メタノールエンジン排気ガス中の共存部分が
触媒酸化反応に及ぼす影響*藤 田 修^{*1}, 伊 藤 献 一^{*2}Catalytic Oxidation of Unburned Methanol with Presence
of Engine Exhaust Components from a Methanol-Fueled Engine

Osamu FUJITA and Kenichi ITO

The methanol oxidation reaction on the catalysts of Pt, Pd, Rh, Ir and Cu has been investigated to select the suitable catalysts for the purification of methanol engine exhaust gases. On all of these catalysts, the presence of NO showed an inhibitory effect on the methanol oxidation reaction and caused the formation of formaldehyde. By comparison with other exhaust components (CO, H₂O, HC), it was found that NO had a stronger effect than other species. Under the presence of NO, the relative activity sequence was also obtained as Pt≅Pd>Rh≅Ir>Cu. The temperature conditions for formaldehyde formation were revealed for each catalyst in the presence of NO, and it was also found that formaldehyde formation was most suppressed by use of the Pd catalyst. Consequently, Pd is one of the advantageous catalysts for reducing unburned methanol.

Key Words: Internal Combustion Engine, Methanol, Exhaust Gas, Catalyst, Oxidation, Nitrogen Oxide, Inhibition, Formaldehyde

1. ま え が き

メタノールを燃料とするディーゼルタイプエンジンあるいはリーンバーン方式の火花点火エンジンにおいては、未燃メタノール、ホルムアルデヒドなどの未燃焼成分の低減、除去が重要な課題となる⁽¹⁾⁽²⁾。

著者らは、以前の研究⁽³⁾⁽⁴⁾において、未燃メタノールを触媒で酸化する場合、NOの共存によりメタノールの酸化が遅延し、同時に触媒におけるホルムアルデヒドの生成がひきおこされることを示した。このような排気ガス中の共存成分が触媒反応に影響を及ぼす現象は、排気浄化に対する触媒の適応性とも関連するものであり、触媒選択のさいに考慮しなければならない基礎的な事項の一つである。

そこで本研究ではNOの共存影響についてより詳しい検討を行うとともに、NO以外の共存成分(CO, H₂OおよびHC)についても、その影響を観察した。その結果、未燃メタノールの酸化に対し、NOが最も強い共存影響を示すことが明らかとなり、NO共存下での酸化特性のすぐれていることがメタノール浄化用触

媒の必要条件であることが指摘された。さらにこのような見地から、NO共存下での各種金属触媒(Pt, Pd, Rh, Ir, Cu)あるいは、金属担持量の異なる触媒におけるメタノールの酸化反応を検討し、メタノール自動車排気ガス浄化用としての適応性について議論を行った。このさい、各触媒におけるホルムアルデヒドの生成条件についても明らかにし、これが触媒選定あるいは触媒作動条件の決定のために重要であることを指摘した。

2. 実 験 装 置

本研究では、N₂, O₂, NO, CH₃OH, C₃H₈, CO, H₂Oを任意の濃度に設定した調整ガスを触媒反応部に流通させ実験を行った。図1に示すように流通ガスは大気圧条件下で定常的に加熱ヒータ、触媒部、分析装置の順に通過していく。各成分はガスボンベから供給され、加熱ヒータにおいてガス温度が任意に制御される。このさい、供給ガス流量により触媒反応部における空間速度(SV値, h⁻¹)を設定することが可能である。なお本研究では、ガス流量を2 L/min (SV=2×10⁴/h)に統一して実験を行った。本研究における実験のパラメータは、触媒入口におけるガス温度および各成分の濃度である。

* 昭和62年8月20日 第65期全国大会講演会において講演、原稿受付 昭和62年2月28日。

*¹ 北海道大学大学院 (〒060 札幌市北区北13条西6丁目)。

*² 正員、北海道大学工学部。

本研究で使用した触媒を表1に示す。使用した金属の種類はPt, Pd, Rh, Ir, (日本エンゲルハルド社製)およびCu(自製)である。各触媒に対する担体および担持量は表に示すとおりであり、このうちPtについては金属担持量の異なる3種類の触媒を、Pdについては2種類の触媒をそれぞれ調製した。使用した触媒はいずれもペレットタイプで粒径は2~3 mm程度である。

測定成分は, NO, NO₂, CH₃OH, CH₂O, HC (メタン換算) で, NO, NO₂, CH₂O は二次導関数型吸光分光分析装置⁽⁴⁾を, また, CH₃OH, HC の測定にはFID付きガスクロマトグラフを使用した。

3. 実験結果

3.1 NO 共存の影響 Ptともに排気浄化用触媒として使用されることの比較的多いRhを用いてメタノールの酸化率に及ぼす共存NO濃度の影響について観察した。図2はその結果で、図中の縦軸 η はメタノールの酸化率 $[\eta = 1 - (\text{CH}_3\text{OH})_{\text{out}}/(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{in}}$: 添字のinおよびoutは触媒層入口および出口を示す]である。この結果によると、共存NO濃度が高くなるに従い反応温度が高温側へ移動し、反応しにくくなっていくことがわかる。これは、Pt触媒に対してもみられた傾向⁽³⁾であり、NO濃度の増加に伴い触媒表面へのNOの吸着量が増加し、反応温度が変化したものと考えられる。

