Abstract

To reduce methane slip from marine gas engines installed in gas fuelled ships, it is necessary to understand the effects of exhaust composition and temperature on the activity of the methane oxidation catalysts in the marine gas engine exhaust. A comparative study was performed to evaluate catalyst performance in both actual engine exhaust and simulated gas under the same flow conditions. The actual exhaust gas test showed that despite lower exhaust temperatures under low load conditions, the catalyst exhibited excellent performance, achieving a CH₄ conversion of approximately 100% despite higher exhaust temperatures under high load conditions. In contrast, under high load conditions, the catalyst activity for the CH₄ conversion was reduced to 50%–60% despite high exhaust temperatures. The simulated gas test showed that the catalyst was deactivated at high H₂O and NO concentrations, and that the catalyst activity was improved by CH₄ oxidation. Additionally, the increase in CH₄ emission and the decrease in NO emission in the actual gas engine could improve the catalyst performance at 75% load by controlling air excess ratio.

* 環境・動力系

原稿受付 令和6年1月17日

審査日 令和6年2月21日

目 次

1. まえがき	28
2. 実験方法	29
2.1 触媒試験片	29
2.2 実排気における触媒性能試験	29
2.2.1 負荷率ごとの触媒性能評価	29
2.2.2 高負荷時の空気過剰率制御による触媒性能改善試験	31
2.3 模擬排気による触媒性能試験	31
2.3.1 H ₂ O 及び NO 濃度が触媒性能に与える影響	31
2.3.2 CH ₄ 濃度が触媒性能に与える影響	32
3. 実験結果及び考察	33
3.1 実排気における触媒性能試験結果	33
3.2 模擬排気における触媒性能試験結果	34
3.2.1 H ₂ O 及び NO 濃度が触媒性能に与える影響	34
3.2.2 CH ₄ 発熱反応の影響が触媒性能に与える影響	35
3.3 実排気における触媒性能向上方法の検討	36
4. まとめ	38
謝辞	38
References	38

記 号

C_{in} : 触媒入口メタン濃度	[ppm]
C_{out} : 触媒出口メタン濃度	[ppm]
ΔT_{out} : 触媒出口温度の変化	[°C]
η : CH ₄ 酸化率	[-]
λ : 空気過剰率	[-]
Q_c : 触媒流入ガス体積流量	[dm ³ /min]
SV : 触媒の空間速度	[h ⁻¹]
T_{in} : 触媒入口温度	[°C]
T_{out} : 触媒出口温度	[°C]
u_{CH_4} : ガスエンジンからの CH ₄ 排出率	[g/kWh]
$u_{CH_4 out}$: 触媒出口における CH ₄ 排出率	[g/kWh]
V_c : 触媒試験片の体積	[cm ³]

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。これらの環境規制に対応する手段として、近年、排気がクリーンな天然ガスを燃料に使用するガスエンジンが注目され、特に NO_x 規制にも対応可能なリーンバーンガスエンジン（ガスエンジン）が市場に出回りつつある。一方で、ガスエンジンは、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 倍程度高いメタン(CH₄)を未燃のまま排出するメタンスリップの懸念があるため、その低減技術が必要とされる。後処理触媒を用いたメタンスリップ低減技術として、白金系の貴金属である白金やパラジウムを用

いた CH₄ 酸化触媒(以下、触媒)の適用が検討されている。これまでの触媒の研究開発は、主に天然ガス自動車の排気後処理への適用が中心に行われてきた¹⁾⁸⁾。しかし、触媒を排気温度及び排気組成の条件が天然ガス自動車とは異なる船舶用ガスエンジンに搭載するためには、その排気条件が CH₄ 酸化性能(以下、触媒性能)に及ぼす影響を調査する必要がある。本報では、ガスエンジンの負荷率の変化に伴う排気温度及び排気組成が触媒性能に及ぼす影響を明らかにするために、実際のガスエンジン排気及び模擬排気を用い触媒性能を調査した結果を報告する。本報では、ガスエンジンの負荷率の変化に伴う排気温度及び排気組成が触媒性能に及ぼす影響を明らかにするために、実際のガスエンジン排気中の触媒性能試験を行い、触媒性能を評価した。この時の触媒性能に与えた影響を詳細に検討するため、模擬排気を用いて排気中のガス種及び温度を変化させ、触媒性能に与える影響を調査した。これらの結果を基に、実排気における触媒性能の改善手段として、エンジンの空気過剰率(λ)を変化させる方法について検討し、その効果を検証した。以下では、実験方法の詳細を説明する。

2. 実験方法

本報では、ガスエンジンの負荷率の変化に伴う排気温度及び排気組成が触媒性能に及ぼす影響を明らかにするために、実際のガスエンジン排気中の触媒性能試験を行い、触媒性能を評価した。さらに、排気性状が触媒性能に与えた影響を詳細に検討するため、模擬排気を用いて排気中のガス種及び温度を変化させ、触媒性能に与える影響を調査した。これらの結果を基に、実排気における触媒性能の改善手段として、エンジンの空気過剰率(λ)を変化させる方法について検討し、その効果を検証した。以下では、実験方法の詳細を説明する。

2.1 触媒試験片

本報に使用した触媒は、陸上ガスエンジン排気後処理用として市販されている、複数の白金族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。同触媒を 20 mm×20 mm×50 mm に切り出して触媒試験片を作製し、実験に用いた。

