メタノールの触媒酸化におよぼす NO の影響*

伊藤 献一**, 藤田 修***

The Effects of NO on Catalytic Oxidation of Methanol

by Kenichi ITO and Osamu FUJITA

The effects of NO on catalytic oxidation of methanol and HC were experimentally investigated. Prepared gas which contained N_2 , O_2 , C_3H_8 , CH_3OH and NO was passed through the oxidation and three-way catalysts designed for motor vehicles. The changes in unburned species were examined under the conditions of inlet temperature and space velocity ranges of 400~525 K and $2.5 \sim 7.5 \times 10^4/h$, respectively.

The presence of NO made the HC oxidation ratio high, but it made the methanol oxidation ratio low in the catalysts bed. Furthermore, it was observed that formaldehyde generation from methanol in the catalysts increased under the presence of NO.

From these results, it can be concluded that NO emission plays an important role in the catalytic oxidation reaction. Thus, the effects of NO should be considered in the design of motor vehicle catalyst.

Key Words: Internal Combustion Engine, Combustion, Catalyst, Oxidation, Nitric Oxide, Hydro Carbon, Methanol, Formaldehyde

1. ま え が き

メタノールが将来、火花点火エンジン用燃料として大量に利用されることを想定した場合、その排気対策において、ガソリンの場合とは異なった、新しい問題点が生じてくる。とくに、人体に有害である未燃メタノールおよびホルムアルデヒドの排出は、メタノールの燃焼を行ったさい、特異的にみられる現象であり、これらの除去は、第一に行われる必要がある。

著者らは、メタノールおよびエタノールを火花点火エンジンに供試した場合の未燃アルコール、アルデヒド類の排出特性および、アルデヒドの生成メカニズムに関する一連の研究を行ってきた^{(1)~(5)}。これらの研究から、アルコール排気中の未燃成分に対し、同時に存在する NO_x が重要な作用を示すことが明らかとなった。すなわち、気相におけるメタノールの酸化反応は、NO の存在によって促進され⁽²⁾⁽³⁾、しかも、その NO は NO_2 へ酸化されることを明らかにした⁽⁵⁾。

一方、ガソリン排気中の HC のリアクタによる酸

化に関しても中川ら⁽⁶⁾⁽⁷⁾が NO の影響を調べ、NO がある濃度において、HC の酸化反応が最も加速されることを明らかにしている。

このように、気相酸化反応における NO の影響に関しては、いくつかの研究例があるが、触媒中のような不均質系における未燃燃料の酸化におよぼす NO の影響は明らかにされていない。

本研究においては、メタノール燃焼排ガスの触媒処理を想定して、メタノールを触媒で酸化させる場合に NO がいかなる影響をもつかを実験的に明らかにした。また、比較のために HC (本研究では C_3H_8) の触媒酸化におよぼす NO の影響についても調べた。

この結果、HC の酸化に関しては、NO の存在により反応が促進され、気相反応の場合と同様な効果となるのに対し、メタノールの場合、NO の存在により酸化率が低下するという、気相の場合と逆の影響があらわれることが明らかとなった。また、メタノールの酸化のさい、NO の存在がホルムアルデヒドの生成量を増すことも明らかとなった。

2. 実 験 装 置

実験装置の概略を図 1 に示す。本研究では、調整ガスを用いて実験を行った。NO, N_2 , O_2 および C_3H_8 。

* 昭和 59 年 11 月 21 日 第 928 講演会において講演、原稿受付 昭和 59 年 5 月 28 日。

** 正員、北海道大学工学部 (〒060 札幌市北区北 13 条西 6 丁目)。

*** 学生員、北海道大学大学院。

は、ガスボンベから減圧弁、ニードル弁、流量計を通して加熱部へ供給された。また、メタノールは、容量 8.6 L の可変シリンダ容器に、空気により希釈した既知濃度の混合ガスとして充てんし、これを定常的に送り出し、他の成分ガスと加熱部の直前で合流させた。加熱部には、内径 4 mm の石英ガラスのまわりにニクロム線加熱器を巻いたものを用い、ガス温度を 550 K 以下の範囲で制御できるようにした。触媒反応部の詳細を図 2 に示す。この装置は、長さ 120 mm の鋼管に内径 12 mm の石英管を挿入したもので、そのまわりには適当な保温が施されている。挿入した石英管の内部には、触媒が充てんされており、充てん部の長さおよび、ガス流量によって SV 値 (空間速度) が定まる。ガスサンプリングは、図のように触媒入口、出口および触媒中央部の 3 箇所で行った。また、触媒直前のガス温度は、CA 熱電対により測定した。ここで使用した触媒は、ペレットタイプの市販自動車用酸化触媒 (担体 γ -アルミナ, Pt 担持) および三元触媒 (担体 γ -アルミナ, Pt-Rh 担持) である。

