



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
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
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k13993
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/78303
Type	doctoral thesis
File Information	Wataru_Eijima.pdf



学 位 論 文

Cu ゼオライト系触媒の反応解析と
NH₃-SCR 反応モデル構築に関する研究

Study on reaction mechanism analysis and model development
for the NH₃-SCR over monolithic Cu-zeolite catalyst

北海道大学大学院工学院
エネルギー環境システム専攻

永島 渉

2020 年 2 月

目次

第1章 序論

1.1 本研究の背景.....	1
1.1.1 自動車用内燃機関の特徴.....	1
1.1.2 ディーゼル自動車の排出ガス規制とエミッション低減技術の動向.....	2
1.1.3 排気後処理システム.....	4
1.2 SCR 触媒に関する先行研究.....	7
1.2.1 SCR に関する反応メカニズム.....	7
1.2.2 SCR 反応のモデリング.....	11
1.3 本研究の目的.....	17
1.4 本論文の構成.....	17

第2章 実験装置および反応解析手法

2.1 緒言.....	19
2.2 供試触媒.....	20
2.3 触媒評価システム.....	22
2.3.1 排出ガス成分濃度の計測.....	23
2.3.2 触媒流入ガスの加熱.....	24
2.3.3 ガス流量の制御.....	25
2.4 実排ガス試験装置.....	27
2.5 反応パラメータの算出.....	29
2.6 数値解析モデル概要.....	32
2.6.1 触媒諸元の決定.....	34
2.6.2 流入ガス条件および初期触媒内雰囲気条件の決定.....	35
2.6.3 化学反応.....	36

2.6.4 エネルギー保存.....	37
2.6.5 運動量保存.....	39
2.6.6 質量保存.....	41
2.7 第2章のまとめ.....	44
第3章 ハニカム触媒を対象とした NH ₃ -SCR モデルの初期検討(ZSM-5)	
3.1 緒言.....	45
3.2 反応パラメータの取得.....	46
3.2.1 実験条件.....	46
3.2.2 Standard SCR 反応および NH ₃ 酸化反応の反応パラメータ.....	47
3.3 ハニカム触媒の幾何特性が触媒性能に与える影響.....	48
3.3.1 実験条件.....	48
3.3.2 ハニカム触媒のセル密度が触媒性能に与える影響.....	49
3.3.3 ハニカム触媒の触媒コート量が触媒性能に与える影響.....	50
3.3.4 触媒コート層境界膜拡散が触媒性能に与える影響.....	52
3.4 O ₂ 濃度が触媒反応へ与える影響.....	53
3.4.1 実験条件.....	53
3.4.2 Standard SCR 反応と NH ₃ 酸化反応の O ₂ 濃度影響と反応次数.....	53
3.5 NH ₃ 吸着量が触媒性能に与える影響.....	55
3.5.1 実験条件.....	55
3.5.2 NH ₃ 吸着脱離試験(NH ₃ -TPD).....	57
3.5.3 吸着 NH ₃ と NO の反応解析.....	58
3.6 NH ₃ -SCR モデルの構築.....	62
3.6.1 NH ₃ 吸着脱離反応.....	62
3.6.2 Standard SCR 反応および NH ₃ 酸化反応.....	64
3.7 第3章のまとめ.....	69

第4章 排ガス主成分影響を考慮した NH_3 -SCR モデルの構築(SSZ-13)

4.1 緒言	71
4.2 排ガスの主成分が Standard SCR 反応と NH_3 酸化反応に与える影響	71
4.2.1 実験条件	71
4.2.2 O_2 濃度影響の解析	72
4.2.3 H_2O 濃度影響の解析	73
4.2.4 定常 NH_3 -SCR 反応モデルの構築	74
4.3 H_2O と NH_3 の競争吸着に基づいた定常 NH_3 -SCR モデルの構築	79
4.3.1 実験条件	79
4.3.2 異なる H_2O 濃度下での NH_3 -TPD	80
4.3.3 H_2O と NH_3 の競争吸着を考慮した定常 NH_3 -SCR モデル	82
4.4 第4章のまとめ	85

第5章 実験的知見に基づく NH_3 -SCR 反応に関する詳細反応スキームの構築(SSZ-13)

5.1 緒言	86
5.2 NH_3 吸着脱離反応	86
5.2.1 実験条件	86
5.2.2 NH_3 吸着点の解析	87
5.2.3 NH_3 脱離の活性化エネルギー	90
5.2.4 Cu 量の推定	90
5.2.5 モデル計算によるパラメータ整合性の確認	91
5.3 NH_3 酸化反応	94
5.3.1 実験条件	94
5.3.2 NH_3 酸化反応の反応解析	94
5.4 $\text{NO} \cdot \text{NO}_2$ 平衡反応 (NO 酸化反応・ NO_2 熱分解反応)	97
5.4.1 実験条件	97

5.4.2 NO・NO ₂ 平衡反応の反応解析.....	97
5.5 NO _x 還元反応	100
5.5.1 Standard SCR 反応	100
5.5.2 Slow SCR 反応	105
5.5.3 Fast SCR 反応.....	109
5.5.4 SCR 反応の詳細な反応メカニズムの検討.....	112
5.6 第 5 章のまとめ	119
第 6 章 結論および今後の研究の展開	
6.1 結言	120
6.2 今後の研究の展開	124
参考文献.....	127
本論文に関する公刊論文	
謝辞	

