# 薪ストーブ燃焼ガス中一酸化炭素低減のための金属酸化物触媒の実用化研究

## ――酸化銅等による新方式の触媒効果――

龍谷大学先端理工学部環境生態工学課程・４回生
山本　大輝
龍谷大学先端理工学部環境生態工学課程・講師
水原　詞治
龍谷大学・名誉教授・研究フェロー　里山学研究センター・研究員
占部　武生

### １．はじめに

木質バイオマスのエネルギー利用が注目されており、利用方法の一つとして薪ストーブがあげられる。薪ストーブの未燃焼排ガスのクリーン化には、クリーンバーン（CB）方式の他に貴金属を用いた触媒方式がある。しかし、貴金属の使用は埋蔵量が少なく高価なため、貴金属に比べ安価な金属酸化物系触媒等の使用が課題になる。

これまで、占部ら（2020）（2022）は褐鉄鉱（鉱石、主成分γ-FeOOH）に着目したCOの低減効果に関する研究を行い、褐鉄鉱の中には薪ストーブの通常燃焼時、貴金属系触媒に近いCO低減効果を示すものがあるが、低温の炭火燃焼時と800℃程度の高温時ではその効果が低下することを明らかにしている。ここでは、薪ストーブで試験できる小型の角型試験装置を作成し、触媒効果が期待できる酸化銅（Ⅰ）、酸化銅（Ⅱ）、酸化チタン（アナターゼ型）粉末等の試薬を用いた新成形法触媒による触媒効果等を調べた。

### 2. 使用した器具、材料

#### 2.1薪ストーブ（表１参照）

使用した薪ストーブは㈱岡本製のAGNI-CCで、燃焼方式はCB（クリーンバーン）式＋触媒式である。貴金属系セラミック製ハニカム触媒（直径200mm、高さ50mm）を２個持つ。

この一方の触媒の丸蓋および触媒を外し、触媒平板がハニカム触媒とほぼ同じ高さになるよう角型試験装置にセットした。このとき、セットは煙突寄りとした。試験はCB後のガスで行ったことになる。

#### 2.2　触媒試料

これまで褐鉄鉱触媒（鉱石、主成分γ-FeOOH）に着目した研究を行ってきたが、ここでは新たに酸化銅（Ⅰ）、酸化銅（Ⅱ）、酸化チタン（アナターゼ型）の酸化触媒効果を調べる。酸

化銅はCNレコーダーの酸化触媒として使われることがあり、$TiO_2$（アナターゼ型）は酸化触媒効果も持つものとして知られている。なお、付属品である貴金属系セラミック製ハニカム触媒と褐鉄鉱触媒は参考用とした。

今回用いた触媒試料の一覧を表２に示す。NHC粉末、LMS、LSLは180$\mu$m以下の粉末を使い、$Cu_2O$、CuO、$TiO_2$は試薬のまま（粉末状）で使用した。なお、NHC以外はすべて上述の触媒粉末を使い、3. で述べる方法で触媒平板を作成した。

### 2.3　触媒の新しい成形法について

これまでの研究では、褐鉄鉱粉末とミラクレー（主成分：セピオライト）の混合比を7：3にし加水して成形後、電気炉で焼成（600℃、2H）したものを用いてきた。しかし、炭火燃焼時と800℃程度の高温でも高いCO低減効果を示す触媒を得るために、ここでは前述したように新たな触媒$Cu_2O$、CuO、$TiO_2$の触媒効果を調べるとともに、以下に述べるような新しい成形法についても検討した。

ところで、薪ストーブでは、排煙、吸気が煙突のドラフト（上昇気流）に頼っており、触媒には低圧力損出が求められる。そのため、薪ストーブの市販触媒では、ハニカム（蜂の巣状）構造のものが採用されている。その材質にはセラミック製とメタル製がある。メタルハニカムでは、ステンレス製の箔と波状にした箔を重ねてハニカム状に巻き込んだものが多い（2021）。また、貴金属の担持法には、貴金属の蒸着、貴金属含有スラリーを付けたのち焼成する方法等がある。ここで使用するのが金属酸化物触媒であるため、蒸着法は使えない。そこで、後者に似た構造として、ステンレスメッシュに耐熱性接着剤を塗り、その上に触媒粉末のみ（セピオライト等の添加物は使用せず）を付着させて加熱硬化させる方式を検討することにした。最終的な目標は、前述したようにハニカム状のものを成形することであるが、その手始めとして、ホッチキスで２枚のメッシュを止め、ホッチキスの止め部（凸部）をスペーサーとして利用し、メッシュの表裏に触媒粉末を付着させた触媒平板を12枚程度重ねてガスを通し触媒効果を調べることにした。次の⑴、⑵に成形法の予備調査結果を示す。

#### ⑴　耐熱性接着剤とステンレスメッシュ（担体）による触媒粉末の付着（担持）について

プラフィルム上に置いたステンレスメッシュに耐熱性接着剤を塗りその上に触媒粉末をふりかけ、さらにその上にプラフィルムを置きその上から指腹でバレンのように押しながら動かして触媒平板を作成することにした。耐熱性接着剤を選ぶ際、①作業中に接着剤が適度な粘性を保ち、メッシュをスルーして流出せずメッシュ裏側にとどまること、付着を邪魔する硬化が進まないこと、触媒粉末が接着剤とよく付着して剥離しにくくなること、逆に粉末全面を覆うことがないこと、②１日程度静置して電気炉で加熱硬化させると、接着剤とメッシュの一体化したものが一定の強度を持つことなどを考慮する必要がある。$Al_2O_3$系、$SiO_2$系など種々の接着剤を試したところ、表２のスリーボンド社製の耐熱性接着剤が使用可能であることがわかった。この接着剤は白色ペースト状で、主成分は$Al_2O_3$であり、メタノール溶剤と無機高分子を含む。粘度は11Pa.sである。電気炉による硬化時間は105℃、2Hとした。この低温硬化処理を行うと、メッシュを覆って硬化した接着剤はかなり強固である。また、木工バイス（万力）で反りを直すことができ、少々曲げてもマイクロクラックが入る程度で問題はなそうである。なお、メッシュは#40（線径0.14mmΦ）が適当であった。

