メタノール燃焼排ガス中未燃焼成分の NO_x 触媒による浄化*藤田 修^{*1}, Mahabubul ALAM^{*2}, 伊藤 献一^{*1}Removal of Unburned Species in Simulated Methanol Engine Exhaust Gas with NO_x Purification Catalyst

Osamu FUJITA, Mahabubul ALAM and Kenichi ITO

Characteristics of methanol reduction and formaldehyde formation with NO_x purification catalyst (NO_x catalyst) have been investigated to know the applicability of NO_x catalyst to lean burn or diesel type methanol engine. The catalysts used in this research were $\text{Co-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Sn-Al}_2\text{O}_3$ as examples of NO_x catalysts and $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$ as an oxidation catalyst to be compared with NO_x catalyst. Pure $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ was also used additionally. Laboratory experiments were conducted by using above catalysts in oxygen rich atmosphere considering lean burn methanol engines or diesel type methanol engines. Reaction temperature and presenting NO concentration were selected as experimental parameters. The experimental results showed that methanol reduction temperature with NO_x catalyst became around 150°C higher than that with oxidation catalyst and it became closer to engine exhaust gas temperature level. Large amount of formaldehyde was formed during the use of NO_x catalyst at a certain temperature range. The formation temperature range is higher than that with Pt catalyst, which may cause higher formaldehyde formation in the engine exhaust gas. Effect of NO on methanol oxidation and formaldehyde formation characteristics with NO_x catalyst was significant as was observed in oxidation catalysts. With increase in NO , methanol reduction rate became lower and the amount of formaldehyde formation increased.

Key Words: Internal Combustion Engines, Exhaust Gas, NO_x Catalyst, Methanol, Formaldehyde, Lean Combustion

1. ま え が き

近年の環境問題に関する意識の高まりから、種々の自動車用代替燃料や低公害自動車に関する提案がなされている。このような中、メタノールは依然として有力な代替燃料の一つとして期待が大きく、諸外国においてもその導入が進められつつある。メタノールが代替燃料として期待される背景には、バイオマス、石炭、天然ガスといった種々の原料から生成可能な液体燃料であることによるエネルギーセキュリティの向上や、一般の炭化水素燃料に比べ CO_2 排出係数が小さいことなどがあげられる。さらに、メタノールはその燃料としての特性から、希薄可燃範囲が広く安定したリターンバーンが実現しやすいことや、ディーゼル代替を行った際にはすすの生成がほとんどないことなど、他の燃料にはない有利な特性をもっていることも大きな利点の一つと考えられる。

一方、メタノールは NO_x の排出量が少ない燃料としても知られているものの、近年の都市大気の状態を

鑑みた場合、メタノールを燃料とする希薄燃焼エンジンやディーゼル代替を行うような場合においても、さらなる NO_x の低減が必要と考えられる。このような希薄条件での NO_x の低減には、近年開発されつつある NO_x 浄化触媒(以下、 NO_x 触媒と呼ぶ)が有力な手法である。特に、メタノールをディーゼル代替として使用した場合には、すすの排出がほとんどないことから、従来のディーゼル機関より触媒の使用が容易になり、さらにメタノールが NO_x の還元剤となりうることから、 NO_x 触媒との組合せで極めて環境適合性の高い機関が実現する可能性がある。

この場合、事前に考慮しておかなければならないもう一つの点は、未燃メタノールおよびホルムアルデヒド浄化の問題である。一般に NO_x 触媒は貴金属を使用しない場合が多いので、従来の酸化触媒に比べ反応温度が高い側にシフトする。このため、これらの未燃焼成分の反応温度とエンジン排気ガス温度の適合性について十分な検討を行っておくことは、極めて重要である。特に、ホルムアルデヒドはメタノールが酸化されるさい触媒で再生成される場合もある^{(1)~(4)}ため、排ガス温度と触媒反応温度の適合性が不十分だと、多量のホルムアルデヒド排出につながる可能性がある。