第1章 序 論

1.1 本研究の背景

1.1.1 自動車用内燃機関の特徴

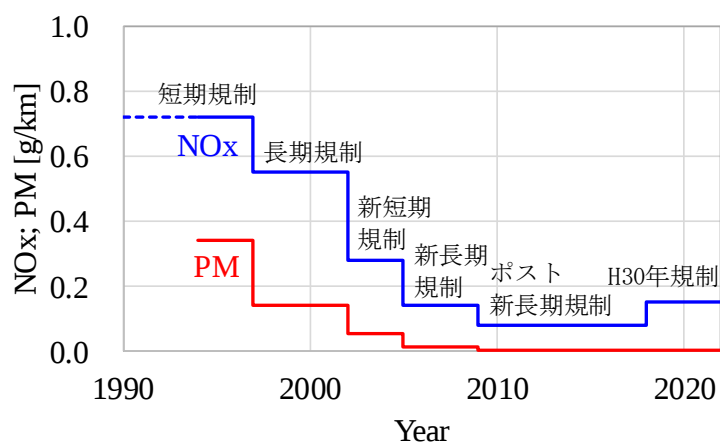
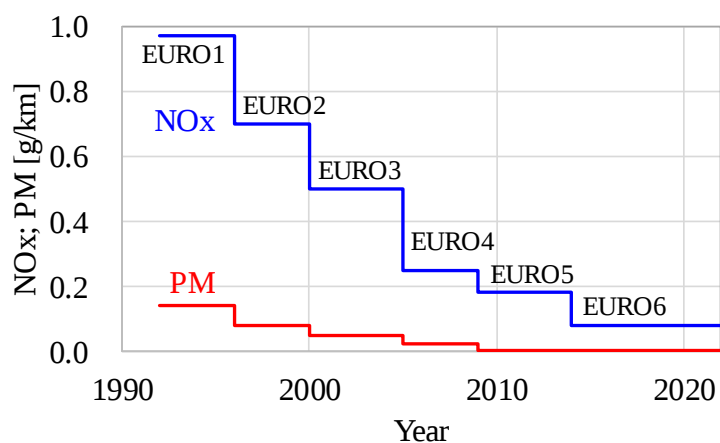
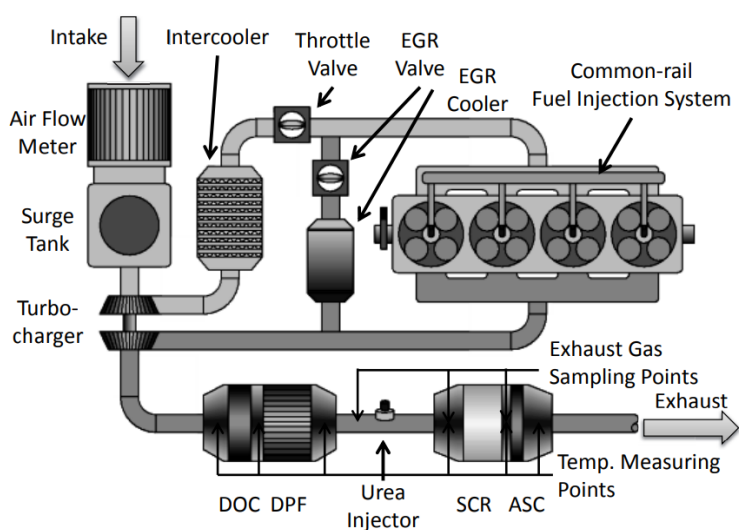
自動車の動力源としてガソリンエンジンやディーゼルエンジンのような内燃機関や、電気
の力で駆動するモータ、内燃機関とモータを組み合わせたハイブリッドエンジン、水素(H_2)と
酸素(O_2)からエネルギーを取り出す燃料電池など、様々な技術が利用されている。内燃機関は、
ガソリンや軽油などの燃料を作動流体とし、その熱エネルギーを利用して仕事を取り出すため、
高いエネルギー密度を有している^[1]。一方、内燃機関から排出されるガスには一酸化炭素(CO)、
未燃炭化水素(THC : Total hydro carbon)、窒素酸化物(NO_x)および粒状物質(PM : Particulate
matter)といった有害物質が含まれており^[2]、環境問題の面から各国で厳しい排出ガス規制が導
入されている^[3,4]。そのため、走行中の有害物質排出量がゼロである電気自動車(EV : Electric
vehicle)や燃料電池自動車(FCV : Fuel cell vehicle)などの次世代自動車が、その環境負荷の低さ
から注目を集めている。しかし、well to wheel(電気や水素などの二次エネルギーを生成するた
めに必要なエネルギー損失も含めた総合的なエネルギー効率)で考えた際には、発電手法や発電効率、
送電効率等を考慮する必要がある、一概に EV が低エミッションであるとは言い切れない^[5]。
また FCV には触媒として貴金属を使用しており、そのコストおよび寒冷地での厳しい使用環
境における安定した出力特性が課題である。

日本国内では自動車保有台数が 8 千万台超(2018 年現在)であるが、その中でも次世代自動
車(ハイブリッド自動車(HV : Hybrid vehicle)を含む)割合は 10%未満と小さく、今後も内燃機関
が重要な動力源として使用され则认为られる^[6]。また、日本国内では内燃機関の多くがガソ
リンエンジンとして普及しており、従来型自動車におけるディーゼルエンジンのシェアは 4%
程度にとどまっている^[7]。しかし、ディーゼルエンジンはガソリンエンジンに比べて高効率・
高トルクであり、運輸部門などからの一定の需要があることや、地球温暖化ガスである二酸
化炭素(CO_2)排出量がガソリンエンジンに比べて低く近年ではクリーンディーゼルとして注
目を集めていること、また欧州においてはディーゼルエンジンの新車登録割合が 35%以上と
高い水準であることから^[8]、今後も世界規模においてガソリンエンジンとディーゼルエンジ
ンは共存していくと認められる。

1.1.2 ディーゼル自動車の排出ガス規制とエミッション低減技術の動向

高い熱効率を有しガソリンエンジンに比べて CO₂ 排出量が少ないディーゼルエンジンは、排出ガス中に含まれる有害物質の低減が課題である。日本におけるディーゼル自動車の排出ガス規制は 1974 年に CO, HC, および NO_x の 3 成分について初めて導入され、1994 年の短期規制で PM 基準値が設けられた。その後 1997 年に長期規制、2002 年に新短期規制、2005 年に新長期規制、2009 年にポスト新長期規制、2018 年には平成 30 年規制が施行され年々排出ガス規制が強化されている^[9]。同様に欧州でも 1992 年に EURO1 規制が始まり、1996 年に EURO2, 2000 年に EURO3, 2005 年に EURO4, 2008 年に EURO5, 2014 年に EURO6 と排出ガス規制の強化が続いている^[10]。また 2021 年には EURO7 が施行され、これにより CO₂ 排出規制量が現行の 130 g/km から 95 g/km へと大幅に低減される予定である。また世界で初めて排出ガス規制を制定したアメリカでも、米国環境保護庁が 1994 年に Tier1 を施行後、2015 年に開始された Tier4 final まで順次規制が強化されており、世界規模で排出ガスの低減を目指した取り組みがなされている。また、実際の道路走行時の排出ガス性能はシャシダイナモ上でおこなわれる認証試験時の結果と大きく異なることから、今後は排出ガス計測パターンとして実路走行試験(RDE: Real drive emission)の導入が検討されている。それに伴い RDE に適したオンボード計測手法や運転パターンの確立などの研究も進められ^[11-16]、今後さらに厳しい排出ガス規制が施行されると考えられる。

排出ガス低減手法として、エンジン内部での燃焼改善が多数報告されている。Kamimoto らは、 ϕ - T マップ上の NO_x および PM 生成領域を従来のディーゼル燃焼では必ず通過し、NO_x と PM の生成はトレードオフの関係にあることを説明した^[17]。1990 年代後半にコモンレールシステムが実用化され、燃料の高圧噴射による微粒化や燃焼室内空気利用率の向上による PM の低減が可能になった^[18-20]。また EGR システムの導入により、作動流体の比熱比の増大や酸素濃度減少の寄与による燃焼温度低下が実現し、NO_x の生成抑制が可能となったが^[21,22]、それでもなお PM と NO_x を規制値以下へ同時に低減することは大きな課題となっている。そこで自動車排気管中へ排気後処理システムを導入し、触媒作用による THC および NO_x の排出ガス低減技術が実用化されている^[23]。排気後処理システムの詳細については次項で説明する。

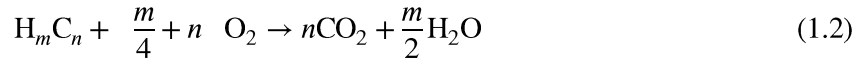
Fig. 1.1 Transition of emission regulation in Japan (NOx and PM).^[9]Fig. 1.2 Transition of emission regulation in Europe (NOx and PM).^[10]Fig. 1.3 Experimental Apparatus and After-treatment System Layout.^[23]