以上の方法により、メッシュと接着剤は一体化して触媒の担体になり、触媒粉末を接着剤により表裏に付着（担持）させることができる。すなわち、メッシュの表裏に触媒粉末を付着させた厚さ1mm強の一定の強度を持つ触媒平板を作ることができることがわかった。今回はメッシュを２枚重ねたものを使用したが、メッシュ１枚でも表裏に触媒粉末を付着できること、波状板も作成可能であることを確認している。

### ⑵ 触媒粉末の均一散布について

耐熱性接着剤上から触媒粉末を散布する際、圧縮空気は接着剤の硬化を早めるため使いにくい。そこで、試行錯誤の結果、食卓用のプラ製ふりかけを転用することにした。ふりかけ口の下部に#30のメッシュ（目開き0.5mm）を置き、これをプラスチック溶接機で固定した。これを用いて、接着剤に触媒粉末ができるだけ均一に分散するようにした。なお、バレンのように押しながら動かした際、触媒粉末の下から接着剤が染み出た場合、その周辺に再度触媒粉末をふりかけ、プラフィルム上から押しながら動かし下の接着剤がみえなくなるまで繰り返し続けることにした。なお、低温硬化させたのち、ブラシで擦った際触媒粉末が比較的はがれにくい平板のみを試験に用いることにした。

## 3. 触媒平板の作成手順

今回の作成手順は下記の通りとした（写真１参照）。

プラフィルムf1（厚さ20$\mu$m程度）の上に36×50mmの大きさに切断したSUS304製のメッシュ板m1を置き、〈①耐熱性接着剤を均一に塗る。その上に触媒粉末を隙間ができないように均一に振りかけたあと、その上にプラフィルムf2を置き、さらにその上から指腹でバレンのように強く押しながら動かす。〉30分程度放置するといくらか硬化している。プラフィルムf1をはがし、その面（すなわちm1の裏）に同じ36×50mmの大きさに切断したSUS304製のメッシュ板m2を合わせ置き、ホッチキスでメッシュの長手方向の４隅をとめる。次に、メッシュ板m2の上に〈①〉を繰り返し、およそ一昼夜放置する。プラフィルムf2をはがしたあと、電気炉で105℃、2H加熱して加熱硬化させた。これを多めに作り、歯ブラシなどで触媒粉末の付着具合を調べ、触媒粉末がはがれにくいものを11～12枚程度選んだ。あらかじめ角型試験装置の内面の上下に5mm厚のステンレス平板を接着剤で接着しておき、この間に選んだ触媒平板を重ねてセットした。なお、角型試験装置の断面積と燃焼ガス全体が通る断面積の比は約1/20である。

## 4. 試験方法

試験方法は以下の通りとした（写真2-5参照）。

マニュアルに準じて、薪ストーブに薪を4kg程度入れてtop down式で着火した。最下部に置いた太い薪に火が回り、天板温度が300℃付近になった時点で２次空気を最大から絞った。その後は燃焼状態をみつつ、適宜２次空気を調節した。その後は、通常燃焼になり触媒入口のガス温度が700℃前後になった後、ミニポンプを用いて出口、入口ガスを流量1.5L/分で３分間同時にテドラーバッグに採取した。これを触媒１回の繰返使用当たり、原則として通常燃焼時ガス温度の低下に伴って８回、炭火燃焼時２回の合計10回採取した

ガスの取り出しからミニポンプ入口までは、ステンレスチューブの水冷、ドレインポット、

電子クーラーと塩化カルシウムによる除湿、メブレンフィルターとシリンジフィルターによる除塵の前処理を行った。テドラーバッグに採取したガスは、CO、$O_2$濃度を燃焼排ガス分析計（TESTO310）で測定し、COが高濃度だった場合、COは希釈後TESTO310で、$O_2$は希釈せずにNOA7000でそれぞれ計測した。触媒入口のガス温度は、ガスの採取開始時、中間、終了時の平均温度を用いた。

実測したCO、$O_2$濃度から①式でCO濃度の$O_2$12%換算濃度を求め、これを用いて②式よりCO低減率（CDR）を求めた。$O_2$12%換算CO濃度を用いたのは、薪ストーブのガスの取り出し口からミニポンプに至る経路でシール不全によるリーク空気の影響等を少なくするためである。

$$O_2\,12\%\text{換算 CO 濃度} = \frac{(21-12)}{(21-\text{実測 O2 濃度})} \times \text{実測CO 濃度} \qquad ①$$

$$\text{CO 低減率(CDR) \%} = \left(1 - \frac{O_2\,12\%\text{換算出口 CO 濃度}}{O_2\,12\%\text{換算入口 CO 濃度}}\right) \times 100 \qquad ②$$

今回のガス測定は、触媒前後のCDRの算出が主目的であるため、以上のようなバッチ測定とした。

## 5. 試験結果

### 5.1 予備的試験結果

#### ⑴ CO濃度の測定比較

TESTO310は電気化学式センサー（$H_2$補償なし）を用い、CG7000は赤外線式であることから、触媒出口のCO濃度をTESTO310とCG7000で測定（触媒LSLの使用１～２回目のとき）して濃度比較を行った（図１参照）。これより、２機器のCO濃度に統計的に有意な差はなかった（$p<0.05$）。この結果と、TESTO310には$H_2$補償がないが測定上限が4000ppmで測定しやすいことから、CO濃度はTESTO310を用いることにした。なお、CO濃度が4000ppm以上のときは、希釈して測定した。

#### ⑵ 触媒出入口の$O_2$濃度比較

触媒LSLの繰返使用１～２回目のときの触媒入口、出口の$O_2$濃度を図２に示す。なお、$O_2$濃度はTESTO310で測定した。これより、触媒の出入口間で$O_2$濃度に統計的に有意な差はなかった（$p<0.05$）。燃焼が不安定な場合、それらの濃度差が大きい場合があったが、その場合のデータは採用しなかった。触媒入口では積み重ねた触媒の中央付近でガスの取り出しを行ったが、燃焼が不安定な場合平均的な$O_2$濃度のガスを採取できなかったためと思われる。

#### ⑶ 代表的な触媒入口のガス温度、$O_2$濃度、出入口のCO濃度の変化

触媒入口ガス温度、触媒出入口のCO濃度、$O_2$濃度とガス採取回数との関係を図３に示す。ガス採取は天板温度が300℃前後になり薪の燃焼がほぼ安定して通常燃焼になった後に開始した。その後炭火燃焼が落ち着き天板温度が270℃程度になったとき、薪を約３kg追加し通常燃焼に入った後に２回目のガス採取に入った。