これまで、 NO_x 触媒に関する研究は数多く行われ

* 原稿受付 1998年11月16日。

^{*1} 正員、北海道大学工学部研究科(☎060-8628 札幌市北区北13条西8丁目)。^{*2} 正員、北海道大学大学院。

E-mail: ofujita@eng.hokudai.ac.jp

ている^{(5)~(10)}。これらの研究では、現状でかなり高い NO_x 浄化率の得られることが示されており、特にゼオライト系の NO_x 触媒に優れた特性を示すものが多く報告されている⁽⁵⁾。宮寺ら⁽⁶⁾は、 γ -Al₂O₃ を担体とした NO_x 触媒について、種々の還元剤を用いた NO_x 浄化特性について調べ、特に含酸素系燃料を還元剤として使用した場合に優れた浄化特性の得られることを報告している。また、Sato ら⁽⁷⁾は、純粋な γ -Al₂O₃ を、実際のメタノールエンジン排ガスへ適用し、ある程度の NO_x 浄化率が実現できる例を示している。しかし、これまでの NO_x 触媒に関する多くの研究は、当然ながら NO_x 浄化に主眼をおいた研究がほとんどであり、本研究のように NO_x 触媒による未燃焼成分の浄化に主眼をおいた研究は少なく、未燃焼成分の浄化特性とエンジン排ガス条件の適合性に関するデータは限られている。このような中、未燃焼成分についても合せて考慮した例として、角屋ら⁽⁸⁾の研究があるが、この研究は還元剤としてエタノールを使用したものであり、また、未燃焼成分や中間生成物の生成温度条件とエンジン排ガス温度の相互関係に関する議論は行われていない。

本研究では上述の宮寺らが扱ったような γ -Al₂O₃ を担体とした NO_x 浄化用触媒を対象として、これらの触媒による未燃メタノール、ホルムアルデヒドの浄化特性について検討した。特に、実用化において問題となる触媒でのホルムアルデヒドの二次生成、およびこれらの反応に及ぼす NO_x 濃度影響、などについて検討を行った。

2. 実験装置および実験方法

本研究では、エンジン排ガスを模擬した適当な成分

を有する反応ガスを調整し実験を行った。図1は、本研究で使用した実験装置を概略的に示したものである。本実験装置は、大きく分けて四つの部分からなる。左側から順に、ガス供給部、ガス温度調整部、触媒反応部、測定部である。

ガス供給部は、任意のガスボンベとレギュレータ、流量計からなる。本研究で調整した反応ガス成分を表1にまとめる。本研究では、希薄燃焼条件を想定しているため、酸素濃度を常時5%共存させた。これは、空気過剰率1.5程度で運転した際の排ガス中酸素濃度に相当する。メタノールの濃度は、本研究では0.15%に固定し、NO濃度は実験のパラメータとして変化させた。これらの成分以外は N₂ でバランスさせ、反応ガスとした。なお、メタノールの供給は、メタノール液の入ったサチュレータ内に窒素ガスをバブリングさせ飽和蒸気を含ませたうえで主流ガスへ合流させることにより行った。

これらの混合ガスは、ヒータ部で昇温され適当な温度条件に設定された後、触媒反応部へ導入される。ただし、メタノールだけはヒータ部での反応を避けるため、触媒反応部直前で他の成分に合流させる方式を採用した。なお、ヒータ部は石英管にニクロム線ヒータを巻いた構造となっており、通電加熱量を調整するこ

Table 1 Synthesized gas species

Gas	Concentration
O ₂	5%
CH ₃ OH	0.15%
NO	0, 250, 500, 750 and 1000
N ₂	Balance

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental system

Fig. 2 Quartz glass flow reactor

とでガス温度を任意に設定できる。

触媒反応部は、図2に示すような構造をもち、内径12 mmの石英管を鋼管の中に挿入したものである。石英管の内部に長さ55 mmにわたって触媒を充てんしており、ガス流量が2 L/minのとき、SV値が $2 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ になるようにした。鋼管の外周もヒータで覆われており、触媒全体の温度も適当に設定できるようにしてある。

本研究では、前書きでも述べたように、 $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ を担体とする卑金属をNO_x触媒の一例として選んだが、比較用として以前の研究から使用しているPt系の酸化触媒および触媒を担持していない純粋な $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ も使用した。本研究で使用する触媒の一覧を表2に示す。触媒の形状は、ペレットタイプで外径はいずれも2~3 mm程度のものである。

