2版

様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９　（共通）

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

令和　４ 年　６ 月 １５ 日現在

機関番号：８２６２７
研究種目：若手研究
研究期間：2019～2021
課題番号：１９Ｋ１５２２５

研究課題名（和文）舶用エンジン排ガスにおけるPd酸化触媒の活性点評価法

研究課題名（英文）Evaluation of active site of methane oxidation catalyst for marine gas engine exhaust

研究代表者

新田　好古（Nitta, Yoshifuru）

国立研究開発法人海上・港湾・航空技術研究所・その他部局等・研究員

研究者番号：５０６０８６２７

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は，舶用ガスエンジンの排気中CH4を除去する酸化触媒の利用技術確立に向け，排気温度及び排気雰囲気下におけるPd触媒の新しい活性点評価法の確立を目指すものである。
申請者は，Pd触媒の活性点上に化学吸着したCOの吸着量を計測することで，CH4酸化反応の活性点の量を評価する手法を考案し，これを実験的に検討するため，動的CO吸着量評価装置を構築した。同装置により，担持量の異なるPd触媒を用いて，250-450℃のガスエンジン排気を代表する温度域におけるCO吸着量を評価した結果，Pd担持量が多くなるに従い，CH4酸化性能が高く，同じ温度におけるCO吸着量も多くなる傾向があることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義
これまで，排気温度下にある触媒の活性点量を実験的に評価した事例は見当たらない。本研究で開発した動的CO吸着量評価装置は，250-450℃までのガスエンジン排気を代表する温度域にある触媒の活性点量を評価するために，新たに開発したものである。本研究の結果，実排気温度下においてもPd担持量が多いほど，同じ温度における活性点量も多くなることが示された。本手法は，CH4酸化性能の高いPd触媒開発や排気後処理装置に搭載したPd触媒の維持管理のための運用方法開発などに応用する可能性があると考える。

研究成果の概要（英文）：To develop to use of oxidation catalysts to reduce CH4 the exhaust of marine gas engines, this study aims to establish an evaluation method of active site on Pd catalysts under exhaust gas temperature and atmosphere. The applicant developed a method to evaluate the amount of active sites for CH4 oxidation reaction by measuring the volume of CO chemisorbed on the active sites of Pd catalysts, and constructed a dynamic evaluation system of CO adsorption to investigate this experimentally.
By Using this system, the volume of CO adsorbed on Pd catalysts with different Pd loadings was evaluated in the temperature range of 250-450 °C, which is representative of gas engine exhaust. It was found that the CH4 oxidation performance as well as the volume of CO adsorbed at the same temperature were increased with increasing the Pd loading.

研究分野：舶用機関

キーワード：触媒　排気後処理　代替燃料　メタン　吸着

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

１．研究開始当初の背景

近年，環境負荷を大幅に低減するガスエンジンが注目されており，現在，舶用の高・中速ガスエンジンは，希薄予混合燃焼（リーンバーン）方式が採用されている。一方，リーンバーンガスエンジンは，温室効果が高い未燃メタン（CH_4）を排出するメタンスリップの課題がある。さらに今後，排気中の未燃炭化水素等から生成される PM2.5 も含めた規制の可能性も有り，排気中の炭化水素の除去技術が必須となる可能性がある。これらに対応する排気後処理技術の一つとして，酸化能力の高いパラジウム(Pd)を用いた酸化触媒の研究開発が進められている。

これまで，Pd 触媒の CH_4 酸化性能の研究がなされ，舶用ガスエンジンの排気温度域に相当する 300℃程度でも高い CH_4 転換率が得られるものの，排気中の水分が Pd 触媒上の CH_4 酸化反応を阻害し性能を低下させることが知られており，実用に向けた最大の障害となっている。

２．研究の目的

本研究は，舶用エンジンの排気中 CH_4 を除去する酸化触媒の利用技術確立に向け，排気中の水分による CH_4 酸化性能の低下メカニズムを明らかにすることを目的に，排気温度及び排気雰囲気下における Pd 触媒の新しい活性点評価法の確立を目指すものである。