2.2 実排気における触媒性能試験

2.2.1 負荷率ごとの触媒性能評価

図1は実排気における触媒性能試験で使用した実験装置の概要を示している。本試験は、ガスエンジン過給機(T/C)出口に触媒反応器を設置した状況を模擬している。使用したエンジンは、4 ストローク中速リーンバーンガスエンジン(定格発電端出力 400kW, 定格回転数 1800min⁻¹)である。表1は、当該エンジンの諸元を示している。

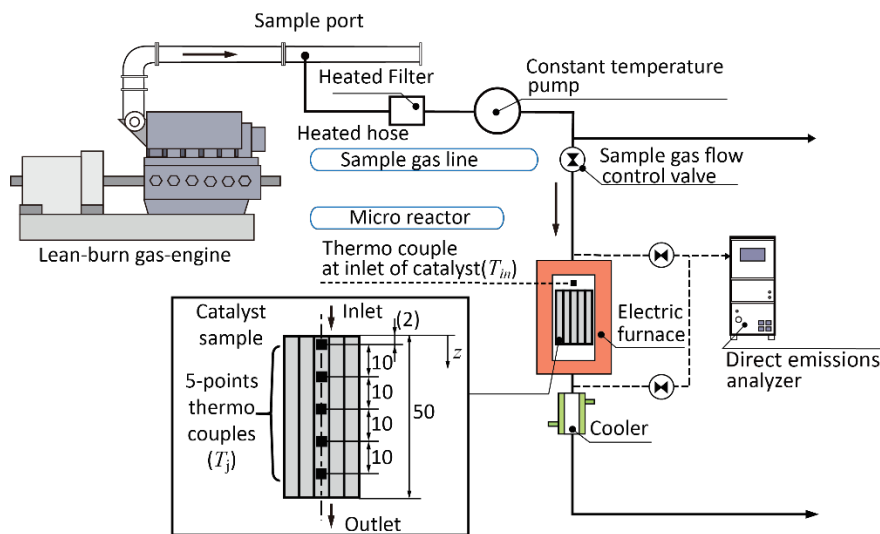


図1 実排気における触媒性能試験の概要⁹⁾

当該エンジンの排気管の途中にサンプルポートを設置し、加熱導管、加熱フィルター及び恒温ポンプで構成されるサンプルラインを接続した。サンプルライン内は、水蒸気の液化を防ぐため、加熱導管及び加熱フィルターを171℃に、恒温ポンプは120℃に保たれるように設定した。このサンプルラインによりマイクロリアクタ内に設置された触媒試験片まで実排気の一部を供給することで、実排気における触媒性能試験を行った。触媒試験片は、ハニカム内のみに排気が流れるような流路を確保するため、周囲をグラスウールで覆い、電気炉内のステンレス管内に配置した。触媒試験片の入口温度(T_{in})及び出口温度は、K型熱電対を用いて測定し、電気炉を用いて T_{in} を200℃～500℃の温度範囲内で任意の値に設定することが可能である。本試験では、 T_{in} を負荷率ごとのT/C出口排気温度に設定して試験を行った。ガス計測は、触媒試験片の入口及び出口において、排気計測器（堀場製作所、MEXA FTIR 6000）を用いて行った。当該計測器は、フーリエ変換型赤外分光計を用いて、CH₄、NO、CO、CO₂およびH₂Oを1秒ごとに同時に分析することができる装置である。表2は試験エンジンの負荷条件を示している。これらの条件は、主に電気推進や可変ピッチプロペラを含む主推進に使用されるE2サイクルを模擬している¹²⁾。なお、当該エンジンは、低負荷率時にCH₄排出を含むTHC排出を抑制するような調整がなされていないものである点に注意されたい。

表1 試験エンジンの諸元¹⁰⁾

メーカー/型式	ヤンマー/AYG20L-SE
サイクル/燃焼方式	4ストロークサイクル /リーンバーンガスエンジン
気筒数	6
ボア/ストローク [mm]	155 / 180
燃料	都市ガス 13A
着火方式	副室式火花点火
定格発電端出力 [kW]	400
定格回転数 [min ⁻¹]	1800

表2 試験エンジンの運転条件¹⁰⁾

負荷率	%	25	50	75	100
回転数	min ⁻¹	1800			
出力	kW	100	200	300	400
空気過剰率 λ	-	2.14	2.05	2.07	2.08

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

$$\eta = 1 - \frac{C_{out}}{C_{in}} \quad (2.1)$$

触媒の性能評価の条件として、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)及び触媒流入ガス体積流量(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。

$$SV = 60 \cdot 1000 \cdot \frac{Q_c}{V_c} \quad (2.2)$$

また、触媒によるガスエンジンのメタンスリップ排出率の低減効果について検討するため、ガスエンジン出口に η の性能を示す触媒が設置された際の、触媒出口における CH_4 排出率 $u_{\text{CH}_4 \text{ out}}$ を算出する。ガスエンジンにおける CH_4 排出率 u_{CH_4} に対して、排気の全量が触媒を通過したと仮定した場合の $u_{\text{CH}_4 \text{ out}}$ は、以下の式で計算される。なお、 u_{CH_4} は、文献¹²⁾を参考にカーボンバランス法を用いて算出した。