本研究において測定された成分は、CH₃OH、CH₂O、CH₄、NO、NO₂である。CH₃OH、CH₄の測定は、FID付きガスクロマトグラフを、CH₂O、NO、NO₂の測定には、二次導関数形分光分析装置⁽¹¹⁾を用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 NO_x触媒としての一般的特性 本研究では、触媒での未燃メタノール、ホルムアルデヒド等の成分の浄化特性が研究の主眼であるが、これらに先立ち本研究で使用する触媒のNO_x浄化に関する基本的な特性を示す。

図3は、本研究でを使用した4種類の触媒を用いた場合のNO転換率を比較した結果である。入口O₂濃度、CH₃OH濃度、NO濃度をそれぞれ、5%、1500、500 ppmとしたときの比較を示している。この結果からわかるように、Co、Sn系触媒は、温度の上昇とともに転換率が上昇し、実験を行った範囲で最大80%程度の転換率が得られている。このように、本研究で扱うCo、Sn系触媒は、NO_x触媒としての性能を有していることがわかる。 $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 系の触媒が、含酸素燃料に

Table 2 Tested catalysts

Catalyst	Metal Loading (% wt)	Configuration
Pt/Alumina	0.5	Pellet
Co/Alumina	5	Pellet
Sn/Alumina	5	Pellet
Pure Alumina	-	Pellet

Fig. 3 NO reduction characteristics with all the catalysts used in the experiments.

対し比較的高いNO_x還元特性を示すことは、すでに他の研究でも指摘されている^{(6)~(10)}が、ここでもその傾向が確認されたといえる。また、純粋な $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ でもある程度のNO_x浄化作用が現れているが、Co、Snなどを担持した場合に比べると浄化開始温度が高くなっており、転換率も相対的に低い値になっている。また、Pt触媒でもNO_x浄化が行われているかのように見えるが、この触媒では温度の高い領域ではNOからNO₂への変換が生じており、NO_xとしての低減量はきわめて少ない。

3.2 触媒におけるメタノールの浄化特性 まえがきでも述べたように、NO_x触媒は、貴金属を用いる酸化触媒と異なり卑金属を利用するものがほとんどであるため、その反応温度領域がかなり高くなる。そこで、エンジン排ガス温度条件との相対的な比較が可能のように、選定触媒によるメタノールの反応実験を行った。

図4~7は、本研究で扱った4種の触媒についてメタノール酸化率の温度に対する変化を測定した結果を示している。著者らの以前の研究において、未燃焼成分の触媒浄化に対して、共存するNO_xが重要な影響を及ぼすことが指摘されている⁽¹⁾⁽²⁾ため、ここでは、実験のパラメータとしてNO_x濃度も変化させている。

図4は、比較用として行った酸化触媒を用いた場合の結果である。いずれの条件においても、メタノールの浄化率は反応温度の上昇とともに高くなっていく。

Fig. 4 Methanol reduction rate with Pt catalyst for various NO concentration in the simulated exhaust gas

Fig. 5 Methanol reduction rate with Co catalyst for various NO concentration in the simulated exhaust gas

酸化触媒におけるメタノールの反応性は極めて高く、NO が共存しない場合常温付近でも、80%以上の浄化率を示し、100°C付近では100%近い酸化率となっている。メタノールの浄化率は共存するNO濃度の増加とともに低下していくものの、いずれのNO濃度条件においても反応温度が250°C付近では100%近い浄化率となっており、エンジンの排ガス温度との比較から見て、通常のエンジン運転条件においては、ほとんどの未燃メタノールの除去が可能であると考えられる。なお、NO共存により浄化率が低下することは、著者らの以前の研究で詳細に検討しているが⁽²⁾⁽³⁾、 NO_x 触媒においても同様の現象が現れるかどうかは本研究の重要な観察点の一つである。

図5は、同様の実験を $\text{Co}-\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒に対して行った結果である。この結果において、まず最初にわかるのは、浄化率に及ぼす共存NO濃度の影響である。先のPt触媒でも見られるように、共存NO濃度が増加すると反応温度が高いほうに移動し、同一の温度条件では浄化率の低下につながる。特に共存濃度が低い場合ほどわずかな共存でも大幅な反応温度の上昇につながる事がわかる。酸化触媒におけるNO共存影響は、触媒表面の活性点へNOが吸着し、これが一種の被毒作用となり反応温度を上昇させる⁽²⁾⁽³⁾と考え