申請者は，Pd 触媒における CO 酸化反応が CH_4 酸化反応と同じく，Pd 触媒上の PdO を還元することで酸化反応が始まる Mars-van Krevelen 機構に基づく反応であることに着目した。ここで，CH_4 酸化反応のモデルにおいて，CH_4 を CO に置き換えることを考え，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，CH_4 と同じ活性点に吸着した CO 吸着量を計測することで，活性点評価が可能となると考えた。本研究では，これを実験的に検討するため，動的 CO 吸着量評価装置を構築し，CO パルス法を応用した CO 吸着と水性ガスシフト反応を利用した CO 酸化反応を組み合わせ，CO の飽和吸着量を測定可能とした。本装置を用いて，排気温度及を変化させた際の Pd 触媒上の活性点量を評価することで，新しい Pd 触媒の活性点評価法を確立する。

３．研究の方法

本研究に用いた触媒試験片は，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，ф2-4mm 程度の球状 γ- Al_2O_3 の表面に，Pd が 0.5，1.0，2.0 mass%担持された触媒である。過去の研究[1]から，Pd 触媒の担持量が多いほど，Pd 表面積が大きく，CH_4 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，CH_4 酸化反応の活性点量が多くなることが示唆された。一方，ガスエンジンの排気温度相当の場における Pd 触媒の活性点量を評価した事例は，これまで見当たらなかった。

本研究では，CO 吸着量からガスエンジンの排気温度相当の場における Pd 触媒の活性点量の評価法の確立することを目的に，図 1 に示す動的 CO 吸着量評価装置の構築をした。本装置は，排気中を模擬した環境における Pd 触媒の CH_4 酸化性能を測定可能なマイクロリアクタに，動的 CO 吸着量評価装置を追加構築したものであり，Pd 触媒の CH_4 酸化性能と CO 吸着量を同じ装置内で評価可能とした。動的 CO 吸着量評価装置は，CO が触媒の Pd 表面に選択的に化学吸着する性質に着目し，一定量の CO をパルス状に触媒に供給する操作を繰返すことで飽和吸着させ，吸着した CO に対して水を供給し，水性ガスシフト反応により生じる CO_2 量から CO 吸着量を評価することが可能な装置である。水の供給は，CO が触媒上に飽和吸着した後に，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。ガス計測は，触媒出口にて CO，CO_2 及び水分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。詳細は文献[2]を参考にされたい。

本装置を用いて，250 から 450°C の舶用ガスエンジン排気温度を代表する温度域において，Pd 触媒の Pd 担持量が CO 吸着量に及ぼす影響を検討した。

４．研究成果

図 2 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 ℃ 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 ℃ 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 ℃ 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 ℃ 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，450ºC においても，Pd 2.0 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。

同図における 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，Pd 触媒の CH_4 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 CH_4 酸化性能が維持されるという過去の結果[1]を支持するものであった。これらの結果から，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 CH_4 酸化能力を発揮することが可能であったと判断できる。本研究で開発した CO 吸着量の動的評価装置は，250–450ºC 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。