$$u_{\text{CH}_4 \text{ out}} = u_{\text{CH}_4} (1 - \eta) \quad (2.3)$$

2.2.2 高負荷時の空気過剰率制御による触媒性能改善試験

高負荷時の実排気における触媒性能を向上させるため、本研究では、 λ を変化させた際の NO 及び CH_4 排出の間にあるトレードオフ関係に着目した。そこで、前節で示した装置を用いて λ を変化させ、触媒性能への影響を検証した。表3に試験条件を示す。 λ の値は、回転数と出力を一定に保ちながら、エンジンの運転に支障がない範囲で NO_x 排出濃度を既定条件から 0.7-2.0 倍変化させることが可能な条件として設定した。なお、 λ を変化させた場合、筒内温度が変化するため T/C 出口排気温度も変化すると考えられるが、本試験は、 λ を変化させた際の排気組成の変化が触媒性能に及ぼす影響を確認することを目的に行うため、 T_{in} は λ がデフォルト条件の時と一定であるとして、触媒の性能評価を行った。

表3 空気過剰率制御における運転条件¹⁰⁾

空気過剰率 λ	-	Default			
		1.98	2.03	2.08	2.16
負荷率	%	75			
回転数	min^{-1}	1800			
出力	kW	300			

2.3 模擬排気による触媒性能試験

2.3.1 H_2O 及び NO 濃度が触媒性能に与える影響

図2は、模擬排気中での触媒性能試験に使用した装置の概略図である。当該装置は、各ボンベガスから模擬排気供給ユニットにより供給された混合ガスを触媒に通過させることにより、性能評価を行うものである。模擬排気供給ユニットは、前節で使用したマイクロリアクタ、模擬排気の組成及び流量を制御するマスフローコントローラ、 H_2O 濃度を調整する精製水を供給するフィードポンプ、各種ガスボンベで構成されている。模擬排気の組成は、 N_2 、 CO 、 CO_2 、 NO 、 CH_4 及び圧縮空気中の O_2 を考慮し、供給圧 0.15MPa (ゲージ圧) で各マスフローコントローラに供給し、その流量を調節することで任意のガス組成に調整した。予熱された模擬排気は、電気炉内の触媒サンプルに供給され、任意の T_{in} における触媒入口及び出口のガス組成を計測することで性能評価を行う。本報告では、ガスエンジンの排気組成のうち、特に NO 及び H_2O 濃度が触媒性能に与える影響について報告する。

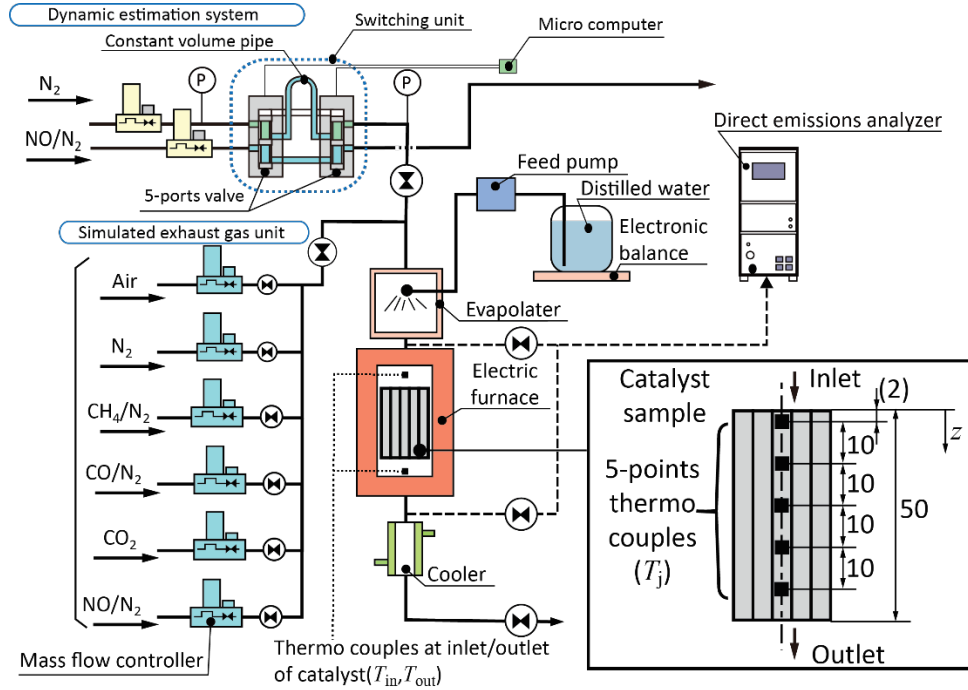


図 2 実排気における触媒性能試験の概要¹⁰⁾

表 4 に、試験条件を示す。NO 及び H₂O の濃度は、前節で示したガスエンジンの負荷率条件の範囲におけるガス組成及び T/C 出口排気温度が含まれるように設定した。O₂ 濃度は、負荷率 75%における濃度に相当する値で一定とし、CH₄ 濃度は、同負荷において最も CH₄ 排出が多いケースで一定として設定した。wet 条件における SV は、前節との整合性を保つため、 $3 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ とした。一方で、dry 条件では、NO のマスフローコントローラのレンジの制限のため、 $SV = 5 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ として評価を行っている。当該条件下で、NO 及び H₂O の濃度が変化した際の各触媒入口温度における触媒性能を評価した。