1.1.3 排気後処理システム

排出ガス規制への対応策として、ディーゼル燃焼の改善および排気後処理システムへの期待が高まっている。排気後処理システムとして、ディーゼル酸化触媒(DOC: Diesel oxidation catalyst)^[24-29], NO_x 選択還元触媒(SCR: Selective catalytic reduction)^[30-32], NO_x 吸蔵還元触媒(LNT: Lean NO_x trap)^[33,34], ディーゼル微粒子捕集フィルタ(DPF: Diesel particulate filter)^[35,36], これらを組み合わせた SCR-フィルターシステム触媒(SCR-F: SCR-Filter)^[37-39]などがディーゼル自動車に導入されている。以下でそれぞれの概要を説明する。

1.1.3.1 ディーゼル酸化触媒(DOC)

DOC 触媒は白金(Pt)やパラジウム(Pd)が担持されており、酸化触媒として一般に排気後処理システム上段に設置される。DOC は大きく分けて以下の 3 つの役割を持つ。1 つ目は排出ガス中の CO や THC を無害な CO₂ と H₂O へ酸化させる役割である。これらの酸化反応を(1.1)式および(1.2)式に示す。



2 つ目は、後述する SCR 反応条件の最適な NO₂ 比率である NO₂/NO_x = 0.5 の雰囲気場を生成するために、排出ガス中の NO を NO₂ へ酸化する役割である((1.3)式)。この反応により DOC 下流において Fast SCR 反応が生じる NO₂/NO_x 比に近づけることができ、SCR 触媒の脱硝性上昇へ寄与する。



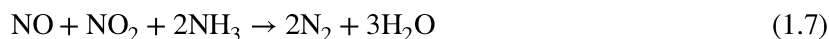
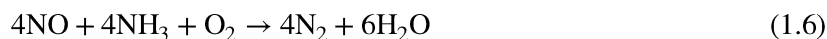
3 つ目の役割は、DPF 内へ堆積した PM の強制酸化である。DPF 内へ堆積した PM は圧力損失の原因となり、正味熱効率を低下させる。PM 強制酸化とは、DPF へ堆積した PM が既定の量を超えた際に、エンジン内部からのポスト噴射や DOC 上流に設置したインジェクタより DOC へ燃料を供給し燃焼させ、その酸化熱で DPF 内に堆積した PM を強制的に燃焼させる技術である。また酸化熱により NO_x 還元触媒の温度が上昇し、より高い触媒性能を引き出すことも期待される。

1.1.3.2 NO_x 選択還元触媒(SCR)

SCR 触媒は鉄(Fe)や銅(Cu), バナジウム(V)など様々な金属を担持したものがあり, 排気管中に供給される還元剤により選択的に NO_x を還元する. 現在はディーゼル自動車用の排気後処理システムとして, 尿素由来の NH₃ を還元剤として用いる尿素 SCR が実用化されている. このシステムは, 排気管内に尿素を噴射し, 熱分解により生成される NH₃ を NO_x の還元剤として利用する^[40] ((1.4)-(1.5)式).



上記反応により得られた NH₃ は排出ガス中の NO_x と反応し, いくつかの反応を経て N₂ と H₂O となるが, これらの反応は総称して SCR 反応と呼ばれる. SCR 反応は反応中の NO₂/NO_x 比によって以下の3つの総括反応が起こることが知られている((1.6)-(1.8)式).



(1.6)式は Standard SCR と呼ばれ, NO₂/NO_x < 0.5 のときに起こり, 主に NO が NH₃ により還元される. NO₂/NO_x = 0.5 近傍では NO と NO₂ が等量で反応する((1.7)式). この反応は(1.6)式と比較して反応速度が速いため Fast SCR と呼ばれる. また NO₂ 過剰の雰囲気(NO₂/NO_x > 0.5)では反応速度の遅い(1.8)式の NO₂ SCR 反応により NO_x が還元される. そのため, 前述した DOC により NO₂/NO_x 比を適切に制御することで高い NO_x 転化率を得られる. 実際には SCR 反応は触媒に担持した金属の酸化還元を伴う複雑な反応であり, 様々な反応スキームが提唱されている.

1.1.3.3 NO_x 吸蔵還元触媒(LNT)

SCR 触媒同様に NO_x を還元する触媒として LNT をはじめとした NO_x 吸蔵還元触媒がある. この触媒は, バリウム(Ba)などの吸蔵材に NO_x を硝酸塩として吸着させ, リッチ燃焼時に生じる CO や HC と, 吸着した NO_x を三元触媒的に反応させるものである. 本システムで

は尿素水などの還元剤を搭載する必要がなく、SCR 触媒に比べて低コストで運用が可能である。一方、走行中に燃焼の制御や NO_x の吸蔵量制御が必要な上に、燃料中に含まれる硫黄分による触媒の被毒劣化が避けられず、触媒の持つ最大効率を発揮することが難しいという課題がある^[41,42]。

1.1.3.4 ディーゼル微粒子捕集フィルタ(DPF)

DPF は排出ガス中の PM を捕集するフィルタであり、セラミックスや金属多孔体が使用される。DPF 内に堆積した PM は圧力損失の原因となり正味熱効率を低下させるため、ある程度 PM が DPF 内に堆積したらポスト噴射等で排気管内に燃料を導入し、燃焼させることで強制的に PM を酸化除去して DPF を再生する DPF 強制再生や、排出ガス中の NO₂ で PM を連続的に酸化・除去する DPF 連続再生により DPF に堆積した PM を除去する^[38]。近年ではコスト削減や、排気温度の高い領域での SCR 触媒の使用を目的として、DPF へ SCR 触媒を担持した SCRF(SCR-Filter)も採用され始めている。

1.2 SCR 触媒に関する先行研究

1.2.1 SCR に関する反応メカニズム

現行の SCR システムに採用されている SCR 触媒として、バナジウム(V), 鉄ゼオライト(Fe-zeolite), 銅ゼオライト(Cu-zeolite)触媒などが挙げられる。バナジウム触媒は安価でありコスト面で優れているが、高温での耐久性に欠け、DPF 強制再生場などに晒されることで触媒が失活する可能性がある。そのため主にプラント等の定置エンジン向けの触媒として採用されている。鉄ゼオライトや銅ゼオライトは高い水熱耐久性を持ち、自動車用触媒として広く利用されている。鉄ゼオライトは高温(>300°C)で高い触媒活性を有するのに対し銅ゼオライトは比較的低温(<250°C)で高い活性を持ち、仕様要求に応じて最適な触媒が選択されている。しかし、最適な触媒を用いても触媒の暖気が完了するまでは十分な触媒性能が得られないという問題もある。山本らは、SCR 触媒が十分な活性を持つ 200°C に達するまでの時間が、ホットスタート条件では 35 秒程度であるのに対しコールドスタート条件では 800 秒近くかかり、冷間始動時には触媒温度が上昇するまでに多量の NO_x が排出されることを示した^[43]。車載式排出ガス測定システム(PEMS: Portable emissions measurement systems)による実走行時のオンボード計測の結果から、低負荷時における排出ガス温度が低いと期待値より高い排出ガス濃度が検出されるという課題も示されており^[44]、年々厳しくなる規制に対し低温時からより高い活性を持つ触媒の開発要求が高まっている。SCR 触媒の中でも比較的低温から高い活性を有し、次世代触媒として注目を集めている銅ゼオライトに焦点を当て、これまでに SCR 反応の詳細な反応解析により得られている知見について概説する。