Fig. 6 Methanol reduction rate with Sn catalyst for various NO concentration in the simulated exhaust gas

Fig. 7 Methanol reduction rate with pure alumina for various NO concentration in the simulated exhaust gas

られるが、同様の作用が NO_x 浄化触媒においても現れているものと予想される。しかし、より高温領域では吸着したNOとメタノールの反応が開始し、NOの共存量によらずある程度の浄化率が現れてくるものと見られる。

さらに、図5において注目されるのは、Pt触媒と比較した場合の、反応温度の大幅な上昇である。いずれのNO濃度条件でも、浄化率は反応温度の上昇とともに高くなっていくが、その浄化率が80%程度に到達するのはNOが共存しない場合で200°C程度、共存する場合では350°C以上である。先のPt触媒の場合200°C付近で80%以上の浄化率を示していたことを考慮するとその反応温度の上昇は150°C以上になっている。このような結果が現れるのは、PtとCoの触媒反応開始温度の違いが最も大きな理由と考えられる。さらに、Pt触媒の場合は温度が上昇してくると吸着したNOの触媒表面での離脱が進行し酸素とメタノールの反応がNO共存下でも進行するようになるのに対し、Co触媒は NO_x の浄化を主眼とする触媒であり、 NO_x 離脱は生じにくく、メタノールとNOの反応が進行する温度までは浄化率が上昇しにくいと考えられる。

いずれの理由についても、メタノールの反応温度が高くなるのは NO_x 浄化用触媒においては本質的な現

象であり、メタノールとNO_xの反応温度そのものが大幅に低下しない限り、低温条件でのメタノール浄化率の低下は避けられない現象と考えられる。

図6は、Sn- γ -Al₂O₃触媒における結果である。Co- γ -Al₂O₃の場合とほぼ同様の結果が得られており、NOの共存に伴う浄化率の低下およびPt触媒に比べ大幅な反応温度の上昇が観察される。ただし、共存NO濃度の影響はCoの場合に比べるとやや小さく、メタノールと酸素の反応そのものがこの触媒の場合はあまり速くないことが理由の一つと予想される。いずれにしても、NO_x浄化触媒では、酸化触媒に比べ大幅な反応温度の上昇が見られることがわかる。

エンジン排ガスの中で、未燃メタノールは一般に始動時に最も多く排出され、また環境温度が低い場合や負荷が低く燃焼温度が低いような場合にも多く排出される。このため、触媒の特性としては未燃燃焼成分の浄化は、排気ガス温度が低い場合により必要となる可能性が高い。特に始動時には触媒の温度が低いにもかかわらず、未燃メタノールの排出は最も多くなるため、その浄化特性の低下は大きな問題になる可能性がある。

図7は、純粋な γ -Al₂O₃を触媒として使用した場合の結果である。Sn、Coの場合と比較すると、基本的な傾向はほぼ同じで、NO濃度の上昇とともに反応温度が高くなっていること、反応温度そのものは酸化触媒に比べかなり高くなっていることなどが読取れる。しかし、詳細に観察するとCo、Snとは異なる結果も見られる。例えば、NO濃度に対する依存性が明確でNO濃度の増加に対しほぼ一定間隔で反応温度が上昇している。また、NO濃度が比較的低い場合に反応温度がCo、Snより低くなっている。これらの理由としては、Co、Snに比べ、 γ -Al₂O₃単体ではNO濃度が低い場合は、吸着率が相対的に低く反応が進行しやすいこと、さらにNO濃度の上昇に対応して吸着率が上昇していくことを反映した結果と見られる。

3・3 触媒におけるホルムアルデヒドの生成特性

未燃メタノールの排出と併せて、ホルムアルデヒドの排出は大きな問題である。その有害性という観点からは、むしろ未燃メタノールの排出より大きな問題である。ホルムアルデヒドの排出は、排ガスに直接含まれる場合もあるが、メタノールを触媒で浄化する際、メタノールの酸化過程で触媒において二次的に生成される可能性も極めて大きい。そこで、本節ではメタノールを触媒で酸化する際に生成されるホルムアルデヒドに注目して、その生成特性を酸化触媒と比較しながら観察する。