CH₂Oの生成についてもRh触媒において観察を行った。図3に、触媒出口におけるCH₂O濃度を温度に対して示した。NOの増加に伴い生成温度条件が高温側へずれ、生成量も増していくことがわかる。他の触媒においても同様な傾向が得られており、NOの共存

表1 使用触媒

No.	Catalyst	Metal Loading	Configuration
1	Pt/ γ -Al ₂ O ₃	0.02 wt%	Pellet
2	Pt/ γ -Al ₂ O ₃	0.1 wt%	Pellet
3	Pt/ γ -Al ₂ O ₃	0.5 wt%	Pellet
4	Pd/ γ -Al ₂ O ₃	0.1 wt%	Pellet
5	Pd/ γ -Al ₂ O ₃	0.5 wt%	Pellet
6	Rh/ γ -Al ₂ O ₃	0.5 wt%	Pellet
7	Ir/ γ -Al ₂ O ₃	0.5 wt%	Pellet
8	Cu/SiO ₂	1.0 wt%	Pellet

図1 実験装置概要

がCH₂Oの排出を増加させる可能性を持つことが示された。

3.2 他の共存成分の影響 NOのほかに、メタノールエンジン排気ガス中に含まれる成分のうちCO, H₂O, HC(C₃H₈)の共存影響についても観察を行った。図4は、メタノールの酸化率に及ぼすCO共存の影響をPt触媒(No.2)において観察した結果である。定性的にはNOの場合と同様にCO共存量が増加するに従い反応温度が上昇していく。しかし、その影響の程度はNOに比べ小さく、NOおよびCOが同程度存在する場合を比較すると、図中の破線で示したようにNOの影響がより大きい。

H₂O, HCについては影響が小さくメタノールの反応温度はほとんど変化しなかった。しかし、NOが共存したうえで、さらにこれらの成分が存在する場合、

図2 メタノールの酸化率に及ぼすNOの影響

図3 ホルムアルデヒド生成に及ぼすNOの影響

図4 メタノールの酸化率に及ぼすCOの影響

反応温度がわずかながら上昇する傾向のあることが認められた。

ホルムアルデヒドの生成についても CO , H_2O , C_3H_8 などの成分の影響を調べたが、これらの影響は NO に比べかなり小さいことがわかった。

実際のエンジン排気ガスにおいては、 NO を含めた各成分の影響が複合して現れるものと考えられるが、本研究においては単独で最も影響の強く現れる NO の影響について以下に詳細に検討していく。

3.3 担持金属の種類による違い まず、貴金属触媒として Pt , Pd , Rh , Ir を、また卑金属触媒の一例として Cu を選び、これらの金属による NO 共存下でのメタノールの酸化特性を比較した。図5は $\text{NO}=0$, 100, 1000 ppm における観察結果の例である。まず $\text{NO}=0$ ppm の場合、各金属間でかなりの差があり反応温度の低いほうから Pt , Pd , Rh , Ir , Cu の順になっている。この条件では NO の共存影響は関係してこないで、メタノールと O_2 の反応に対する基本的な活性の差が現れていると考えられる。 $\text{NO}=100$ ppm とすると、いずれの触媒においても反応温度は高温側へ移動し、 NO の共存影響の現れていることがわかる。また、触媒間で比較を行うと、 Pt と Pd , Rh と Ir の間で活性の差が非常に小さくなることがわかる。 NO を 1000 ppm 共存させると、反応温度はさらに高温側へ移動するほか、 Rh , Cu の活性の低下が著しくなる。

次に、 CH_2O の生成について各触媒間での比較を行ったのが図6である。 Rh 触媒ですでに観察したように(図3)、いずれの触媒においても NO の増加とともに CH_2O の生成量が増加し、また生成温度条件が高温側へ移動していくことがわかる。ただし、これらの触

媒のうち Pd 触媒は他の触媒に比べ CH_2O の生成が比較的小さくなっており興味深い。

図5および図6の結果から考えて、 NO の共存影響はいずれの触媒においても定性的には同様な傾向で現れていることがわかる。また個々の触媒について比較した場合、メタノールエンジン排気に対して Pd が最も優れた特性を示すことが期待できる。すなわち、低温でのメタノールの酸化除去が可能であるとともにホルムアルデヒド生成の危険性も少ない。

3.4 金属担持量の影響 金属の担持量の影響についても観察を行った。図7は、メタノールの酸化率の温度に対する変化を示しているが、いずれの NO 濃度条件に対しても担持量が少ないほど反応温度が高くなることが容易に理解できる。反応温度はいずれの担持量についても NO の増加とともに高くなる。