1.2.1.1 NO_x 還元反応

主要な NO_x 還元反応として Standard SCR((1.6)式), Fast SCR((1.7)式), および NO₂ SCR((1.8)式)の 3 つの反応があり、排出ガス中の NO₂/NO_x 比に応じてそれぞれ支配的な反応が異なる。また、これらの反応中に担持された Cu の酸化状態が変化することで NO_x の還元が起こることが先行研究により明らかになっている^[45-54]。Paolucci ら は、Cu-CHA を対象に *operando* XAS 解析(X-ray absorption spectroscopy)および DFT 計算(Density functional theory)を用いて Cu の酸化還元反応を含む SCR 反応機構を明らかにし、図 1.4 に示す Cu レドックスサイクル機構を提唱した^[51,52]。この機構によると、6 員環中の Cu は H₂O や NH₃ と結合して準平衡状態となり、そこへ NO が供給されると選択的に NH₃ を乖離させる。このとき Cu は Cu²⁺から Cu⁺へ還元され、中間体である H₂NNO が生成・分解して H₂O と N₂ となる。また同時に NH₃ は Cu⁺

や Cu 近傍の Brønsted 酸点へ吸着し NH_4^+ となる．次に Cu 上などで生成された $\text{NO}_2(\text{NO} + \text{O}_2)$ が Cu 上の NH_3 と競争的に反応して Cu^+ を Cu^{2+} へ酸化し、近接した NO^2 と NH_4^+ が反応することで H_2O と N_2 を生成する．Janssens らや Bendrich らも同様に、XAS や DFT 計算に加えて EPR(Electron paramagnetic resonance)や FTIR(Fourier transform infrared spectrometer)を用いて SCR 反応の解析をおこない、前述の機構とは異なる Cu レドックスサイクル機構を提唱している^[53,54](図 1.5)．また Cu をイオン交換する前の状態である H-zeolite を対象にした同様の研究では、 NO_2 の関わる反応(Fast SCR や NO_2 SCR)は Brønsted 酸点に吸着した NH_3 が反応することが報告されており^[55-57]、SCR 反応のメカニズムに関して多数の議論が交わされている．

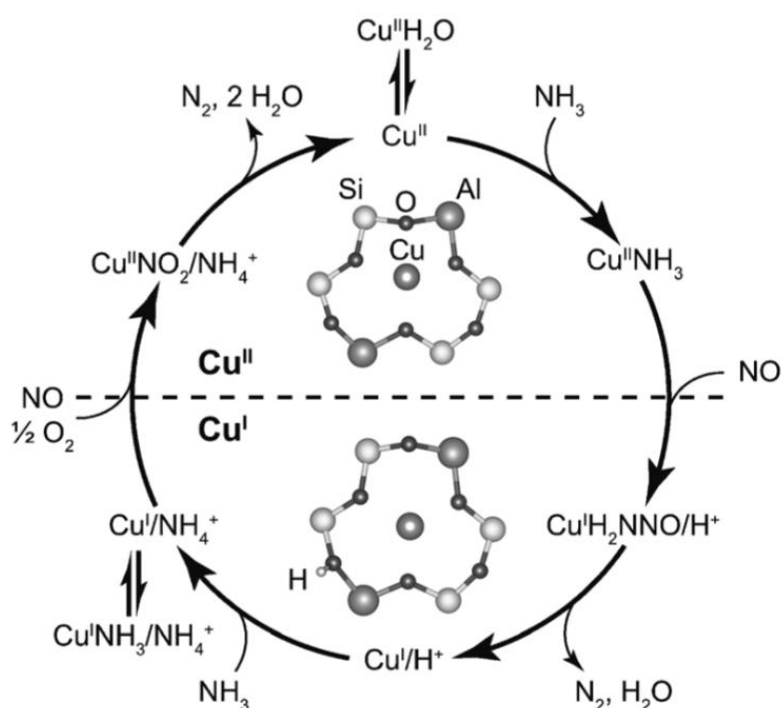


Fig. 1.4 Proposed SCR cycle over Cu-SSZ-13 at 473 K. The dottedline separates oxidized Cu (top) from reduced (bottom) halves of the redox cycle.^[51]

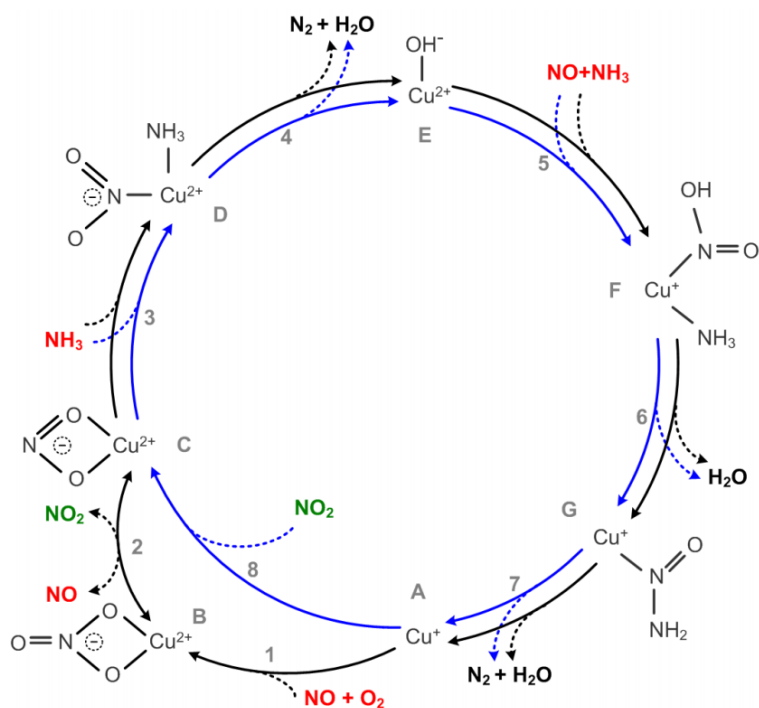


Fig. 1.5 Proposed reaction mechanism for the SCR reaction in a Cu-zeolite.^[53]

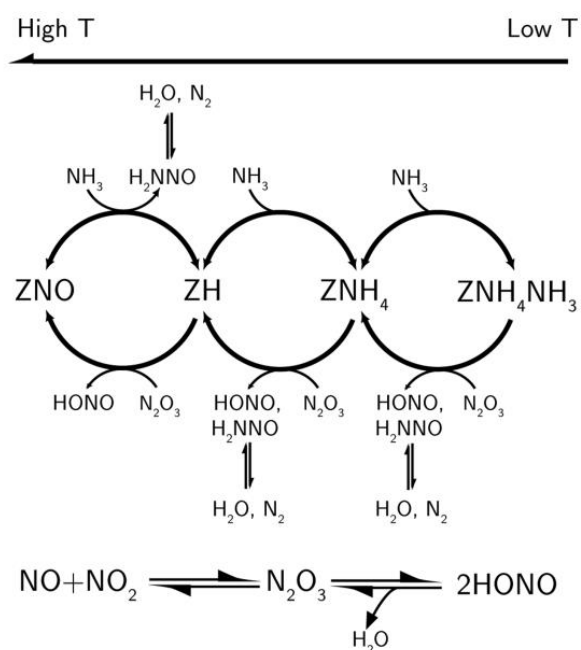
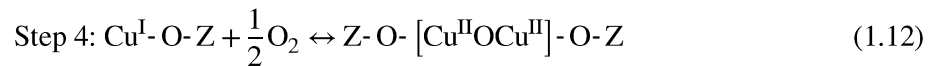
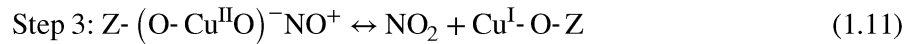
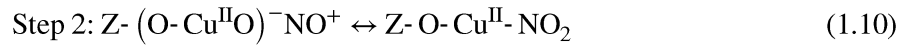
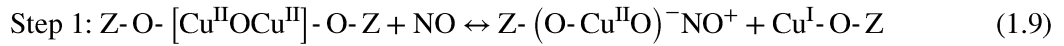


