



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Cuゼオライト系触媒の反応解析とNH ₃ -SCR反応モデル構築に関する研究 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	永島, 渉
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第13993号
Issue Date	2020-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/78302
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Wataru_Eijima_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士 (工学) 氏名 永島 渉

審査担当者 主 査 准教授 柴田 元
 副 査 教 授 小川 英之
 副 査 教 授 藤田 修
 副 査 教 授 田部 豊
 副 査 教 授 清水 研一 (触媒科学研究所)

学位論文題名

Cu ゼオライト系触媒の反応解析と NH_3 -SCR 反応モデル構築に関する研究

(Study on reaction mechanism analysis and model development for the NH_3 -SCR over monolithic Cu-zeolite catalyst)

ディーゼル機関は高い熱効率を有するが、その排出ガス中には一酸化炭素 (CO)、未燃炭化水素 (THC)、窒素酸化物 (NO_x) および粒状物質 (PM) といった有害物質が含まれており、環境面から各国で厳しい排出ガス規制が導入されている。排出ガス低減手法として、エンジン燃焼改善による研究がおこなわれているが、さらなる NO_x と PM の排出低減には排気後処理システムが欠かせない。また、今後厳しくなる環境規制への対応には、さらなる高効率・高活性な触媒性能が求められる。触媒開発現場では、先行研究より SCR 反応のメカニズムが具体化され、高活性な触媒の開発のヒントが得られるようになってきた。また触媒の開発工数削減の観点から、排気後処理システム内部の輸送現象や化学反応をコンピュータ上で計算し検討するモデルベース開発が注目を集めており、触媒性能を予測する多数の数値解析モデル研究がなされている。しかし、これまでに報告されている数値解析モデルの化学反応スキームは、実測が難しい現象には予測式が含まれているなど、詳細な SCR 反応のメカニズム解析結果とリンクしておらず、反応式に必要な反応パラメータ (活性化エネルギー等) は、フィッティングや最適化ツールの利用により取得されている。そのため、このような数値解析モデルの使用には、その適用範囲や条件に留意しなければならない。一方、触媒反応のメカニズム解析を数値解析モデルへ展開することが可能となれば合わせこみを必要としない高精度なモデルが実現し、大幅な開発工数の削減によるコスト低減と短い周期での新技術導入が期待できる。

このような背景のもと、本研究では予測式を排除した実測に基づく反応スキームの同定とそれを考慮した数値解析モデルの構築を目的として、Standard SCR 反応を対象とした触媒反応解析と数値解析モデルの構築をおこない、ハニカム触媒を用いた計測結果 (バリデーション試験) と比較しその整合性を検証した。また、広範なエンジン運転領域へ適用可能な数値解析モデルへの展開を目指して副反応を含む SCR 触媒上で生じる各反応に焦点を当てた詳細反応解析をおこない、SCR 触媒に対する総括的な反応スキームを提唱した。

本論文は 6 つの章で構成されており、その概要は以下のとおりである。

第 1 章は序論であり、はじめに自動車用内燃機関の特徴と環境対応車を取り巻く社会情勢とエミッション低減技術の動向および課題について説明した。続いて現在実用化されている排気後処理システムの概要と本研究で対象とする SCR 触媒の役割およびモデリングに関連する研究動向をま

とめ、本研究の目的および本論文の構成を示した。

第2章では、本研究に用いた触媒と実験装置について述べた。また触媒上で生じる反応の解析手法や、本研究で構築した数値解析モデルの概要について説明した。

第3章では、数値解析モデル (NH₃-SCR モデル) 構築の初期検討として、Cu-ZSM-5 の粉末状触媒とハニカム触媒を用いて実験をおこない、触媒の反応パラメータの取得や触媒性能に対するハニカム触媒の幾何特性影響、入り口ガス条件の影響等について検討した。また結果に基づく NH₃-SCR モデルを構築し、モデル計算と実験結果を比較することで本モデルの予測性能を検証した。その結果、ハニカム触媒の幾何形状に依存する境膜拡散やコート層内拡散は触媒性能に影響を与えないことが明らかとなった。NH₃-SCR モデルにおいても幾何形状影響を正しく予測し、物理特性を正しくモデル化した。また NH₃ 被覆率や O₂ 濃度が Standard SCR 反応の重要なパラメータであることが分かり、第4章で実排ガス条件を考慮した反応スキームを構築する際に、本知見を応用した。

第4章では、NH₃-SCR モデルの適用範囲拡大を目的として、Cu-SSZ-13 触媒を対象に排ガス中の H₂O と O₂ が触媒性能に与える影響について調査した。O₂ 濃度が高いほど反応速度が上昇するが、H₂O は高濃度になる程反応速度が低下する反応阻害物質として働くことが分かった。これらの化学種が Standard SCR および NH₃ 酸化反応に与える影響を反応次数としてパラメータ化し、さらに反応スキームに NH₃ 吸着脱離反応を考慮することで、広範囲での触媒活性予測が可能な NH₃-SCR モデルを構築した。H₂O の反応阻害影響は、H₂O 共存下での NH₃ 吸着量の低下に起因することが明らかとなり、H₂O の反応阻害影響を NH₃ と H₂O の競争吸着として表現し NH₃-SCR モデルの精度が向上を図った。

第5章では、先行研究で提唱されてきた予測式やフィッティングパラメータを必要とする SCR 反応の反応スキームに対して、実験に基づく反応スキームを構築することを目的とした。ハニカム状 H-SSZ-13 および Cu-SSZ-13 を用いて実験し、マクロな視点から実スケールレベルの総括的な触媒反応解析をおこない、今後の NH₃-SCR モデル研究へ展開可能な反応スキームを提唱した。本スキームでは、NH₃ 酸化反応や NO・NO₂ 平衡反応、Standard SCR 反応は Cu-SSZ-13 のみで生じ、Fast SCR 反応と Slow SCR 反応は H-SSZ-13 および Cu-SSZ-13 で起こることを示し、Cu は主に NO₂ ストレージとして機能することを説明している。

第6章では、本研究で得られた知見を総括し、今後の排気後処理システムのモデルベース開発における課題や今後の研究展望について述べた。

これを要するに著者は、今回提案した実験的知見に基づく NH₃-SCR モデルを構築した。このモデルはパラメータフィッティングをおこなわずとも触媒活性予測が可能であり、提唱した詳細な反応スキームより高精度な数値解析モデル開発が可能となった。本研究の中で提唱した硝酸アンモニウムを介した新たな反応スキームは、従来の Cu レドックス反応では説明が難しい反応現象を説明することができ、触媒低温時の窒素酸化物浄化性能の改善も期待できることから、今後の内燃機関工学および触媒化学工学の発展に大きく寄与するものである。よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。