図8には CH_2O の生成のようすを示している。この結果によると、いずれの担持量においても NO が増加するに従い生成量が増す。また、担持量が少ない 0.1 wt %, 0.02 wt % において、 CH_2O の生成が非常に多く NO 濃度が低くてもその傾向は顕著である。この結果から担持量を減少させることは反応温度よりも、むしろホルムアルデヒドの生成に悪影響を及ぼす可能性のあることがわかる。

4. 触媒の選択と設定条件

共存成分のうち NO の影響が最も重要であることから、ここでは共存成分を NO のみに限った場合についての各触媒の自動車用酸化触媒としての適応性を検討する。ここで触媒の活性を表記するため、メタノールの酸化率が 0.5 となる温度条件を $T_{0.5}$ と定義する⁽⁶⁾。

図5 各種触媒におけるメタノールの反応温度の比較

図6 各種触媒におけるホルムアルデヒド生成量の比較

図9は、共存NO濃度に対する $T_{0.5}$ の変化を、各種金属に対して示している。この結果によると、いずれの触媒においてもNOの増加とともに $T_{0.5}$ が高くなる。また、反応温度は各触媒間でかなり差があり、PtとPdが最も反応温度が低く活性が高い。ついで、RhとIrの活性が高いことがわかる。Cuは、反応温度が最も高く、活性は低い。

次に、担持量の異なる場合の $T_{0.5}$ の変化を図10に示した。 $T_{0.5}$ はNOの増加とともに上昇し、また担持量の異なる触媒間で20 K程度の差がある。しかし、この図からは0.02~0.5 wt %の範囲の担持量の変化に対しては、メタノールの酸化温度に極端な差はないと思われる。

図7 担持量の違いによるメタノールの酸化率の比較

図8 担持量の違いによるホルムアルデヒド生成量の比較

図11(a)~(e)は、各種触媒におけるホルムアルデヒド生成の範囲を示したもので、初期メタノール濃度に対する CH_2O の生成割合(=F)が5%, 10%, 20%になる温度範囲をNO濃度に対して示している。いずれの触媒においてもNO濃度の上昇に従い生成領域の広がっていくことがわかる。しかし、個々の触媒でかなりの差がある。Pdの場合、Fが10%をこえる条件の存在しないことが注目される。ここに示した触媒の浄化特性図により、各触媒の設定条件における CH_2O の生成量をおおむね予想することができる。

実際のエンジン排気ガスの温度は、図9, 10, 11に示した $T_{0.5}$ および CH_2O の生成範囲を大きく超えている。したがって、Pt, Pdなどの触媒を適当な位置に装着することにより未燃成分の十分な浄化が可能である。しかし、寒冷地での使用を想定した場合やエンジン始動時あるいは低負荷時のように触媒温度がかなり低くなる場合も考えられ十分な注意を払う必要がある。すなわち、触媒の作動温度がより低いものを選ぶのが好ましいのは当然であるが、とくにその温度条件が図11に示すような CH_2O の生成範囲に入らないようにすることが重要である。

図9 触媒の種類の違いに対する $T_{0.5}$ の比較

図10 担持量の違いに対する $T_{0.5}$ の比較

(a) Pt 触媒 (No. 3)

(b) Pd 触媒 (No. 5)

(c) Rh 触媒 (No. 6)

(d) Ir 触媒 (No. 7)

(e) Cu 触媒 (No. 8)

図 11 各種触媒におけるホルムアルデヒドの生成条件

NO の共存影響は、他の共存成分の影響に比べ強い。

(2) NO 共存下でのメタノールの酸化活性は、 $\text{Pt} \approx \text{Pd} > \text{Rh} \approx \text{Ir} > \text{Cu}$ の順である。また、ホルムアルデヒドの生成は、Pd が最も少ない。

(3) ホルムアルデヒドの生成温度領域を各種触媒に対して示した。

本研究は文部省科学研究費奨励研究 A (課題番号 61790131) によって実施された。実験に協力された高橋宏明君に感謝の意を表する。

5. 結 論

排気ガス中の共存成分がメタノールの触媒酸化反応に及ぼす影響を各種触媒において観察した結果、次のような結論を得た。

(1) 各種触媒において NO 共存の影響は同様に現れ、メタノール酸化反応を遅らせるとともに、ホルムアルデヒドの生成を増大させる原因となる。また、

文 献

- (1) 例えば, Carvey, C. A., SAE paper, 841357, (1984).
- (2) 例えば, Katoh, K., ほか 2 名, SAE Paper, 860247, (1986).
- (3) 伊藤・藤田, 機論, 51-463, B (昭 60), 1066.
- (4) 伊藤・藤田, 自動車技術会論文集 No. 36 (1987-9), 印刷中.
- (5) Ito, K., ほか 2 名, ASME HTD, 45 (1985), 331.
- (6) Kobylinski, T. P., and Taylor, B. W., J. Catal., 33 (1985), 376.