測定の対象とした成分は、NO, NO₂, CH₂O, CH₃OH, HC (メタン換算) で NO, NO₂ および CH₂O の測定には、連続測定可能な二次導関数形分光分析器 (柳本 UO-1)⁽⁸⁾ を、また CH₃OH, HC の測定には、FID 付きガスクロマトグラフを用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 HC の触媒酸化 HC の気相酸化の場合、NO の存在により反応が促進されることが知られている⁽⁶⁾⁽⁷⁾。図 3 は、触媒酸化の場合の NO の影響を調べた結果で、触媒入口条件を O₂=5.2%, HC=450 ppm と

図 1 実験装置概略図

図 2 触媒反応部詳細

し NO が 1100 ppm 存在する場合と NO のない場合について比較を行った。この結果、HC の酸化率 $\eta_{\text{HC}} [= (\text{HC}_{\text{in}} - \text{HC}_{\text{out}}) / \text{HC}_{\text{in}}]$ の入口温度 T_{in} に対する変化は、NO の影響をうけ明らかに上昇することがわかる。この両者を比べた場合、同様の酸化率となるためには、25~30 K 程度の温度差がある。

このように、HC の場合、触媒による酸化率は、気相反応の場合と同様、NO の存在により高められることがわかる。

3.2 メタノールの触媒酸化 メタノールの場合も、HC の場合同様気相反応においては、NO の存在により酸化反応の進行が早まることが報告されている⁽³⁾。それによると、リアクタにおいてガス温度を 823 K とし、滞留時間を 100 ms とした場合、メタノールの酸化率は、NO が存在しないと 20% 以下であり、NO 濃度の増加に伴い上昇し、NO=1500 ppm 程度でメタノールの酸化率は、ほぼ 100% に達するという実験結果を示している。

本研究においては、触媒層における酸化について検討した。図 4 は、CH₃OH (1600 ppm), O₂ (3.5%), N₂ よりなる調整ガスが触媒を通過するさいのメタノールおよびホルムアルデヒドの SV 値に対する変化を示している。 $T_{\text{in}}=425$ K の条件では、メタノールは、 $SV=5.0 \times 10^4/\text{h}$ においてはほぼ完全に酸化されてしまう。一方、ホルムアルデヒドの濃度変化はわずかで、出口において約 50 ppm の増加が観察される程度である。したがって、メタノールの酸化はすみやかに進行し、ホルムアルデヒドのような中間生成物の状態で排出される割合は、非常に小さいことがわかる。

図 5 は、図 4 と同じ条件のガスに NO を 1600 ppm 加えた実験結果である。この場合、メタノールは入口で 1600 ppm 存在しており、 $SV=5.0 \times 10^4/\text{h}$ では、そ

図 3 HC の触媒酸化によらず NO の影響

れが 750 ppm 程度まで減少している。出口においてさらに 600 ppm 程度まで減少してはいるものの、図 5、すなわち NO のない場合と比べ残留しているメタノールが非常に多いことがわかる。ホルムアルデヒドに関しても、その変化の傾向は NO の存在で大きく変わる。NO のない場合、わずしかみられなかったホルムアルデヒドが、図 5 の場合メタノールの減少に伴い多量に (200 ppm 程度) 生じてくる。このように、NO の存在により、メタノールの酸化反応速度は低下し、それに伴って中間生成物のホルムアルデヒドの生成量の増すことがわかる。

425 K 以外の温度条件に対しても、図 4 および図 5 と同様の実験を行った。それらの結果からメタノールの酸化率 $\eta_{\text{CH}_3\text{OH}} = (\text{CH}_3\text{OH}_{\text{in}} - \text{CH}_3\text{OH}_{\text{out}}) / \text{CH}_3\text{OH}_{\text{in}}$ の温度依存の程度をまとめて示すと図 6 のようになる。 $\eta_{\text{CH}_3\text{OH}}$ は、NO の存在しない場合、実験を行った温度範囲では、ほぼ 100% の酸化率を示していることがわかる。それに対し、NO の存在する場合は、 $\eta_{\text{CH}_3\text{OH}}$ は、温度の低下に伴い大きく低下している。この結果は、HC 触媒酸化ならびにメタノールの気相