なお、ミニポンプでガスを吸引し始めて１分後にテドラーバッグにガスを採取した。これはガス吸引経路のそれまでに残ったガスを採取用ガスに置換するためである。

### 5.2　試験結果

触媒繰返使用回数ごとの通常運転時と炭火燃焼時での触媒入口ガス温度とCDRを表3-1と表3-2に、これを元に集計した触媒ごとの燃焼形態別触媒入口ガス温度とCDRを表４に示す。

#### ⑴　参考用（貴金属系触媒、褐鉄鉱触媒）

貴金属系セラミック製ハニカムNHCは、構成物のほとんどを占めるセラミックの表面部のみに貴金属が付着しており、全体を粉末化して得られたNHC粉末中の貴金属はかなり分散している。それにもかかわらず、NHC粉末のCDRは、通常燃焼時、炭火時においても、いずれも平均で約90%と高かった（図４、図５、表3-1、表４参照）。褐鉄鉱触媒のLMS、LSLの場合、これまでと同様CDRは炭火燃焼時は通常燃焼時に比べてかなり低かった（図６、図７、表3-2、表４参照）。

#### ⑵　$Cu_2O$、CuO、$TiO_2$触媒

$Cu_2O$触媒は５回の繰り返し実験で若干減少傾向がみられたが、CDRの平均で通常燃焼時86%、炭火時で81%であり、800℃、1H前加熱をしさらに２回繰返使用しても落ち込みは比較的少なかった（図８、表3-2、表４参照）。

CuO触媒のCDRの平均は、通常燃焼時は約75%、炭火燃焼時は約44%であり（図９、表3-2、表４参照）、$Cu_2O$触媒に比べて低目であった。$Cu_2O$は薪の燃焼ガス雰囲気でCuOへの変化が進みCDRがCuO並みに低下することが懸念されたが、今回の試験では高いCDRが保持された。

理化学辞典（1998）等によれば、単体の銅は1100℃以下でCuOになり、1100℃以上で$Cu_2O$と$O_2$に分解される。$Cu_2O$は徐々に酸化されてCuOになるなどの記述がある。薪ストーブ内の変化の多い燃焼雰囲気下でのCu、$Cu_2O$、CuOの挙動は、酸化触媒機構と強く関係していると思われる。この探求は今後の課題である。

$TiO_2$触媒のCDRの平均は、通常燃焼時で54%、炭火燃焼時26％であり（図10、表3-2、表４参照）、$Cu_2O$、CuO触媒に比べて低かった。しかし、$TiO_2$にもこれだけの酸化触媒効果があることは、酸化触媒機構を考える上で興味深い。

#### ⑶　試験後の触媒平板の変化（剥離性等）

試験を計画した際は、試験後の触媒粉末の剥離、接着剤過多による触媒効果の低下が懸念された。しかし、試験後の触媒平板を観察したところ、試験前とほとんど変わらず触媒粉末の剥離もあまりみられなかった。

## 6. おわりに

今回の研究は、$Cu_2O$、CuO、$TiO_2$の担持触媒の触媒効果、ステンレスメッシュ＋耐熱性接着剤による担体化が可能かなどの多くの懸念を抱える研究であった。しかし、以下に示すような有用な知見を得ることができた。

⑴　参考用として貴金属系触媒を用いた新方式の触媒は、通常燃焼時、炭火時においても、約90%の高いCO低減率（CDR）を示した。

⑵　$Cu_2O$を用いた新方式の触媒では、通常燃焼時86%の高いCDRを示し、電気炉で800℃、１H前加熱しても、通常燃焼時、炭火時ともCDRの落ち込みは比較的少なかった。また、

$Cu_2O$触媒は参考用の褐鉄鉱触媒に比べて、広範囲の温度域でCDRが高かった。

⑶ CuO、$TiO_2$を用いた触媒は、$Cu_2O$触媒に比べてCDRが全体的に低かった。

⑷ ステンレスメッシュに耐熱性接着剤を塗り、メッシュ表裏に担持させた触媒粉末は、試験前後でほとんど変わらず、剥離も進まなかった。これにより、厚さ1mm強の触媒平板が担体として使用可能であることがわかった。

## 7. 今後の課題

今後の課題は以下の通りである。

⑴ 角型試験装置での$Cu_2O$等を用いたハニカム状触媒によるCO、炭化水素ガス（HC）の酸化触媒効果と触媒粉末の剥離性等の確認

⑵ 実寸に近いハニカム状触媒によるCO、HCの酸化触媒効果と触媒粉末の剥離性等の確認

### 参考資料

1）占部武生、水原詞治（2020）薪ストーブ燃焼ガス中一酸化炭素等の褐鉄鉱触媒による完全燃焼化―貴金属系触媒から褐鉄鉱触媒への代替化の可能性について、「森里川湖のくらしと環境―琵琶湖水域圏から観る里山学の展望」、牛尾洋也、伊達浩憲、宮浦富保編、晃洋書房

2）占部武生、水原詞治（2022）薪ストーブ燃焼ガス中一酸化炭素低減のための褐鉄鉱触媒の実用化研究―実寸に近い試作触媒のスクリーニング調査、龍谷大学里山学研究センター 2021年度年次報告書、pp.144-151