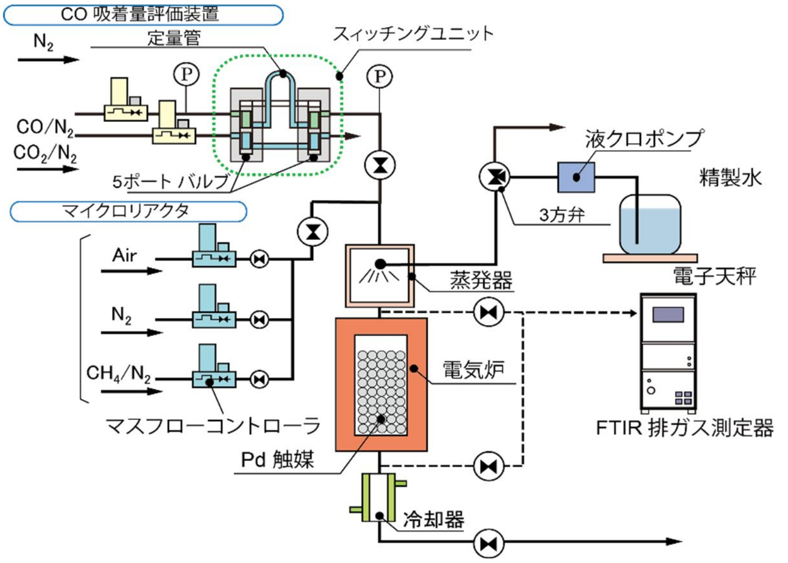

図 1　マイクロリアクタ及び CO 吸着量評価装置

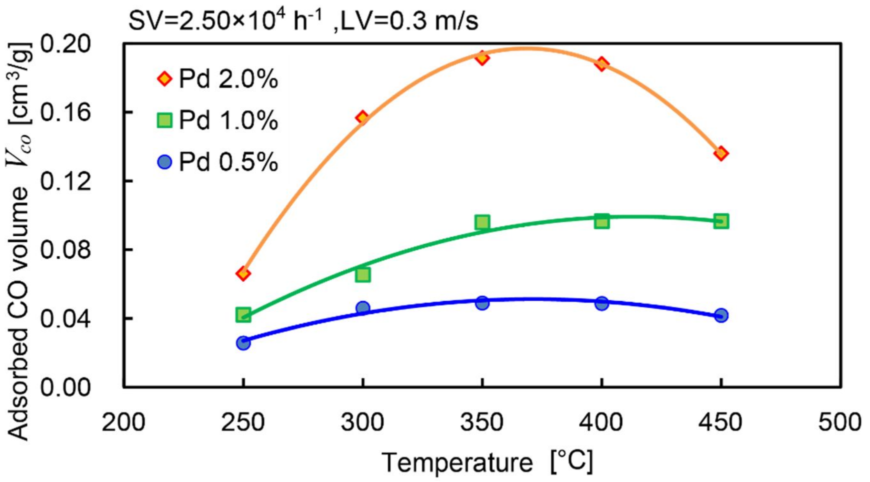

図 2　Pd 担持量及び温度が CO 吸着量に与える影響[2]

[1] Nitta, Y. et.al., 2019, マリンエンジニアリング, 54 (5), pp.99-105.

[2] Nitta, Y. et.al., 2020, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 142 (12), pp.121010-1 – 121010-9.

５．主な発表論文等

〔雑誌論文〕　計3件（うち査読付論文　3件／うち国際共著　0件／うちオープンアクセス　0件）

１．著者名 Nitta Yoshifuru、Yamasaki Yudai	４．巻 142
２．論文標題 Dynamic Estimation Method of Effective Active Site on Palladium Methane Oxidation Catalyst in Exhaust Gas of Marine Lean Burn Gas Engine	５．発行年 2020年
３．雑誌名 Journal of Engineering for Gas Turbines and Power	６．最初と最後の頁 121010-1, -9
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1115/1.4048161	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

１．著者名 Nitta Yoshifuru、Yamasaki Yudai	４．巻 1
２．論文標題 Effect of Support Materials on Pd Methane Oxidation Catalyst Using Dynamic Estimation Method	５．発行年 2020年
３．雑誌名 ASME 2020 Internal Combustion Engine Division Fall Technical Conference	６．最初と最後の頁 1-8
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1115/icef2020-2930	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

１．著者名 Nitta Yoshifuru、Yamasaki Yudai	４．巻 -
２．論文標題 Evaluation of Effective Active Site on Pd Methane Oxidation Catalyst in Exhaust Gas of Lean Burn Gas Engine	５．発行年 2019年
３．雑誌名 ASME 2019 Internal Combustion Engine Division Fall Technical Conference	６．最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1115/ICEF2019-7152	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

〔学会発表〕　計3件（うち招待講演　0件／うち国際学会　2件）

１．発表者名 Yoshifuru Nitta , Yudai Yamasaki
２．発表標題 Effect of Support Materials on Pd Methane Oxidation Catalyst Using Dynamic Estimation Method
３．学会等名 ASME 2020 Internal Combustion Engine Division Fall Technical Conference, ICEF 2020（国際学会）
４．発表年 2020年

１．発表者名 新田　好古，山崎　由大
２．発表標題 Pdメタン酸化触媒の担体が 動的CO吸着量測定法におけるCO吸着量に与える影響
３．学会等名 日本マリンエンジニアリング学会
４．発表年 2019年

１．発表者名 Nitta Yoshifuru、Yamasaki Yudai
２．発表標題 Evaluation of Effective Active Site on Pd Methane Oxidation Catalyst in Exhaust Gas of Lean Burn Gas Engine
３．学会等名 ASME 2019 Internal Combustion Engine Division Fall Technical Conference（国際学会）
４．発表年 2019年

〔図書〕　計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

－

６．研究組織

	氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考

７．科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕　計0件

８．本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関