Fig. 8 Formaldehyde formation behavior with Pt catalyst during methanol oxidation

Fig. 9 Formaldehyde formation behavior with Co catalyst during methanol oxidation

各触媒について観察を行った結果を、図8～11に示す。いずれの図においても、入口メタノール濃度は、1500 ppmである。図8は、Pt酸化触媒におけるホルムアルデヒド生成特性を反応温度に対し示したものである。この結果からわかるように、かなりの濃度のホルムアルデヒドが特定の温度条件で生成されており、その生成量は、共存NO濃度が高くなるほど大きくなっていることがわかる。最大で、150 ppm以上のホルムアルデヒドの生成が見られ、初期メタノールの10%以上がホルムアルデヒドへ転換されていることになる。

しかし、Pt触媒において生成量が極大になる温度条件は100～150°C程度とかなり低い。このため通常の排ガス温度と比較するとかなり低温度における生成であり、この生成温度条件を避けることは比較的容易であると考えられる。

一方、図9はCo触媒を使用したときのメタノール酸化時のホルムアルデヒド生成特性である。図9の結果では、先のメタノール酸化特性と対応して、共存するNO濃度が高くなるとホルムアルデヒド生成温度条件が高くなっていることがわかる。また、その生成量もNO濃度が高いほど増加する傾向にある。ホルムアルデヒドは、メタノールが酸化される過程で中間

生成物として現れてくる物質であるため、メタノールの酸化反応が開始する温度条件で生じる。しかし、温度条件が十分に高くなると、メタノールの酸化とともにホルムアルデヒドの酸化速度も十分に速くなるため、その生成量は低下してくる。

ここで大きな問題は、先の酸化触媒に比べホルムアルデヒドの生成温度条件が高くなっていることである。これは、先のメタノール浄化に対しても見られた傾向で、反応温度そのものが貴金属に比べ低いことや、 NO_x の吸着特性が高いため NO_x の還元が開始する温度でなければ還元剤となるメタノールも浄化できないことなどの理由から、 NO_x 触媒では避けられない傾向と考えられる。自動車排ガスの温度条件との適合性を考慮した場合、生成温度が低いほうが対処は容易であり、生成温度が高くなると、排ガスの温度条件がホルムアルデヒドの生成条件に重なりやすくなり、排気浄化触媒におけるホルムアルデヒド生成につながる可能性が高くなる。ホルムアルデヒドはメタノールより有害性が高いことからこの点は大きな問題になる可能性がある。ここで現れてくる問題は、メタノールが中間生成物としてホルムアルデヒドを生成することに起因しており、この問題はメタノール自動車の特有のものである。

図 10 は、Sn 触媒を利用した場合のホルムアルデヒド生成特性である。先の Co 触媒の場合と同様、 $300\sim 350^\circ\text{C}$ 付近でホルムアルデヒド生成のピークが現れている。この触媒では、 NO 共存影響はそれほど明確ではないものの、ホルムアルデヒドの生成量が NO 濃度の増加とともにわずかながら増加しているように見える。ただし、生成温度条件は、メタノール酸化の場合がそうであったように、 NO 濃度が変わってもそれほど変化しない。ここで先の Co 触媒の場合と比べると、ホルムアルデヒド生成量そのものが減少していることがわかる。これは、Sn 触媒のほうがホルムアル

デヒド生成の選択性が低いことを示しているもので、反応温度が排ガス温度と近くなり生成の危険性が高くなった分を、この生成選択性を低下させることで補うことができる可能性を示すものである。

図 11 は、純粋なアルミナを用いた場合の結果である。この場合、やはりメタノールの酸化特性と対応するように NO の共存影響が明確に現れている。すなわち、ホルムアルデヒド生成温度条件が NO 濃度の増加とともに明らかに高くなり、さらにその生成量も増加していくことがわかる。もう一つ見られる特徴として、生成温度範囲が広いことである。広い温度条件で生成されるということは、排ガス温度条件が変動しても、常にホルムアルデヒドが触媒で生成されることになり、抑制対策を難しくすると思われる。触媒としては、基本的にホルムアルデヒド生成量が少ないこと、生成温度条件がより低温であること、さらにはその生成温度範囲が狭いことなどが、実用化を考えた場合望ましいが、このような意味では、Co、Sn 触媒のほうが勝っているといえる。