表 4 CH₄ 酸化性能試験条件

条件	NO	H ₂ O
T_{in} [°C]	200-450	
SV [h ⁻¹]	5×10^4	3×10^4
CH ₄ 濃度 [ppm]	2500	
O ₂ 濃度 [%]	10	
NO 濃度 [ppm]	0-1500	-
H ₂ O 濃度 [%]	-	0, 5.0, 7.5, 10
備考	N ₂ Balance	

2.3.2 CH₄ 濃度が触媒性能に与える影響

表 5 は、CH₄ の発熱反応が触媒性能に及ぼす影響を評価した際の試験条件を示している。同条件は、実排気試験における 25%負荷率（低負荷）及び 100%負荷率（高負荷）を模擬したものである。

表5 CH₄酸化性能試験条件

条件	Low load	High load
T_{in} [°C]	340	360
SV [h ⁻¹]	3 × 10 ⁴	
O ₂ 濃度 [%]	10	
CH ₄ 濃度 [ppm]	7000	1800
H ₂ O 濃度 [%]	5.6	7.8
備考	N ₂ Balance	

模擬排気の組成は、O₂、H₂O 及び CH₄ 濃度を考慮し、O₂、H₂O 濃度及び触媒入口温度が所定数値で安定した状態から、CH₄ を流し始め、触媒上での CH₄ の発熱反応により T_{out} が上昇する様子を計測するため、触媒出口温度の時間変化 (ΔT_{out}) を測定した。 ΔT_{out} は、以下のように定義される。ここで、 $T_{out,0}$ は、CH₄ を流し始める前の定常状態における T_{out} を示している。

$$\Delta T_{out} = T_{out} - T_{out,0} \tag{2.4}$$

3. 実験結果及び考察

3.1 実排気における触媒性能試験結果

図3は、各負荷条件下における T/C 入口温度及び出口温度 (T_{in})、CH₄ 濃度 (C_{in}) および CH₄ 酸化率 (η) の関係を示している。