酸化と逆の現象であり、NO が一種の触媒毒的な作用を示しているといえる。ただし、この現象は NO の供給を止めると消えることから、可逆的な作用であると考えられる。

上述の結果は、酸化触媒について得られたものであるが、他の触媒に関しても同様の効果がみられるか否かを観察した結果を図 7 に示す。これは、三元触媒について調べたものである。この図から、三元触媒においても NO の影響が酸化触媒の場合とほとんど同様にあらわれてくることがわかる。

実際のメタノールエンジン排ガスにおいては、 NO_x 中には、NO のほか、 NO_2 が多量に含まれている⁽⁵⁾。この NO_2 は、著者らが以前に報告⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾ したように、触媒中で急激に NO に還元され、同時にメタノールの酸化を促進する効果をもつ。エンジン排ガス中における未燃メタノールの触媒酸化は、この NO_2 の影響、そして本論文で示した NO の影響、および酸素濃度の影響を受けて進行することが予想される。

次に図 5 でみられたホルムアルデヒドの生成につい

図 4 SV 値に対する各成分の変化 (NO のない場合)

図 5 SV 値に対する各成分の変化 (NO のある場合)

図 6 メタノール酸化率におよぼす NO の影響 (酸化触媒)

図 7 メタノール酸化率におよぼす NO の影響 (三元触媒)

図 8 ホルムアルデヒド生成率におよぼす NO の影響

て検討してみる。図 8 は、 $SV=7.0 \times 10^4/h$ とした時のホルムアルデヒドの生成率 $(CH_2O)_{out}/(CH_3OH)_{in}$ を示したものである。ホルムアルデヒドは、NO の存在する場合、明らかに高い生成率を示し、例えば 425 K においては、注入したメタノールのうち 10% 以上がホルムアルデヒドに変わることがわかる。また、475 K においても 5% 以上の生成率を示しており、NO の存在がホルムアルデヒドの濃度を高めている。この影響は三元触媒についてもみられた。この結果は、NO はメタノールの酸化を抑制するだけではなく、ホルムアルデヒドの酸化にも影響を与えていることを示している。このように、メタノール排ガスを触媒処理する場合、ホルムアルデヒドが生成されることは、触媒作動温度の選定において問題となる可能性がある。

以上のように、HC、アルコール、アルデヒドの触媒酸化反応には、 NO_x の存在が何らかの形で影響を与えており、その反応メカニズムのうえで重要な位置を占

めることが予想される。

自動車用排ガス処理触媒の設計にあたっては、これらの効果を十分考慮する必要がある。

4. 結 論

メタノール燃焼排ガスの触媒処理を想定し、調整ガスによる実験を行い、未燃成分酸化におよぼす NO の影響を調べた。その結果、得られた成果をまとめると次のようになる。

(1) HC の触媒酸化は、NO の存在により促進される。これは、気相反応における NO の効果と同様のものである。

(2) メタノールの触媒酸化は、NO の存在により抑制される。この影響は、ガス温度の低い場合ほど明確にあらわれてくる。

(3) メタノールを触媒酸化するさい、NO の存在はホルムアルデヒドの排出濃度を高める可能性がある。

なお、本研究を行うにあたり、実験において 清水武仁氏〔現富士重工業(株)〕、播磨健司君(工学部学生)の協力をいただいた。ここに記して謝意を表する。

文 献

- (1) 伊藤・ほか 2 名, 機論, 48-428, B(昭 57), 803.
- (2) 矢野・伊藤, 機論, 48-431, B(昭 57), 1392.
- (3) 矢野・伊藤, 自動車技術会論文集, 25 (昭 57-12), 3.
- (4) 伊藤・ほか 2 名, 機論, 49-445, B(昭 58), 1982.
- (5) 伊藤・ほか 2 名, 機論, No. 830-13 (昭 58-10), 99.
- (6) 中川・ほか 3 名, 自動車技術会論文集, 13 (昭 52), 23.
- (7) 中川・ほか 3 名, 自動車技術会論文集, 16 (昭 53), 44.
- (8) 伊藤・ほか 2 名, 機論, 49-442, B(昭 58), 1253.
- (9) 藤田・伊藤, 第 21 回燃焼シンポジウム前刷集, (昭 58-11), 97.
- (10) Ito, K. and Fujita, O., *Proc. 20th Symp. (Int.) Combust.*, (1984).