このように、いずれの触媒においても NO_x 浄化を考える限り、それに伴う反応温度の上昇が生じ、ホルムアルデヒドの生成温度条件が高くなる。図 12 は、各触媒におけるホルムアルデヒド生成特性の比較であ

Fig. 10 Formaldehyde formation behavior with Sn catalyst during methanol oxidation

Fig. 11 Formaldehyde formation behavior with pure alumina during methanol oxidation

Fig. 12 Comparison of formaldehyde formation characteristics among all the catalysts used in the experiments

るが, Co, Sn 触媒において, ホルムアルデヒドの生成温度条件がかなり高くなっていることが再確認できる。エンジン排ガス温度との適合性を考えた場合, NO_x 浄化を想定した触媒では, 酸化触媒より多くのホルムアルデヒド生成の可能性がある, これをメタノール自動車に適用する場合に考慮すべき重要な点と考えられる。

4. ま と め

本研究では, メタノールを希薄燃焼エンジンやディーゼル代替で使用したときに, NO_x 浄化用触媒を組合せて使用することで極めて環境適応性の高い機関が実現できることを期待し, その際問題となりうる, 触媒での未燃メタノールの酸化特性やホルムアルデヒド生成についての実験的な検討を行った。特に, これらの成分の反応温度と排ガス温度の関連性を考慮した議論を行った。その結果を以下にまとめる。

(1) 酸素共存下で使用可能な NO_x 浄化用触媒においては, メタノールの反応温度が上昇する。これは, NO_x 浄化用触媒が卑金属を使用する場合が多く, また NO_x の吸着特性が高いためメタノールと NO_x の反応が生じる温度にならなければこれらの浄化が進行しないこと, などが理由と考えられ, NO_x 浄化用触媒にある程度一般的に現れる現象と予想される。

(2) このメタノール反応温度の上昇に伴い, ホルムアルデヒドがより高温で生成されてくる可能性がある。これは, エンジン排ガスとの適合性を考慮した場合, より広い運転条件でのホルムアルデヒドの排出

を引き起こす可能性がある。

(3) このような反応温度の上昇やホルムアルデヒド生成傾向の増加は, 共存 NO 濃度が高いほど生じやすい。

(4) 触媒により, ホルムアルデヒド生成選択性の低いものもあり, ホルムアルデヒド抑制対策の有効な手段となる可能性がある。

本研究は, 文部省科学研究費補助金(課題番号 08455097)により行われた。また, (株)リケンの吉田清英氏には, 研究初期段階の討論および触媒の提供など多大なるご協力をいただいた。ここに謝意を表す。

文 献

- (1) 伊藤献一・藤田修, 機論, **51**-463, B (1985), 1066-1070.
- (2) 伊藤献一・藤田修, 自動車技術会論文集, No. 36 (1987), 94-106.
- (3) 藤田修・伊藤献一, 機論, **53**-495, B (1987), 3454-3458.
- (4) Fujita, O. Ito, K., Sakamoto, Y. and Yoshii, T., *JSAE Rev.*, **11**-4 (1990), 8-14.
- (5) 例えば, Iwamoto, M., *Studi. Surf. Sci. Catal.*, **84** (1994), 1395-1410.
- (6) 宮寺達雄・吉田清英, 機講論, No. 920-60 (第2回環境工学総合シンポジウム論文集), (1992), 250-251.
- (7) Yamamoto, T., Noda, A., Sakamoto, T. and Sato, Y., *SAE Paper*, No. 960137 (1996).
- (8) 角屋聡・ほか5名, 日本エネルギー学会誌, **77**-4 (1998), 321-329.
- (9) Hamada, H., ほか4名, *Appl. Catal.*, **75**, L1-L8 (1991).
- (10) 田畑光紀・ほか11名, 第70回触媒討論予稿集, (1994), 118-119.
- (11) Ito, K. Yano, T. and Fujita, O. *ASME HTD*, **45**, (1985), 331-336.