Fig. 1.6 Proposed reaction steps for fast SCR over H-SSZ-13.^[57]

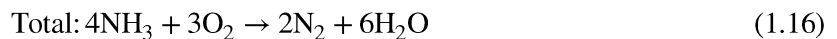
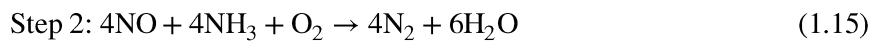
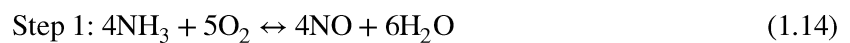
1.2.1.2 NO・NO₂ 平衡反応

SCR 触媒上では SCR 反応以外にも様々な副反応が生じる。Ruggeri らは、Cu-CHA を対象に DRIFTS 法を用いて NO の酸化メカニズムを明らかにし、NO の酸化反応は SCR 反応同様に Cu の酸化還元反応が関わることを示した((1.9)-(1.12)式)^[58]。一般には、NO・NO₂ 平衡反応はこれらの総括反応式として(1.13)式で示される。本反応は NO₂/NO_x 比に大きく影響を与えることから、SCR 反応を考える上で重要な役割を持っていると考えられるが、Iwasaki らは、NO₂/NO_x 比を変化させても見かけの Standard SCR の反応速度が一定であることを示し^[59]、NO 酸化反応が SCR 反応へ与える影響が小さいことを示唆する等、副反応が SCR 反応に与える影響の重要性を調査している。



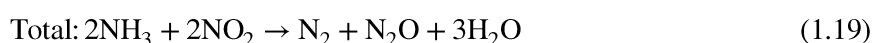
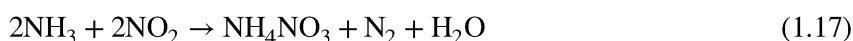
1.2.1.3 NH₃ 酸化反応

触媒温度が高温になると、還元剤であるアンモニア(NH₃)は酸素共存下において酸化されるため NO_x 転化率の低下を引き起こす(NH₃-SCO: selective catalytic oxidation)。NH₃ 酸化のメカニズムはいくつか提唱されているが、現在は(1.14)-(1.15)式で示される反応が支持されている^[60,61]。はじめに NH₃ は NO へ酸化され、生成された NO は NH₃ との SCR 反応により還元されて N₂ になる。上記の NH₃ 酸化反応は、内部に SCR 反応を含むため internal SCR(*i*-SCR)と呼ばれる。実際にはこれらの反応は連続して起こることから、(1.14)式と(1.15)式を足し合わせた(1.16)式で示す場合もある。より高温では NH₃ 酸化により生成される NO の量が、SCR 反応で消費される NH₃ 量を上回り、見かけ上(1.14)式と(1.16)式が並行して生じているように見える。



1.2.1.4 NH₄NO₃ 生成・分解反応

NH₃ と NO₂ が反応すると、NO₂ SCR による NO_x 還元反応に加えて硝酸アンモニウム (NH₄NO₃) の生成が起こる ((1.17) 式)^[62-64]。NH₄NO₃ は無色の結晶で、生成されるとデポジットとして触媒上に堆積し、活性点を閉塞する。そのため NH₄NO₃ が生成する条件では触媒活性が低下してしまうという課題がある^[64]。加えて NH₄NO₃ は 200°C 以上の高温にさらされることで亜酸化窒素 (N₂O) へ分解するが ((1.18) 式)、N₂O は CO₂ に比べて 310 倍程度の温室効果を持ち、さらにフロンガス同様にオゾン層破壊効果も有する^[66]。2019 年現在では自動車からの N₂O 排出量に関する規制はないが、上記の理由により今後 N₂O 排出規制の施行が考えられ、可能な限り NH₄NO₃ 生成を抑制することが望まれる。また NH₄NO₃ を還元剤として使用した NO 還元反応の例も報告されており^[67]、実車の排気後処理制御による NH₄NO₃ の有効利用も検討されている。



1.2.2 SCR 反応のモデリング

後処理システムに SCR 触媒を用いる際は、一般的にセラミックで形成されたハニカム担体へ触媒を担持し、DPF 下流側の排気管内へ設置される。触媒上では前述の通り様々な反応が起こるが、ハニカム担体に担持した SCR 触媒の活性を検討するには、その構造に起因する拡散や伝熱などの考慮が必要となる。そこで触媒開発においては CFD 解析を使用したモデルベース開発が開発工数削減の観点から注目を集めている。ハニカム触媒を対象としたマクロスケールの数値解析は質量保存則、エネルギー保存則、運動量保存則、反応速度論の 4 つの計算ステップがあり、中でも反応速度計算に用いる反応スキームの選定が数値解析モデル構築において重要な役割を持つ。しかし、反応スキームに粉末触媒を用いた詳細な反応解析から得られた素反応レベルの反応を考慮すると計算精度は向上するが、反応パラメータが複雑化し結果として計算コストが上がってしまう。そのため、現在までにいくつかの素反応を組み合わせた総括反応スキームを考慮したモデルが多数報告されており、その派生として反応の一部に特化した詳細反応モデルが報告されている^[68-91]。本項では、銅ゼオライト触媒における反応のモデリングに関する従来研究を概説し、その課題について検討する。

1.2.2.1 総括反応モデル

銅ゼオライト触媒は NH_3 吸着特性を持ち、 NH_3 ストレージとしても機能する。そのため、尿素が噴霧できないような低温時にも排気中の NO_x と吸着した NH_3 による SCR 反応が可能である。このメカニズムは過渡運転時に重要な役割を持ち、数値解析モデルにおいても過渡的な反応を表現するためには、この NH_3 吸着特性を反応スキームに取り入れる必要がある。この特性を反応スキーム上で再現するために用いられる手法として、 NH_3 吸着脱離反応((1.20)式: S_n は吸着サイトを表す)の考慮が挙げられる^[74-91]。その際に NH_3 脱離に関する活性化エネルギーは、 NH_3 被覆率(θ : NH_3 の飽和吸着量に対する吸着量割合)に比例して減少する Temkin-type isotherm^[92,93]が用いられることが一般的である((1.21)式)。



$$E_{\text{des}}(\theta) = E_{\text{des}}(0) \cdot (1 - \alpha\theta) \quad (1.21)$$