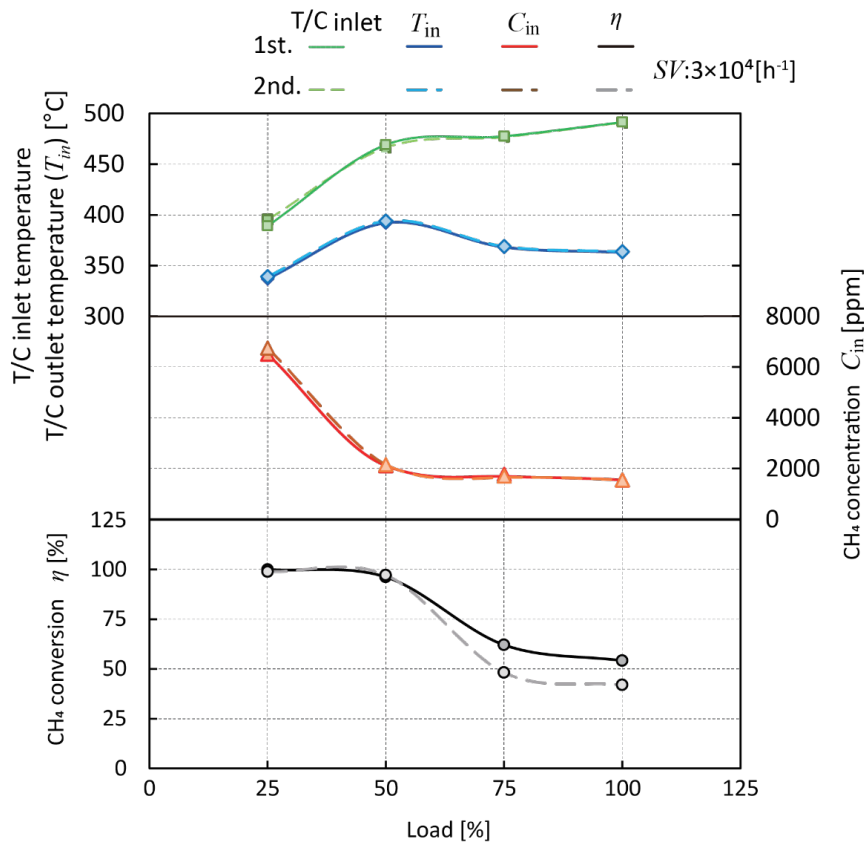


図3 実排気における触媒性能試験結果¹⁰⁾

当該試験は、2回実施し、結果をプロットで示している。負荷が増加すると、シリンダー出口温度の上昇によりT/C入口温度が上昇した。負荷が50%を超えると、T/Cの効果が明確に表れることでT/C出口温度が低下し、その結果 T_{in} も低下する。したがって、 T_{in} は負荷率50%にピークを持つ。また、 C_{in} は、低負荷率時に高かったものの、負荷率が上昇し50%を超えると1/3程度の濃度まで低減し、その後も徐々に低下する。この時、 η は、低負荷の条件下で T_{in} が低いにも関わらずほぼ100%近い高い性能を示した。その後、負荷率が高くなるに従って η は徐々に低下し、100%負荷率時において、 T_{in} が低負荷率時と比較して高いにも関わらず、 η は40~60%に留まった。触媒活性は温度が高いほど反応が盛んになり、高い性能が得られるものと考えられることから、低負荷率時は低温のため触媒活性が低下することで η が低くなり、高負荷率時では高温のため触媒活性が向上することで高い η を示すものと予測されるが、本試験の結果は異なるものとなった。この低負荷率時に CH_4 酸化率が上昇した理由は、高濃度のTHC（主に CH_4 ）の酸化に伴う発熱反応によって触媒表面の温度が上昇したためと考えられる。一方で、2回の試験の間で、高負荷率時における η の差が生じた理由は、天候の違いにより吸入空気中の H_2O 濃度が異なることから、排気中の H_2O 濃度が異なり、触媒活性に影響を与えたためと考えられる。この時計測された吸入空気の相対湿度及び気温から求められる絶対湿度を基に算出される H_2O 濃度は、2回目は0.2-0.4vol%であったが、2回目では1.1-1.2vol%であった。なお、各試験における他の成分の排出濃度は、ほぼ同程度であった。これらの結果から、排気中の H_2O 濃度の違いが η に影響を与えたものと推測できる。

3.2 模擬排気における触媒性能試験結果

3.2.1 H_2O 及び NO 濃度が触媒性能に与える影響

船用ガスエンジンを幅広い負荷範囲で使用する場合の排気組成に対する H_2O 濃度の影響を明らかにするため、 H_2O 濃度を変化させたときの触媒性能を測定した。図4は、 H_2O 濃度を0~10 vol%の範囲で変化させ、 T_{in} を200°C~500°Cの間で変化させたときの性能曲線を示している。 H_2O 濃度の範囲は、25%負荷率時の5.6 vol%から100%負荷時の7.8 vol%に相当する範囲を含むように設定したものである。図中のプロットは平均の結果を表している。

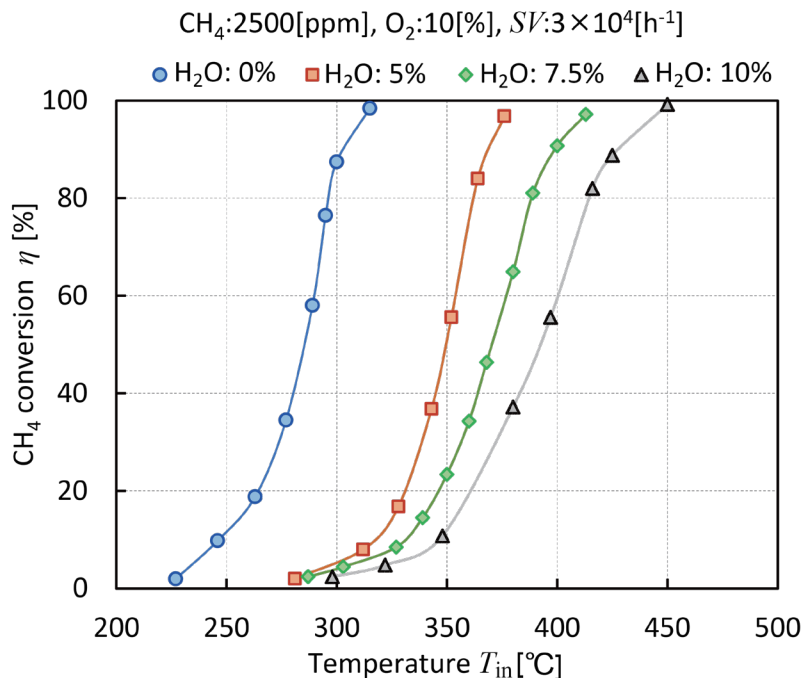


図4 H_2O 濃度が CH_4 酸化性能曲線に与える影響¹⁰⁾

同図から、 H_2O 濃度が高くなるにつれて、曲線は高温側にシフトする様子が確認される。dry条件では、 η が80%を超える温度は約300°Cであるのに対し、 H_2O 濃度が10vol%の場合、 η が80%を超える温度は約410°Cである。この結果は、 η と H_2O 濃度との関係を説明するもので、以前に報告されたものと同様である⁷⁾。この性能低

下の主な原因は、活性点への H_2O の吸着であり、これによって活性点における CH_4 の吸着とその後の酸化プロセスが阻害される⁷⁾。Pd触媒表面からの H_2O の吸着と脱離については、 450°C 以上の温度で平衡になる場合、 H_2O の脱離速度が低いため、 450°C 以下の温度で抑制効果が識別できるとの報告がある¹¹⁾。同図から 360°C における H_2O 濃度の差は η に影響することが確認できることから、図3における高負荷時の η の差は、 H_2O 濃度の変化によって生じた可能性が高いと考える。さらに同図から、25%負荷時相当する H_2O 濃度:5.6 vol%, T_m : 345°C の場合、 η は約50%となること、100%負荷時に相当する H_2O 濃度:7.8 vol%, T_m : 360°C の場合、 η は約35%となることが確認できる。この差は、100%負荷時の温度が25%負荷時の温度より約 15°C 高いにもかかわらず、 H_2O 濃度がわずかに2 vol%上昇しただけで、 CH_4 酸化率が低下したことを説明できる。 H_2O 濃度の差は、 H_2O 吸着による活性点での CH_4 酸化反応を抑制することにつながるため、これが図3における高負荷時に、 η が低い性能に留まった主な理由であると考えられる。