討 論

〔質問〕 滝下 利 男 (日本自動車研究所)

メタノールの場合、NO 濃度が一定となっているが、添加した NO は反応的にどのような役割をもっているのか。

〔回答〕 NO は、メタノールの触媒酸化に対して触媒毒のような作用を示しているものと思われる。つまり、実験の温度条件において、NO 自身はメタノールと反応することなく、触媒表面へ吸着したり、あるいは表面を覆うなどしてメタノールと酸素の反応を妨

付図 1

げる作用をもつと考えている。

〔質問〕 江波戸 智〔三井造船(株)〕

メタノールなどの酸化率に対する NO ガス含有の影響について報告されているが、ここで含有 NO ガス濃度の影響についておたずねしたい。

例えば図 6 において、NO=1 600 ppm 時の酸化率が示されているが、NO 濃度が異なる場合にはどのような酸化率特性になるのか。

〔NO=800 ppm の場合には付図 1 (a), (b)のどちらになるのか。〕

らになるのか。〕

〔回答〕 著者らの行った実験の結果では、付図 1 (a)に近い結果が得られている。

表面での反応機構などについては不明であるが、この結果から考えると、触媒表面の活性点の NO による被覆割合が NO の分圧に比例し、その結果がメタノールの酸化率にもそのままあらわれたのではないかと考えられる。

51 巻 461 号, B 編 (昭 60-1) 正誤表

執筆者名	ページ	欄	行	誤	正
熊谷輝雄 ほか	78	式(26)		$\frac{R_e}{2} \left(\cos \theta \frac{\partial}{\partial r} \right.$	$\frac{R_e}{2} \left(\cos \theta \frac{\partial}{\partial r} \right.$
	〃	式(27)		$\left. \psi_0 = \frac{r^2 \sin \theta}{2} \right)$	$\left. \psi_0 = \frac{r^2 \sin^2 \theta}{2} \right)$
	79	式(29)	1	$-\frac{3}{R_s} \left(1 + \frac{3R_e}{16} \right)$	$-\frac{3}{R_e} \left(1 + \frac{3R_e}{16} \right)$
	〃	式(30)	4	$\frac{R_e}{1920} \left(1 - \frac{7R_e}{16} \right.$	$+\frac{R_e}{1920} \left(1 - \frac{7R_e}{16} \right.$
佐野勝志	122	左	下 6	(72°)	(36°)
菊山功嗣 ほか	125	右	下 13	v : 羽根車の周速度	u : 羽根車の周速度
	〃	〃	〃 12	u : w に直角な相対流速成分	v : w に直角な相対流速成分
森 康夫 ほか	163	左	11	4・1 均速度分布	4・1 平均速度分布
	164	左	15	スプリットフィルムプローブ	スプリットフィルムプローブ
	〃	右	5	測定されるとを	測定されることを
	166	左	14	化の二つ	他の二つ
笹口健吾 ほか	207	左	5	ηd	η_a
	208	式(18)		$\frac{a_g(1-r_g)^2}{1-r_g^2 a_g^2}$	$\frac{a_g(1-r_g)^2}{1-r_g^2 a_g^2}$
	〃	式(19)		$\frac{a_n(1-r_n)^2}{1-r_n a_n}$	$\frac{a_n(1-r_n)^2}{1-r_n a_n}$
清水正則 ほか	258	図 3		Pi=9 MPa ($V_i=100$ m/s), Pa=0.1 MPa (1 kgf/cm ²) を削除する	
角田 勝 ほか	285	文献(4)		機論, B	機論, 50-452, B
	〃	文献(5)		機論, B	機論, 50-452, B
	〃	文献(6)		機論, B(昭 59).	機論, 50-455, B(昭 59), 1675.
中村育雄 ほか	290	図 3		} 1.0, 2.0, 3.0, 4.0	1.0, 1.666, 2.333, 3.0
	292	図 8~15			
安達 勤 ほか	297	右	6	はく離点の位置が背圧係数等に関して……	はく離点の位置や背圧係数等に関して…
	〃	〃	22	開そく比	閉そく比
川 副 嘉 彦	404	右	10	遠心調速機	遠心調速機関
	〃	〃	下 5	減衰係数	空気調速機系の減衰係数