Subscripts

E_{des} : Activation energy of desorption [kJ/mol]

θ : Coverage

α : Constant

Olsson らは、 NH_3 吸着脱離反応((1.20)式)と SCR の総括反応((1.6)-(1.8)式)、 NO 酸化反応の総括反応((1.13)式)、 NH_3 酸化反応((1.16)式)、 N_2O 生成の総括反応((1.19)式)を反応スキームへ考慮することで、ハニカム触媒としての Cu-ZSM-5 の活性予測が可能な数値解析モデルを構築した^[77]。他にも様々な反応スキームを用いた銅ゼオライト触媒の数値解析モデルがいくつか報告されているが^[72,83]、これらに使用される反応パラメータは最適化ツールによって求められているためモデルの適用可能範囲に留意しなければならない。Wilken らは、マイクロカロリーメータを使い、 NH_3 吸着時に発生する熱量から Cu-beta ゼオライト触媒の NH_3 脱離に関する活性化エネルギーを求めることに成功し(図 1.7)^[94]、 NH_3 脱離活性化エネルギーを被覆率の関数で表し、Temkin-type isotherm((1.21)式)に対応させた形で表現した(図 1.8)。一方で Olsson らは、同様の手法を用いてマルチサイトモデルへの展開を試みたが、反応のモデリングに際して反応スキームと反応パラメータを実験的に統合することに課題が残った^[85]。

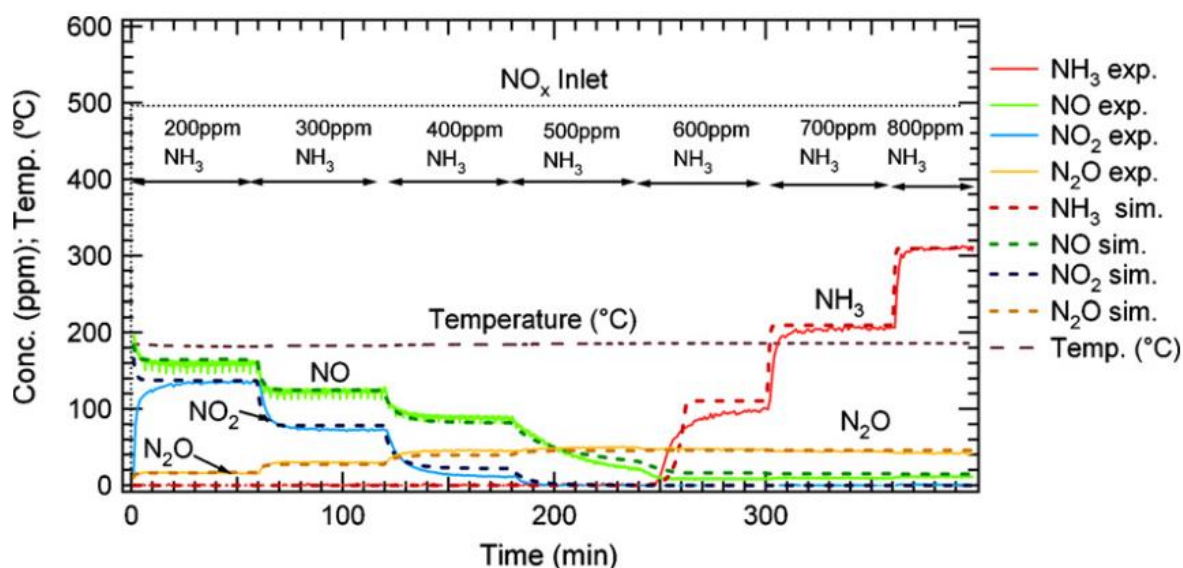


Fig. 1.7 Measured and calculated concentrations during NH_3 SCR experiment at 175°C , when varying the NH_3 concentration (200, 300, 400, 500, 600, 700 and 800 ppm NH_3) and using 250 ppm NO, 250 ppm NO_2 , 8% O_2 , 5% H_2O . The temperature shown is measured in the centre of the catalyst. The total flow rate is 3500 ml/min.^[77]

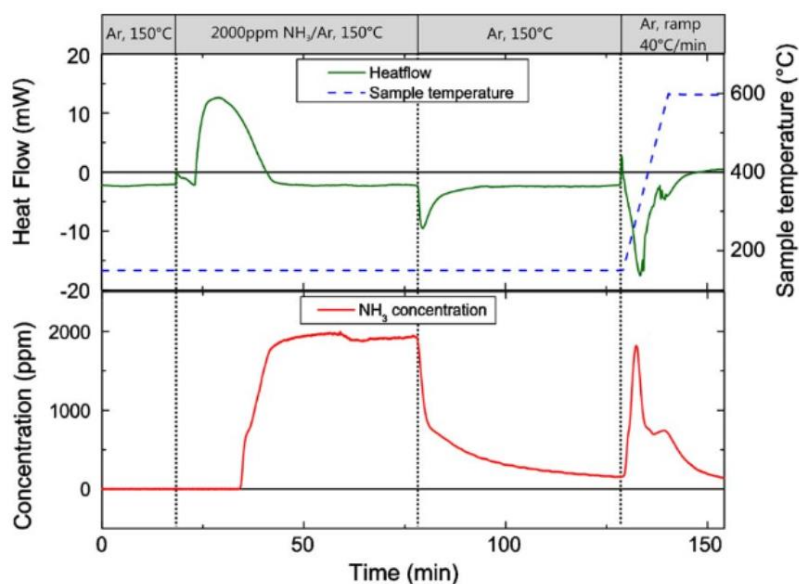


Fig. 1.8 Thermogram and FTIR signal for an NH_3 TPD (temperature programmed desorption) experiment on a Cu-Beta catalyst.^[92]

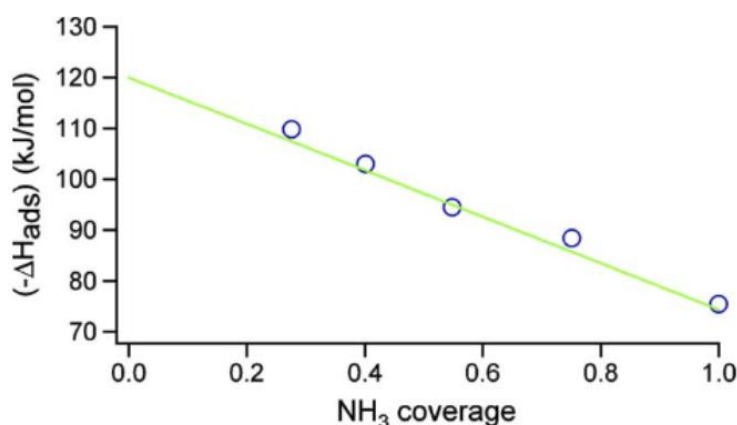


Fig. 1.9 Heat of adsorption ($-\Delta H$) of ammonia versus ammonia coverage. The circles show the measured values. In addition, a corresponding linear fit is shown.^[92]