図5は、一定温度におけるNO濃度と η の関係を示している。実排気のNO濃度の範囲は同図内に示している通りであり、この時エンジン負荷が増加するにつれてNO濃度が増加したことを確認している。なお、同試験中触媒入口及び出口の間におけるNO濃度はほぼ同程度であった。同図から、NO濃度が高くなるにつれて η は減少し、温度が低いほどその影響が顕著に見られることを確認した。しかし、 250°C 及び 450°C におけるNO濃度の増加に伴う η の低下はほとんど確認できなかった。これは、同温度における反応が十分に行われた、または反応が不十分なため、 η の変化が確認しづらい温度範囲にあったことにより、NO濃度の上昇に伴う η への影響も確認しづらくなった結果であると考えられる。この η の低下の原因は、NOが触媒上の白金族金属に吸着する性質があるため、触媒の活性点に吸着したNOが CH_4 酸化反応を阻害したことに起因するものと考えられる。加えて、吸着反応が吸熱反応であるため、温度上昇により活性点へのNOの吸着が減少した結果、 η が向上したものとする。実排気における性能試験におけるNO排出濃度は概ね100ppm以下と低い水準であったが、これらの結果から、同レベルの濃度範囲及び温度範囲においても、触媒性能が低下することが確認された。

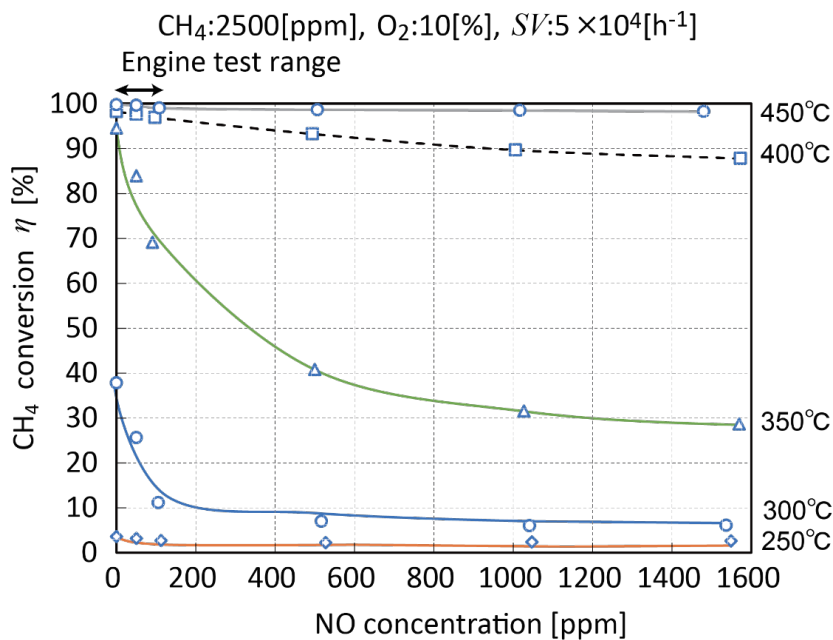


図5 NO濃度が CH_4 酸化性能に与える影響¹⁰⁾

3.2.2 CH_4 発熱反応の影響が触媒性能に与える影響

CH_4 の発熱反応が触媒性能に与える影響を推定するため、模擬ガスを用い CH_4 発熱試験を実施した。図6は、低負荷率時及び高負荷率時における CH_4 流入前後の出口温度の変化を示している。横軸は経過時間を表しており、 CH_4 が触媒に流入開始する点を5分の時点として表示している。低負荷率時では、 CH_4 が流れ始めると、 C_{out} は直ちに減少し、ほぼゼロになる。この時 CH_4 が反応したことで発熱が起こるため、 ΔT_{out} は 40°C 近く上昇した。一方で、高負荷率時では、低負荷条件より T_m は高いものの、 C_{out} の変化は比較的小さく、安定したと思われる状

態で 1000ppm 程度残る状態であり、 ΔT_{out} も約 5°C の上昇に留まった。これらの結果は、実排気試験において、低負荷率時に高い触媒性能を示した原因が、主に CH_4 を含む高濃度の炭化水素の酸化反応に伴う発熱及び温度上昇により達成されたことを示しているものと考えられる。