3）メタルハニカム触媒（2021）https://www.cataler.co.jp/products/motor/

4）理化学辞典（1998）、岩波書店

表 1　主な使用器具、材料など

| 品　名 | 仕様など | 使用目的/場所 |
|---|---|---|
| 薪ストーブ | ㈱岡本製、AGNI-CC、CB 方式＋貴金属系セラミック製ハニカム触媒(2 個)、薪は市販のコナラ材を使用 | 天板の丸蓋(グリドル部)を取り外し、ステンレス製の丸蓋＋角型試験装置を設置 |
| メッシュ板 | ステンレス製、＃40、＃30、#10 など | ＃40、＃30 は触媒平板を作成する際の担体として、＃10 は角型試験装置の触媒平板の支持のため |
| プラスチックフィルム | ポリエチレン製、厚さ 20μm | 触媒平板成形時、①メッシュの下と②メッシュの上に接着剤を塗り触媒を振りかけた上に使用。②の上から指腹でバレンのように押しながら動かした。 |
| 耐熱性接着剤 | 無機系、主成分：$Al_2O_3$、スリーボンド社製、使用温度範囲～1400℃ | 耐熱性接着剤、メッシュ板、触媒粉末を用いた触媒平板成形用 |
| 電気炉 | プログラム付き | 触媒平板の低温硬化用加熱(105℃、2H)、試験前加熱(800℃、1H) |
| 角型試験装置 | 写真 2 参照。板、管、配管継手はすべてステンレス（SUS304）製 | 触媒板のセットおよびガス取り出し用 |
| K 熱電対 | T-35 型シース、使用温度 ～750℃ | 触媒入口ガスの温度測定用 |
| メタル結束工具 | ステンレスバンド 4.6mm×270mm | 触媒平板支持用メッシュの固定用 |
| 丸パイプ | ステンレス製、外径 4mm、3mm など | 触媒の入口、出口のガス取り出し用 |
| シリコンチューブ | 外径 5 ㎜、内径 3 ㎜など | 耐熱性を要する部位の接続用 |
| ミニ冷蔵庫 | 4L、ペルチェ式、-2～60℃、電子クーラーに転用 | 取出しガスの除湿用 |
| メンブレンフィルター | 直径 47 ㎜、プラスチック製ホルダーにセット | 取出しガスの除塵用 |
| シリンジフィルター | 孔径 0.45μm、PTFE 製 | ミニポンプ前での除塵用 |
| ミニポンプ | 柴田科学製、マスフローコントローラー付き MP-ΣNII 型、0.5-3L/分 | ガス吸引に使用（1.5L/分） |
| シリコン耳栓 | PQ 睡眠用を転用 | 丸蓋の穴あけ部のシール用 |
| テドラーバッグ | 5L、一ツ口コック付きなど | 触媒入口、出口ガスの採取用 |
| TEST0310 | 燃焼排ガス分析計、電気化学式($H_2$補償なし)、CO～4000ppm、TESTO 社製 | CO 濃度が 4000ppm 以下の時、CO、$O_2$ガス濃度を測定 |
| CGT7000 | CO～1000ppm、赤外線式、島津製作所社製 | CO 濃度が 4000ppm 以上の時、希釈して CGT7000 で測定 |
| NOA7000 | $O_2$：ジルコニア式、NOx、島津製作所社製 | CO が 1000ppm 以上の時、$O_2$濃度を測定 |

表 2　触媒試料

| 記　号 | 備　考 |
|---|---|
| NHC | （参考） 貴金属系セラミック製ハニカム（セルの大きさ 4mm、隔壁の厚さ 2mm）を角型試験装置に入る大きさに切り出して試験を行った。 |
| NHC 粉末 | （参考） NHC の粉末 |
| LMS 粉末 | （参考） 褐鉄鉱粉末、<180μm |
| LSL 粉末 | （参考） 褐鉄鉱粉末、<180μm |
| $Cu_2O$ | 試薬、99.5% |
| CuO | 化学用試薬、95% 以上、粉末 |
| $TiO_2$ | アナターゼ型、特級、98.5%以上、粉末 |

注）記号の頭文字のうち、Nは貴金属系（Noble）、Lは褐鉄鉱（Limonite）を示す。

表 3-1 触媒の種類別、繰返使用回数別、燃焼状態別の触媒入口ガス温度と CDR

| 触媒 | 繰返使用回数目 | 標準燃焼 | | | | | | | | 炭火燃焼 | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 触媒入口ガス温度 ℃ | | | ガス採取数 | CDR % | | | ガス採取数 | 触媒入口ガス温度 ℃ | | | ガス採取数 | CDR % | | | ガス採取数 |
| | | 平均 | 最小 | 最大 | | 平均 | 最小 | 最大 | | 平均 | 最小 | 最大 | | 平均 | 最小 | 最大 | |
| NHC | 2 回 | 643 | 519 | 711 | 5.0 | **99.4** | 99.0 | 99.7 | 5.0 | 317 | 315 | 318 | 2.0 | **99.8** | 99.7 | 99.8 | 2.0 |
| NHC | 3 回 | 614 | 484 | 700 | 8.0 | **99.7** | 99.2 | 99.9 | 8.0 | 380 | 377 | 382 | 2.0 | **99.9** | 99.9 | 99.9 | 2.0 |
| 平均 | | 628 | 502 | 706 | 6.5 | **99.6** | 99.1 | 99.8 | 6.5 | 348 | 346 | 350 | 2.0 | **99.8** | 99.8 | 99.9 | 2.0 |
| NHC 粉末 | 1 回 | 496 | 450 | 582 | 4.0 | **90.8** | 80.5 | 97.3 | 4.0 | 284 | 280 | 287 | 2.0 | **89.5** | 89.2 | 89.8 | 2.0 |
| NHC 粉末 | 2 回 | 628 | 407 | 724 | 6.0 | **82.8** | 71.7 | 94.2 | 6.0 | 401 | 396 | 407 | 2.0 | **77.8** | 77.4 | 78.2 | 2.0 |
| NHC 粉末 | 3 回 | 585 | 307 | 687 | 6.0 | **94.7** | 91.3 | 97.1 | 6.0 | 286 | 264 | 307 | 2.0 | **95.6** | 94.7 | 96.6 | 2.0 |
| NHC 粉末 | 4 回 | 574 | 505 | 731 | 6.0 | **93.8** | 84.3 | 97.1 | 6.0 | 355 | 347 | 363 | 2.0 | **96.1** | 95.8 | 96.3 | 2.0 |
| 平均 | | 571 | 417 | 681 | 5.5 | **90.5** | 81.9 | 96.4 | 5.5 | 331 | 322 | 341 | 2.0 | **89.8** | 89.3 | 90.2 | 2.0 |
| LMS 粉末 | 1 回 | 478 | 425 | 529 | 3.0 | **85.4** | 83.7 | 86.8 | 3.0 | 357 | 342 | 363 | 2.0 | **54.5** | 50.6 | 58.4 | 2.0 |
| LMS 粉末 | 2 回 | 555 | 479 | 662 | 7.0 | **79.1** | 58.1 | 87.4 | 7.0 | 390 | 384 | 396 | 2.0 | **62.3** | 58.8 | 65.9 | 2.0 |
| LMS 粉末 | 3 回 | 591 | 448 | 767 | 7.0 | **74.1** | 56.5 | 80.6 | 7.0 | 411 | 410 | 411 | 2.0 | **32.4** | 29.3 | 35.5 | 2.0 |
| 平均 | | 542 | 450 | 653 | 5.7 | **79.5** | 66.1 | 84.9 | 5.7 | 386 | 379 | 390 | 2.0 | **49.8** | 46.2 | 53.3 | 2.0 |
| LSL 粉末 | 1 回 | 572 | 455 | 683 | 7.0 | **73.3** | 63.8 | 79.3 | 7.0 | 325 | 324 | 325 | 2.0 | **17.1** | 12.0 | 22.2 | 2.0 |
| LSL 粉末 | 2 回 | 576 | 478 | 696 | 6.0 | **70.3** | 64.3 | 75.7 | 6.0 | 382 | 376 | 387 | 2.0 | **33.5** | 21.6 | 45.4 | 2.0 |
| LSL 粉末 | 3 回 | 550 | 434 | 617 | 4.0 | **60.6** | 54.5 | 64.1 | 4.0 | 312 | 311 | 312 | 2.0 | **46.2** | 40.8 | 51.7 | 2.0 |
| LSL 粉末 | 4 回 | 588 | 491 | 682 | 6.0 | **72.5** | 60.4 | 83.0 | 6.0 | 364 | 356 | 372 | 2.0 | **44.2** | 34.0 | 54.3 | 2.0 |
| 平均 | | 571 | 464 | 669 | 5.8 | **69.2** | 60.8 | 75.5 | 5.8 | 345 | 342 | 349 | 2.0 | **35.3** | 27.1 | 43.4 | 2.0 |