1.2.2.2 詳細反応モデル

SCR 触媒上で起こる反応を広く考慮し、実使用条件での触媒活性を予測する総括反応モデルに対し、各反応に焦点を当てた詳細な反応モデルも多数報告されている。Sjövall らは、銅ゼオライト触媒の NH_3 と H_2O の吸着特性に着目し、詳細な反応スキームを用いてこれらの競争吸着を表現した^[76]。また O_2 の吸着や乖離、 H_2O との反応による OH ラジカルの生成を考慮することにより、数値解析モデル上で H_2O 共存下における NH_3 の吸着特性や、触媒上での NH_3 酸化反応特性を再現した。Olsson らは、 NO の酸化反応に着目し、 NO_x と O_2 が LH 機構 (Langmuir-Hinshelwood mechanism: 隣接した原子もしくは分子間で反応が生じる機構) により反応すると仮定した反応スキームを構築し、触媒の活性予測をおこなった^[90]。また Olsson らは、競争吸着を触媒の被毒作用へ拡張し硫黄分による触媒活性低下に関するモデリングも実施するなど^[79]、素反応レベルでの反応スキームを考慮した数値解析モデルにより触媒活性の予測精度の向上が試みられている。Sjövall らは、これらの詳細反応モデルを統合し Cu-ZSM-5 について総合的なモデル計算をおこなうことで触媒活性を再現した^[91]。しかし、このような詳細反応モデルにおいては、中間体を含む反応スキームが多数使用されていることや、構築されたスキームが必ずしも実現象に則ったものとは限らないことから、反応パラメータを実験的に直接同定することは非常に困難である。そのため、現状では多数の実験点に対して計算結果をフィッティングさせることで、間接的に反応パラメータを取得するのが一般的な手法となっており、詳細反応に関する数値解析モデルの構築には多大の開発工数を要する。さらにこの方法で取得した反応スキームと反応パラメータの組み合わせは、正しく実現象を

捉えているのか議論の余地があり、その適用範囲が大きく制限される可能性がある。

以上より SCR 触媒の反応研究に関して様々な反応メカニズムが提唱されており、その詳細な反応機構について多くの議論が交わされている。同様に数値解析モデルの構築に関しても多数の反応スキームが用いられている。しかし、反応メカニズム解析から数値解析モデルの構築までをシームレスに実施した報告例は無く、モデル計算の際にパラメータフィッティングの過程を経るため、そのモデルの適用範囲が大きな課題となっている。したがって、反応メカニズム解析から反応スキームと反応パラメータの同定までを一貫しておこない、フィッティングや最適化ツールに頼らない数値解析モデルの構築が望まれる。

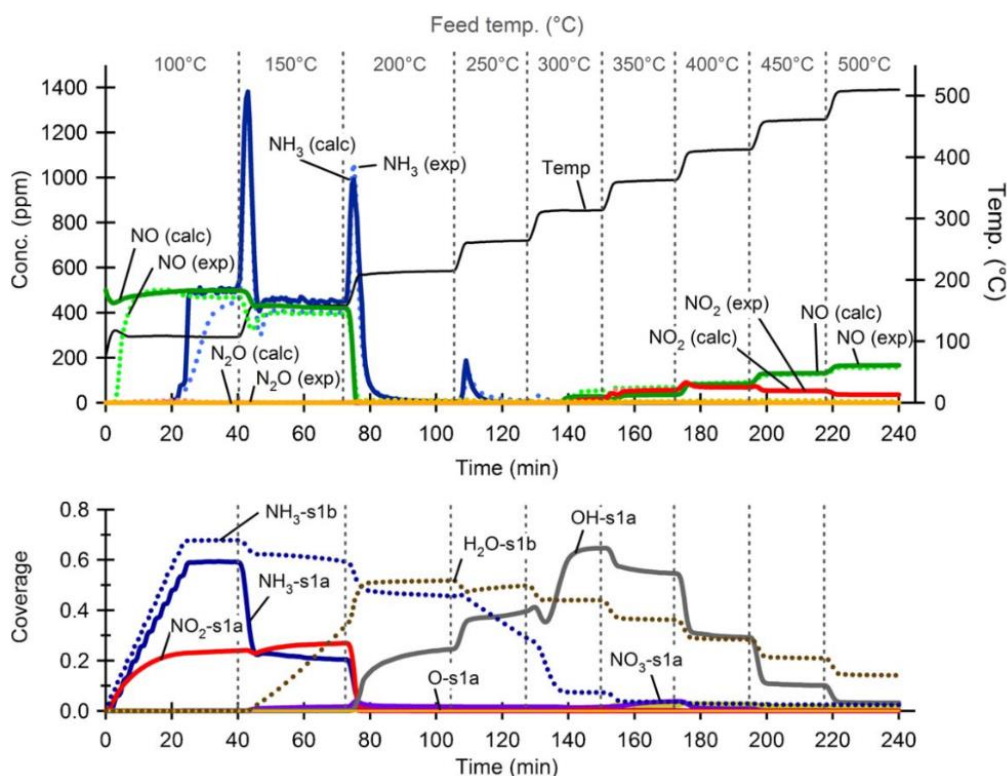


Fig. 1.10 Upper panel: Measured and calculated concentrations during NH₃ SCR experiment in dry feed using Cu-ZSM-5-a. Feed condition: 500 ppm NH₃, 500 ppm NO and 8% O₂. The temperature was raised in steps from 100°C to 500°C. Dotted lines show the measured concentration and solid lines show the calculated concentration. Lower panel: Calculated mean coverage on S1a and S1b.^[91]

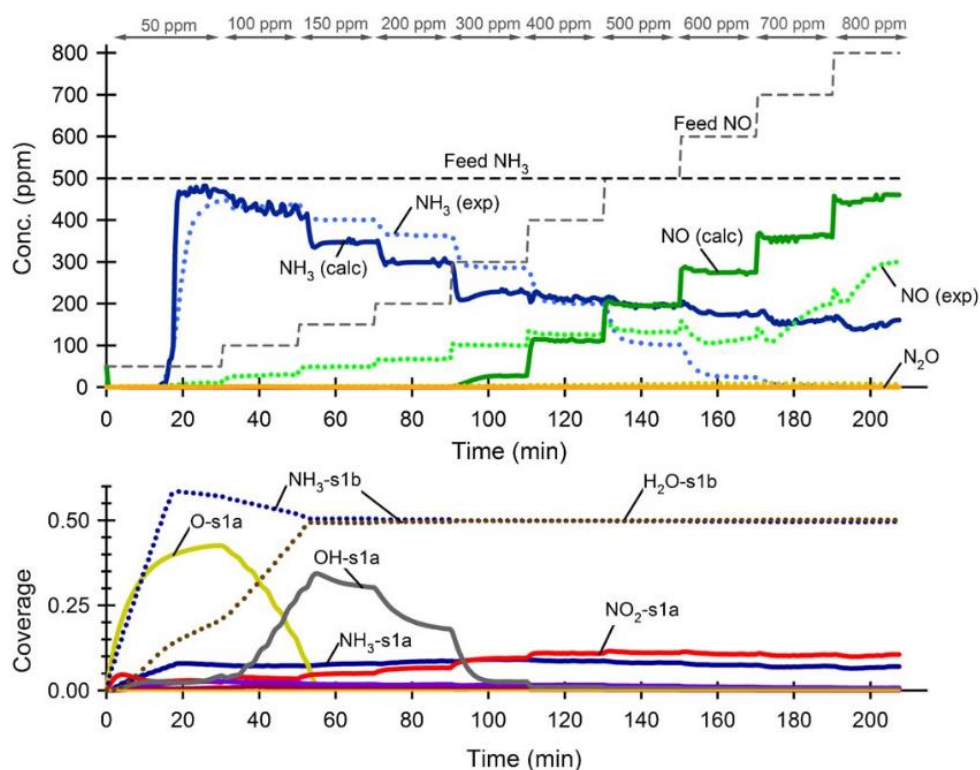


Fig. 1.11 Upper panel: Measured and calculated concentrations during NH₃ SCR experiment increasing the inlet NO concentration in steps in dry feed at 175°C using Cu-ZSM-5-a. Feed condition: 50–800 ppm NO, 500 ppm NH₃ and 8% O₂. Dotted lines show the measured concentration and solid lines show the calculated concentration. Lower panel: Calculated mean coverage on S1a and S1b. [91]