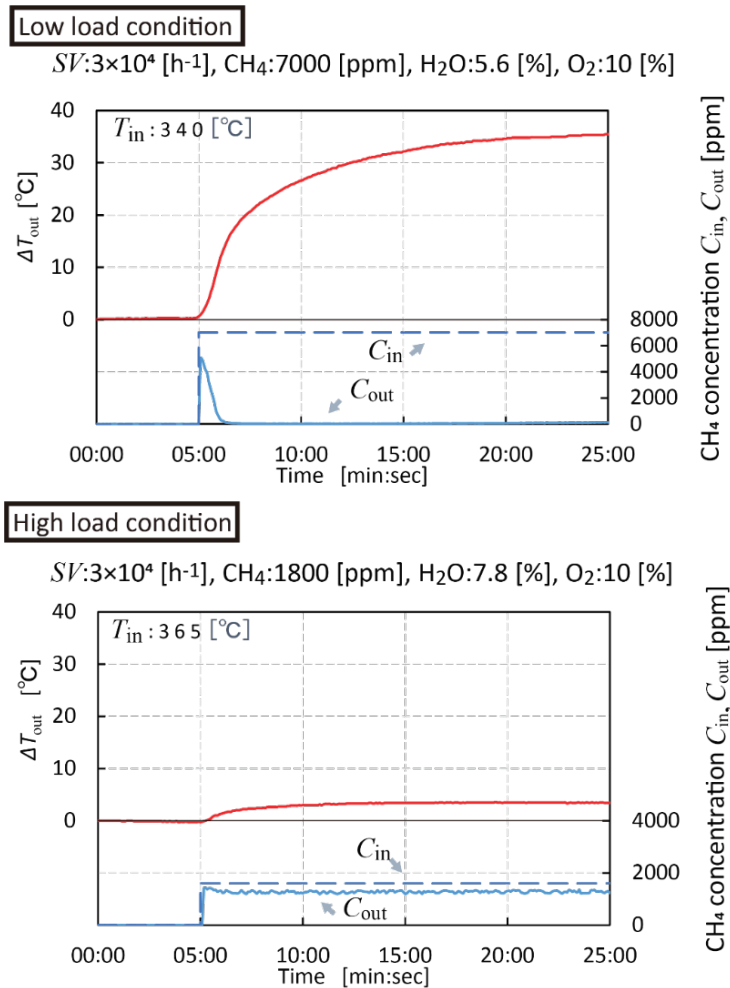


図 6 CH_4 酸化性能に対する CH_4 発熱の影響¹⁰⁾

3.3 実排気における触媒性能向上方法の検討

実排気における触媒性能試験の結果、低負荷時の触媒性能は、高負荷時よりも優れている傾向が示された。一方で、模擬排気における触媒性能試験の結果から、 NO 排出濃度を低減し、 CH_4 排出濃度を増加させることで、触媒性能を改善できることが示唆された。そこで実排気における高負荷率時の触媒性能を向上させるため、 λ を制御することで NO 及び CH_4 濃度を変化させ、触媒性能に与える影響を評価した。図 7 は、75%負荷率における λ の変化が、 NO_x 及び CH_4 濃度と CH_4 酸化率に及ぼす影響を示している。当該試験において、 NO_x 濃度は、ほぼ NO 濃度と同様であったことから、 NO 濃度とみなして結果を記述する。本試験は、 λ が変化した際の排気組成の変化が触媒性能に及ぼす影響を確認することを目的に行うため、 T_m は λ がデフォルト条件の時と一定に保った。同図から、 λ を増加させた場合、 NO 濃度が減少し CH_4 濃度を増加させ、その結果 η が約 40%から約 60%まで向上することが確認された。SV 値が異なるものの図 5 の結果から、 350°C における NO 濃度が 0~100 ppm の範囲で変化すると、 η が約 20%変化する可能性があることから、図 7 における η の変化幅は妥当な範囲内であると考えられる。

この時、触媒をガスエンジンの後流に設置したことを想定し、メタンスリップの低減効果を計算するため、 λ を増加させた場合におけるガスエンジンからの CH_4 排出率及び触媒出口における CH_4 排出率を算出した結果を、図 8 に示す。同結果は、ガスエンジン出口に同じ触媒が設置され、図 7 と同様の SV 及び T_m において排気の全量

が触媒を通過したと仮定し、 λ がデフォルトの状態におけるガスエンジンからの CH_4 排出率を 1.0 として、相対表示したものである。この結果は、 λ を増加させた場合、ガスエンジンからの CH_4 排出率が増加するものの、触媒出口における CH_4 排出率をほぼ同水準に抑えることが可能なことを示している。なお、本結果は、 λ を増加させた場合の排気組成が触媒性能に与える影響のみを見ているが、実際のガスエンジンの運転条件においては、 λ を増加させた場合 T/C 出口温度が下がり、排気流量が増えることで SV も大きくなる。このため、 λ を変化させることで T_m 及び SV も変化するため、実際の排出率の傾向とは異なる点に注意が必要である。これらの結果から、実際の船用ガスエンジン運転において、 λ を制御することで排気組成を変化させることにより、触媒性能を改善する運用の可能性があると示したものと考える。