注）抜けた繰返使用回数があるのは、ガス吸引経路でシール不全による空気吸引、フィルターによるガス詰まり、不安定な燃焼等によりデータが取れなかったため。以下の表 3-2、図 4-10 も同様。

表 3-2 触媒の種類別、繰返使用回数別、燃焼状態別の触媒入口ガス温度と CDR

| 触　媒 | 繰返使用回数目 | 標準燃焼 | | | | | | | | 炭火燃焼 | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 触媒入口ガス温度 ℃ | | | ガス採取数 | CDR % | | | ガス採取数 | 触媒入口ガス温度 ℃ | | | ガス採取数 | CDR % | | | ガス採取数 |
| | | 平均 | 最小 | 最大 | | 平均 | 最小 | 最大 | | 平均 | 最小 | 最大 | | 平均 | 最小 | 最大 | |
| $Cu_2O$ | 2 回 | 538 | 455 | 603 | 6.0 | **91.1** | 82.3 | 96.3 | 6.0 | 342 | 337 | 347 | 2.0 | **95.0** | 94.7 | 95.3 | 2.0 |
| $Cu_2O$ | 3 回 | 544 | 422 | 708 | 6.0 | **92.9** | 88.6 | 95.9 | 6.0 | 316 | 313 | 318 | 2.0 | **76.5** | 73.9 | 79.2 | 2.0 |
| $Cu_2O$ | 4 回 | 577 | 442 | 679 | 7.0 | **89.3** | 81.7 | 94.0 | 7.0 | 388 | 366 | 411 | 2.0 | **87.6** | 86.0 | 89.1 | 2.0 |
| $Cu_2O$ | 5 回 | 569 | 459 | 649 | 7.0 | **82.9** | 79.7 | 86.6 | 7.0 | 370 | 363 | 378 | 2.0 | **83.5** | 83.0 | 83.9 | 2.0 |
| $Cu_2O$ | 6 回 | 563 | 470 | 632 | 6.0 | **72.8** | 61.0 | 78.2 | 6.0 | 374 | 354 | 354 | 3.0 | **61.7** | 56.9 | 56.9 | 3.0 |
| 平均 | | 558 | 450 | 654 | 6.4 | **85.8** | 78.7 | 90.2 | 6.4 | 358 | 346 | 362 | 2.2 | **80.9** | 78.9 | 80.9 | 2.2 |
| $Cu_2O$ | 9 回 | 554 | 456 | 626 | 6.0 | **82.6** | 75.7 | 94.5 | 6.0 | | | | | | | | |
| $Cu_2O$* | 10 回 | 606 | 481 | 706 | 6.0 | **81.1** | 74.9 | 87.1 | 6.0 | 371 | 359 | 383 | 2.0 | **62.4** | 49.0 | 75.8 | 2.0 |
| 平均 | | 580 | 469 | 666 | 6.0 | **81.9** | 75.3 | 90.8 | 6.0 | 371 | 359 | 383 | 2.0 | **62.4** | 49.0 | 75.8 | 2.0 |
| CuO | 4 回 | 569 | 449 | 672 | 8.0 | **67.3** | 32.4 | 86.4 | 8.0 | 343 | 336 | 349 | 2.0 | **30.6** | 26.2 | 35.0 | 2.0 |
| CuO | 5 回 | 566 | 458 | 688 | 8.0 | **71.4** | 64.1 | 76.2 | 8.0 | 393 | 388 | 399 | 2.0 | **46.2** | 42.4 | 42.4 | 2.0 |
| CuO | 6 回 | 544 | 437 | 667 | 7.0 | **91.3** | 86.0 | 94.6 | 7.0 | 337 | 330 | 344 | 2.0 | **54.6** | 46.4 | 62.8 | 2.0 |
| CuO | 7 回 | 544 | 437 | 667 | 7.0 | **91.3** | 86.0 | 94.6 | 7.0 | 337 | 330 | 344 | 2.0 | **54.6** | 46.4 | 62.8 | 2.0 |
| CuO | 8 回 | 560 | 470 | 612 | 6.0 | **62.3** | 58.2 | 67.1 | 6.0 | 359 | 349 | 368 | 2.0 | **44.4** | 41.8 | 47.0 | 2.0 |
| CuO | 9 回 | 568 | 471 | 668 | 8.0 | **66.8** | 54.8 | 78.0 | 8.0 | 361 | 351 | 372 | 2.0 | **35.1** | 30.7 | 39.5 | 2.0 |
| 平均 | | 558 | 454 | 662 | 7.3 | **75.1** | 63.6 | 82.8 | 7.3 | 355 | 347 | 362 | 2.0 | **44.2** | 39.0 | 48.2 | 2.0 |
| TiO2 | 6 回 | 603 | 456 | 694 | 7.0 | **67.3** | 32.4 | 86.4 | 8.0 | 335 | 331 | 339 | 2.0 | **30.6** | 26.2 | 35.0 | 2.0 |
| $TiO_2$ | 7 回 | 565 | 495 | 635 | 5.0 | **58.4** | 52.3 | 61.1 | 5.0 | 404 | 373 | 458 | 3.0 | **27.5** | 8.7 | 50.7 | 3.0 |
| $TiO_2$ | 8 回 | 596 | 471 | 663 | 6.0 | **43.5** | 32.4 | 53.6 | 6.0 | 356 | 331 | 401 | 3.0 | **12.6** | 7.7 | 19.2 | 3.0 |
| $TiO_2$ | 9 回 | 536 | 469 | 610 | 7.0 | **46.3** | 34.9 | 58.8 | 7.0 | 352 | 348 | 356 | 2.0 | **32.1** | 27.3 | 36.8 | 2.0 |
| 平均 | | 575 | 473 | 650 | 6.3 | **53.8** | 38.0 | 65.0 | 6.5 | 362 | 346 | 389 | 2.5 | **25.7** | 17.5 | 35.4 | 2.5 |

表 4 触媒ごとの燃焼形態別触媒入口ガス温度と CDR(表 3-1、3-2 より算出)

| 触　媒 | ガス温度(標準燃焼)℃ | | | CDR % | | | ガス温度(炭火)℃ | | | CDR % | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 平均 | 最小 | 最大 | 平均 | 最小 | 最大 | 平均 | 最小 | 最大 | 平均 | 最小 | 最大 |
| NHC粉末 | 571 | 417 | 681 | 91 | 81.9 | 96.4 | 331 | 322 | 341 | 89.8 | 89.3 | 90.2 |
| LMS粉末 | 542 | 450 | 653 | 79.5 | 66.1 | 84.9 | 386 | 379 | 390 | 49.8 | 46.2 | 53.3 |
| $Cu_2O$ | 558 | 450 | 654 | 85.8 | 78.7 | 90.2 | 358 | 346 | 362 | 80.9 | 78.9 | 80.9 |
| $Cu_2O$* | 580 | 469 | 666 | 81.9 | 75.3 | 90.8 | 371 | 359 | 383 | 62.4 | 49.0 | 75.8 |
| CuO | 558 | 454 | 662 | 75.1 | 63.6 | 82.8 | 355 | 347 | 362 | 44.2 | 39.0 | 48.2 |
| $TiO_2$ | 575 | 473 | 650 | 53.8 | 38.0 | 65.0 | 362 | 346 | 389 | 25.7 | 17.5 | 35.4 |

注）＊：前加熱　800℃、1H

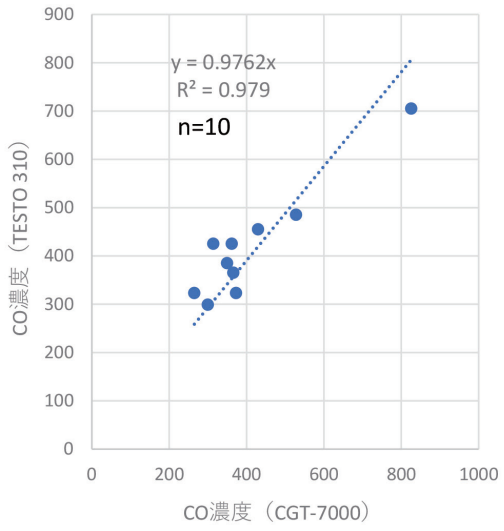



図 1 TESTO310 と CGT7000 による CO 濃度の関係(LSL 繰返使用回数 1-2 回目)