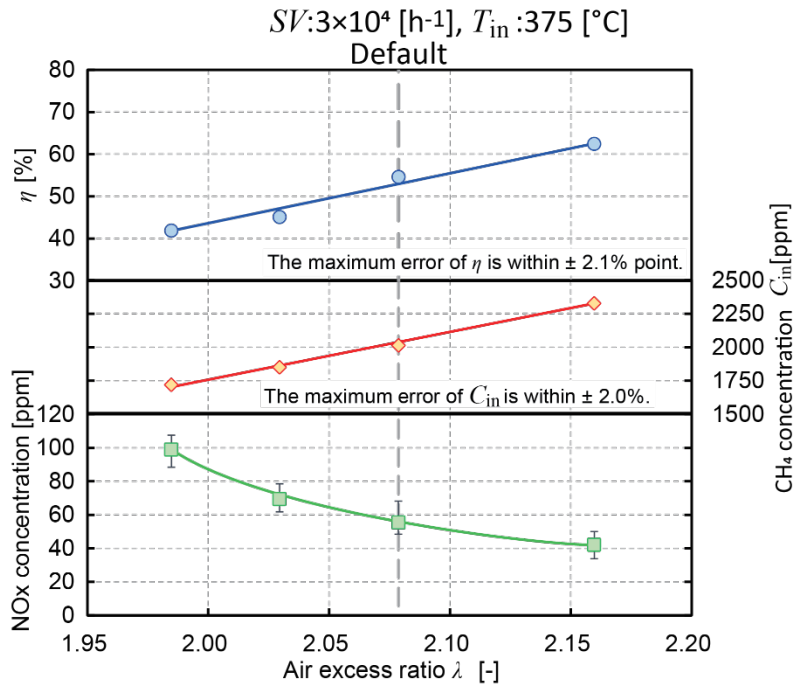


図7 λ を変化させたときのNOx濃度、 CH_4 濃度及び η の関係¹⁰⁾

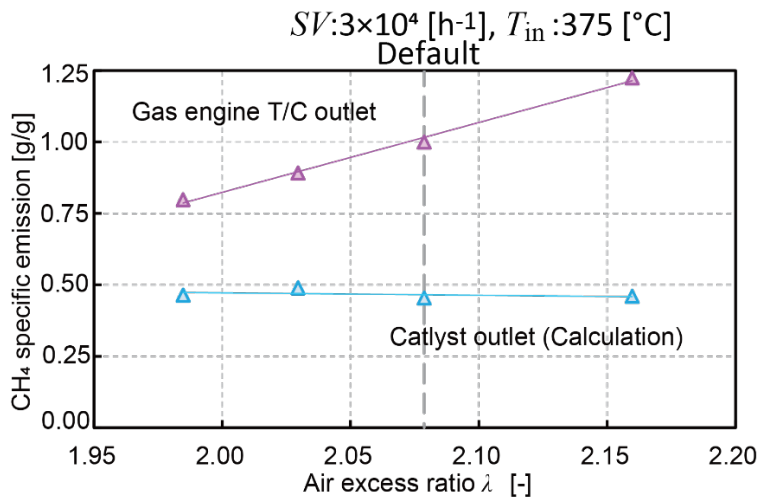


図8 λ を変化させたときの CH_4 酸化触媒による CH_4 排出率の低減効果

4. まとめ

本研究では、船用ガスエンジンの排気組成及び排気温度が CH₄酸化触媒の性能に与える影響を明らかにするため、実際の排気中における触媒性能と、模擬排気含まれる CH₄、H₂O 及び NO 濃度及び排気温度における触媒性能を比較した。この結果、以下の知見を得た。

- ① 実排気の触媒性能試験において、低負荷率時は排気温度が低いにも関わらず、CH₄酸化触媒は優れた性能を示し、CH₄酸化率はほぼ 100%を達成した。一方、高負荷率時は、排気温度が高いにも関わらず、CH₄酸化率は 50-60%に留まった。
- ② 模擬排気を用いた触媒性能試験において、H₂O 及び NO 濃度が高くなると触媒性能は低下し、CH₄濃度が高い場合には触媒性能が向上すること確認された。特に、船用ガスエンジンの排気温度が 400°C未満の温度域では、H₂O 濃度の上昇は、実際排気中の CH₄酸化率に明確に影響を与えることが示された。
- ③ 船用ガスエンジンにおいて空気過剰率を制御し、75%負荷時の CH₄濃度を増加、NO_x濃度を減少させることで、触媒性能を向上する運用が可能になることを検証した。

本研究の結果は、船用ガスエンジンの排気組成及び排気温度が CH₄酸化触媒の性能に与える影響を明らかにし、実際のエンジンの運転条件における触媒性能の改善の指針を示したことで、後処理システム的设计、エンジンの運転方法及び触媒開発を検討する際の、技術的知見を提供するものと期待される。

謝 辞

本稿では、重点研究「船舶から排出される大気汚染物質に関わる環境対策技術に関する研究」の成果の一部を紹介した。また、本稿の一部はJSPS科研費22K14436の助成を受けた。ここに記して関係各位に謝意を表す。

References

- 1) Gholami, R., Alyani, M., and Smith, K. J., Deactivation of Pd catalysts by water during low temperature methane oxidation relevant to natural gas vehicle converters, *Catalysts*, 2015, 5(2): 561–594.
- 2) Burch, R., Loader, P., Investigation of Pt/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃ catalysts for the combustion of methane at low concentrations, *Applied Catalysis B: Environmental*, 1994,5(1-2), pp.149-164.
- 3) G elin, 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.
- 4) 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
- 6) 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

- 7) 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
- 8) 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
- 9) Nitta Y, Ichikawa Y, Niki Y, Masuda A, Hirata K. Performance evaluation of methane oxidation catalyst for marine gas-engine in actual exhaust and simulated gas. *International Journal of Engine Research*. 2023;0(0). doi:10.1177/14680874231203762
- 10) Nitta Y, Ichikawa Y, Niki Y, Masuda A, Hirata K. Performance Evaluation of Methane Oxidation Catalyst for Marine Gas-Engine in Actual Exhaust and Simulated Gas, *COMODIA 2022 - 10th International Conference on Modeling and Diagnostics for Advanced Engine Systems*, (2022) , pp. 363 – 372
- 11) Ciuparu, D., Katsikis, N. and Pfefferle, L. D. Temperature and time dependence of the water inhibition effect on supported palladium catalyst for methane combustion, *Applied Catalysis A: General*, 2001, 216(1-2): 209–215.
- 12) ISO, 2020, Reciprocating internal combustion engines Exhaust emission measurement Part 4: Steady-state and transient test cycles for different engine applications, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, Standard No.ISO 8178-4:2020.