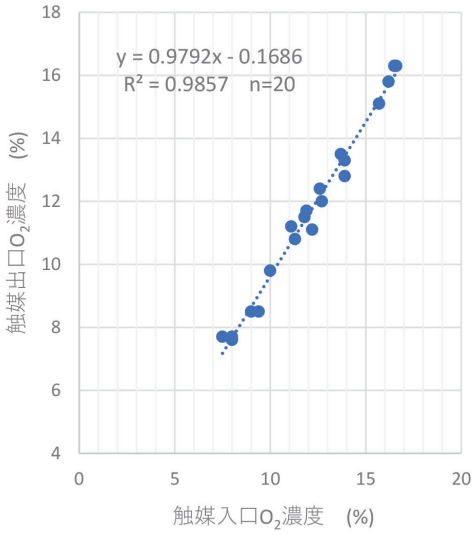



図2 触媒入口と出口の$O_2$濃度(%)
（LSL 繰返使用回数1-2回目）

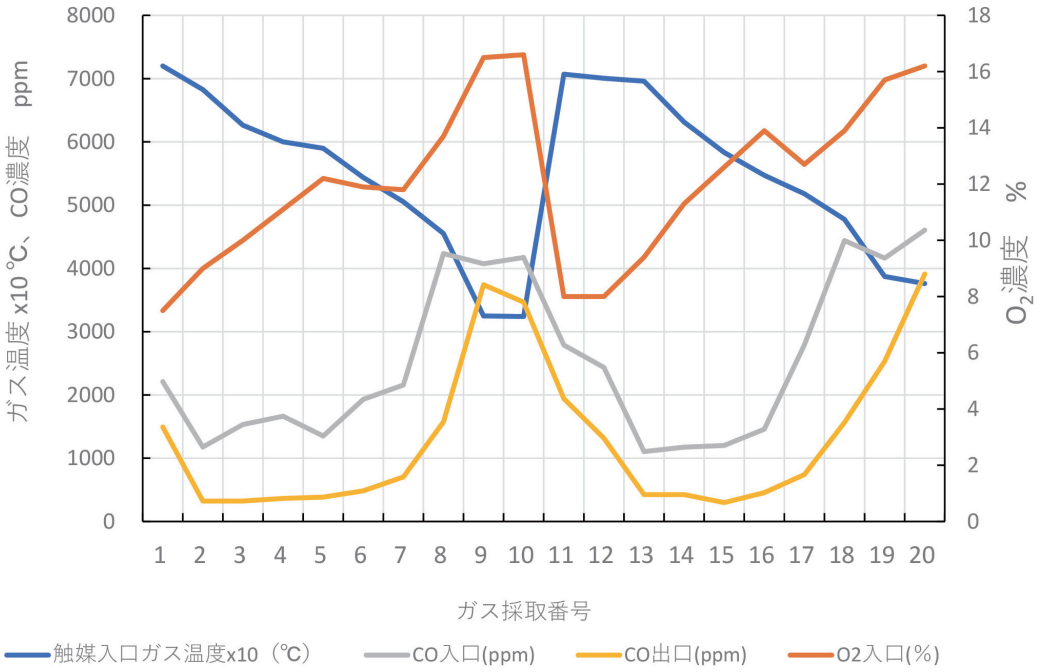



図3 ガス採取番号とガス温度x10、CO濃度、$O_2$濃度の変化
（LSL繰返使用1回目はガス採取番号1-10、2回目は11-20）

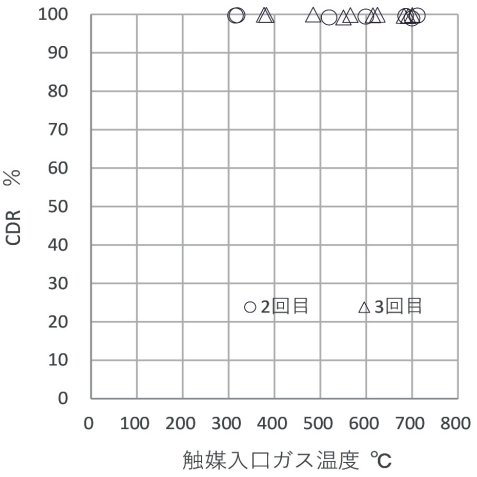



図4 触媒入口ガス温度とCDRとの関係
(NHC)

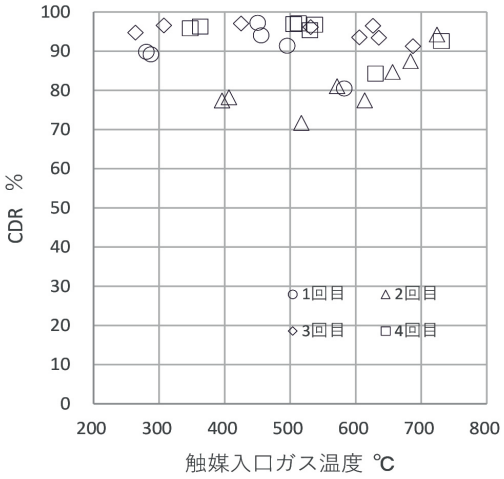



図 5 触媒入口ガス温度と CDR との関係
(NHC 粉末)

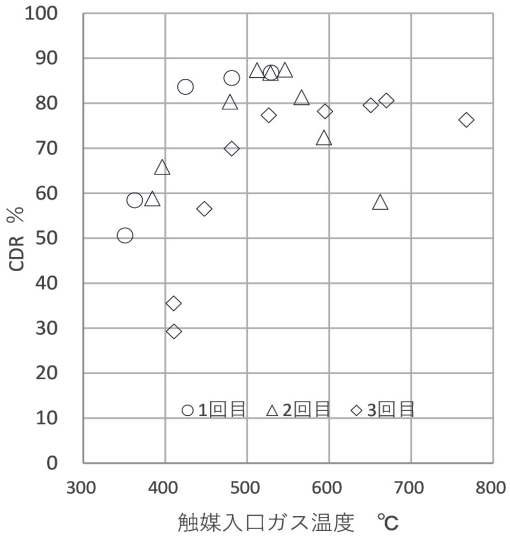



図6 触媒入口ガス温度とCDRとの関係
(LMS)

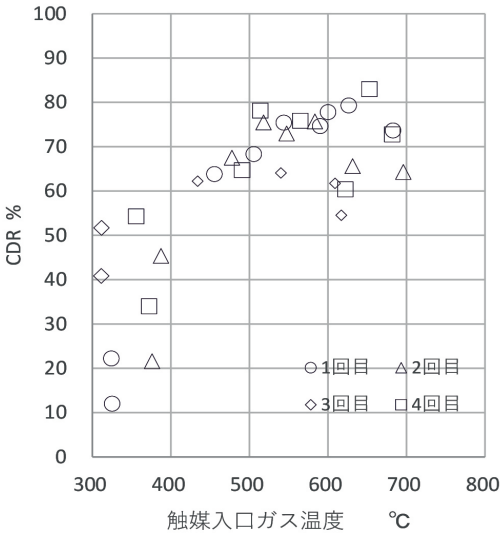



図7 触媒入口ガス温度とCDRとの関係
(LSL)

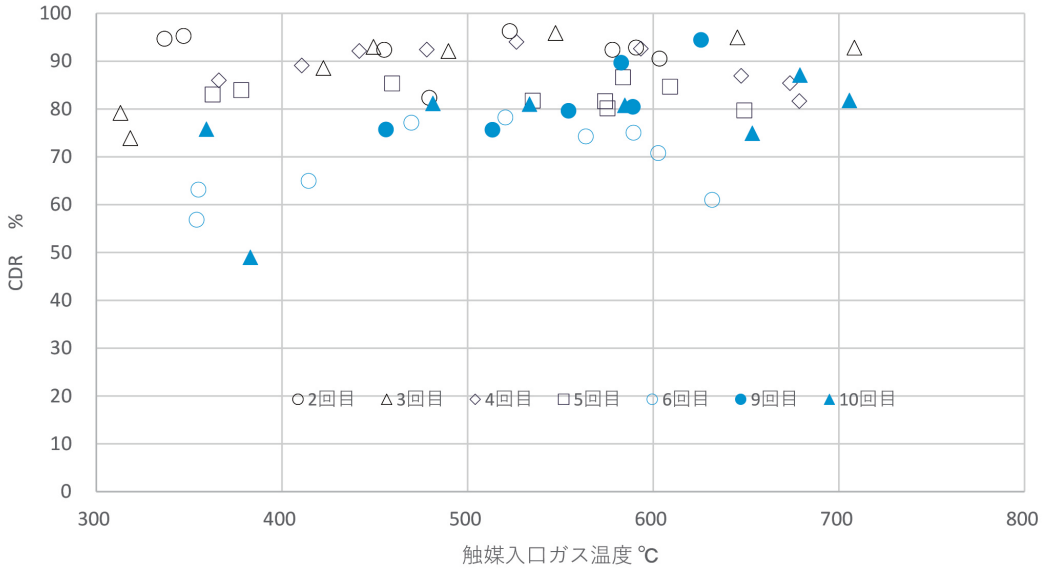



図8 触媒入口ガス温度とCDRとの関係($Cu_2O$)

注）繰返使用回数 9回目前に電気炉で$Cu_2O$触媒を800℃、1H加熱

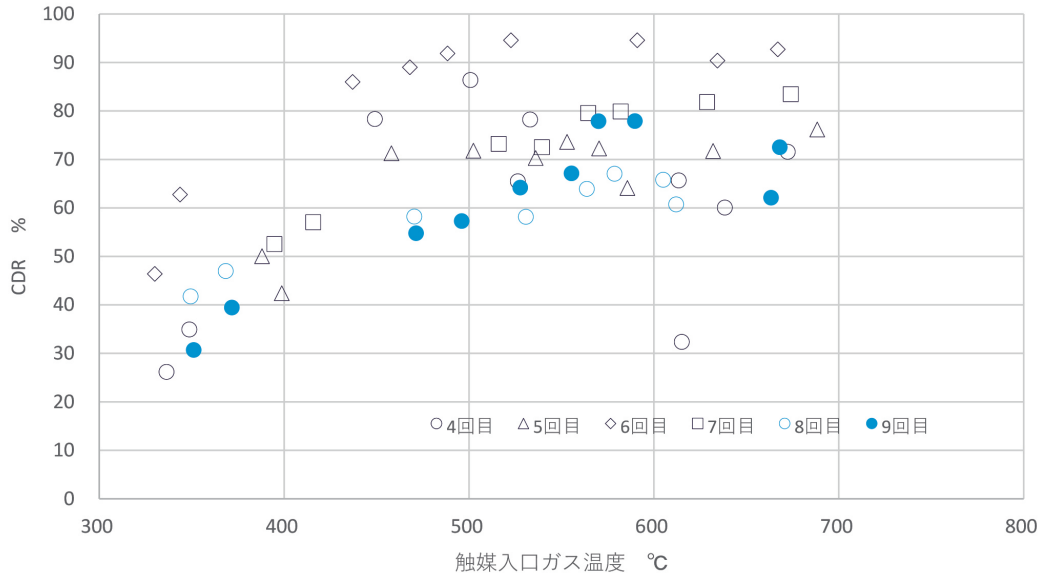



図9 触媒入口ガス温度とCDRとの関係（CuO）

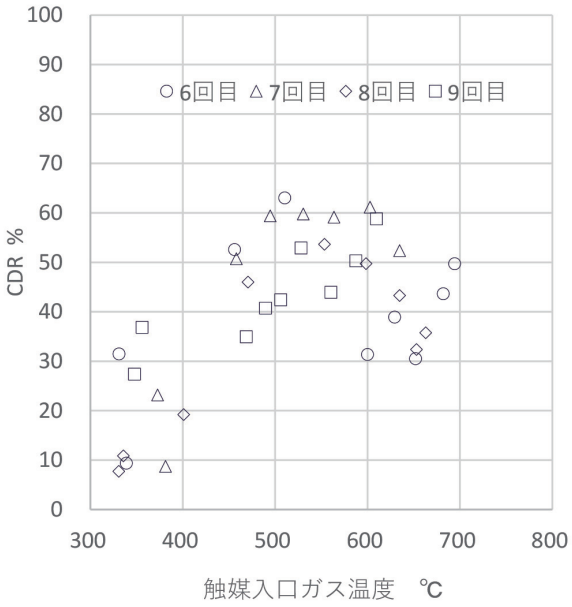



図10 触媒入口ガス温度とCDRとの関係
($TiO_2$)



a)　触媒平板作成時に使用したもの



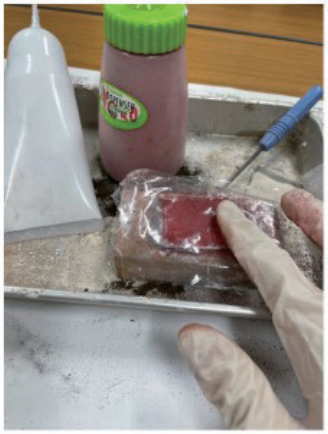
b) この写真は、メッシュm1の上に触媒粉末を付けm1を裏返したのち、新たに同形のメッシュm2を置き、ホッチキスで止めた状態



c) 左のメッシュm2の上に接着剤を塗った状態



d) さらに、接着剤の上に触媒粉末を振りかけた状態



e) さらに、プラフィルムf2をかけ、その上から 指腹でバレンのように強く押さえながら動かしている状態。左奥が耐熱接着剤、その右がふりかけ



f) 一昼夜静置後、電気炉で加熱硬化処理をした。そのあと、金切りハサミで切りそろえた(触媒は$Cu_2O$：36x50mm) 。ホッチキスの止め部の出張りをスペーサーとして利用した。

写真１　触媒平板の作成方法



a）角型試験装置（四角パイプ1.5x40x40㎜、長さ70㎜に長ニップル15A、長さ70㎜を溶接したもの）に触媒平板(幅36㎜、長さ50㎜)をセットした状態。奥に見える配管継手で薪ストーブ外部c)の配管継手に接続する。



b）角型試験装置に触媒入口ガス採取口（SUSチューブ)をセットし、ステンレスバンドで固定した状態。メッシュ#10は触媒平板の支持用。穴加工円板は200㎜Φのステンレス円板。このあと、次の写真のように組み立てる。



c）穴加工円形板(直径200㎜、2t)の上にドーナツ円板（外径70㎜、孔径28㎜、2t)と丸パイプ(内径28㎜、2t、長さ50㎜)を溶接したものが来るようにし、丸パイプの中をb)を通したのち、組み立て済みの配管継手(呼び径：1/2、1/4)と接続する。丸パイプの上端にこれを載せるようにした。このあと、薪ストーブの触媒用丸蓋を取り外し、代わりにこれを置く。触媒入口ガスはSUSパイプ4㎜φ側から、出口ガスはエルボ側から採取する。

写真2　角型試験装置



写真3　角型試験装置をセットしてガス出入口を SUS304
管に繋いだあと、水冷用のガーゼを巻いている状態



写真4　通常燃焼時（ガス採取）



写真5　炭火燃焼時（ガス採取）