1.3 本研究の目的

前節までに、SCR 触媒の反応解析と数値解析モデルの構築に関する取り組みを概説した。排気後処理システムを用いたさらなるエミッションの低減には、より高効率・高活性な触媒の開発が望まれる。そして加速度的に厳しくなる環境規制に対応すべく、今後は開発工数の削減が必要不可欠となる。先行研究により 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。しかし、現在までに報告されている数値解析モデルは詳細な SCR 反応のメカニズム解析とリンクしておらず、さらにフィッティングや最適化ツールを利用した机上でのパラメータ取得となっている。次のステップとして、触媒開発を研究室レベルから実機スケールへ拡張する際に、合わせこみのない高精度なモデルが実現すれば、大幅な開発工数の削減と新技術の開発に拍車をかけることができる。

このような背景のもと、本研究ではハニカム SCR 触媒を用いた反応メカニズムの解析と、実験的にパラメータ取得が可能な反応で説明可能な反応スキームの同定、そしてこれらを考慮した数値解析モデルの構築を目的とした。

1.4 本論文の構成

本論文は 6 章から構成されており、その概要は以下のとおりである。

第 1 章は、自動車用内燃機関の特徴と環境対応車を巡る社会情勢、エミッション低減技術の動向および課題、排気後処理システムの概要、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、本研究の目的、および本論文の構成を示す。

第 2 章では、本研究に用いた触媒および実験装置について述べる。また、反応パラメータの算出方法および、本研究で構築した数値解析モデルについて説明する。

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、入りガス条件影響等について検討した。また本結果に基づいて NH₃-SCR モデルを構築しモデル計算をおこない実験結果と比較することで本モデルの妥当性について検証した。

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 を対象に実排ガス中の主成分である H₂O と O₂ が触媒性能に与える影響について詳細に調査した。これら成分が 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、より広い範囲で触媒活性の予測が可能な NH₃-SCR モデルの構築をおこなった。

第 5 章では、数値計算モデルに関する先行研究で提唱されてきた SCR 反応の反応スキームに対して、実験的に反応式を取得することで予測式を含まない形で表現することを目的として、ハニカム状 H-SSZ-13 および Cu-SSZ-13 を用いて実験を実施した。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おこない、今後の NH_3 -SCR モデル研究へ展開可能な反応スキームを構築した。

第 6 章で、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 NH_3 -SCR モデルの課題や展望について述べる。

第2章 実験装置および反応解析手法

2.1 緒言

ディーゼル自動車において、排気管内に設置された触媒は様々な成分を含む排出ガスに晒される。図 2.1 にその一例を示す^[95]。排出ガス成分の多くは N_2 と O_2 であるが、燃料燃焼時に生成される H_2O や CO_2 のほか、 NO や NO_2 といった有害物質も含まれる。触媒上ではこれらの成分と還元剤として供給される NH_3 が複雑なメカニズムのもと反応し、排気浄化作用を示す。一方、排出ガス中に含まれる成分の中には、触媒活性を低下させる原因にもなるものもある。例えば、 CO_2 は NO の脱硝反応を阻害することが報告されている^[96]。未燃炭化水素(THC)もまた、触媒上へ吸着することで活性点を被覆し、触媒活性を低下させる一因となっている^[97-99]。実機の排出ガスを用いて反応解析をおこなうと、これらの影響が含まれるため反応の切り分けが困難になる。また、運転条件(気温や空気密度、湿度条件など)により排出ガス組成も変わるといった問題も生じる。そこで本研究では、小型のテストピースを使用した触媒評価システムとディーゼル自動車の排気を模したガス(以下、模擬ガス)を用い、安定したガス条件のもとで触媒の活性評価および反応同定を行い、反応パラメータを取得した。本章では使用した触媒や装置の詳細、数値解析モデルの構築手法について説明する。

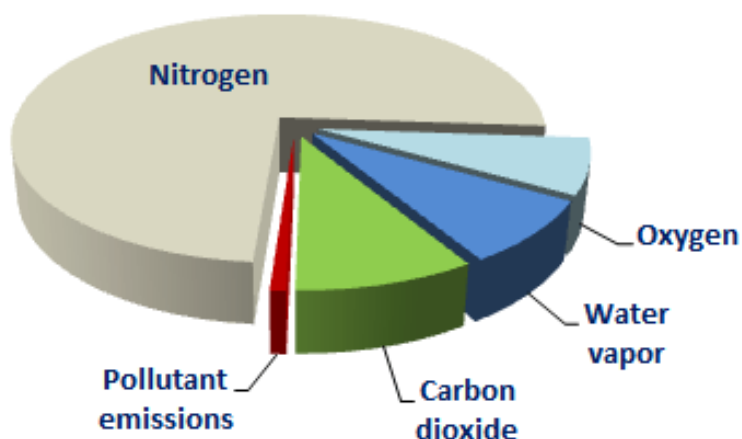


Fig. 2.1 Relative concentration of pollutant emissions in diesel exhaust gas Representative for diesel engines before the introduction of advanced aftertreatment.^[95]

2.2 供試触媒

本研究では、SCR 触媒としてゼオライトを用いた。ゼオライトは、多孔質アルミノケイ酸塩の総称として用いられ、その基本単位は四面体構造をもつ $(\text{SiO}_4)^4-$ と $(\text{AlO}_4)^5-$ である。頂点に位置する酸素原子を隣接する四面体構造と共有し 3 次元的につながることによって結晶を形成する(図 2.2 参照)^[100-102]。ゼオライトは、様々な大きさの細孔(ケージ)やそれらをつなぐトンネルを有し、その構造や組成は多岐にわたる。国際ゼオライト学会(IZA: International Zeolite Association)は、そのトポロジーに従ってゼオライトを構造コードにより分類している。ゼオライト中の基本構造である $(\text{SiO}_4)^4-$ は電氣的に中性であるが、 $(\text{AlO}_4)^5-$ は不足する正電荷をカチオンと結合することで補っている。このゼオライト中のカチオンは結晶細孔内を比較的自由に移動できるため、液相中で可逆的にイオン交換可能となっている。ディーゼル自動車用 NOx 還元触媒としては、カチオンを金属にイオン交換した”金属-ゼオライト触媒”が高い脱硝性能を有するため広く用いられている^[103]。

本研究では Cu-ZSM-5(ZSM-5 のカチオンを水素イオンと銅イオンでイオン交換したもの)、H-SSZ-13(SSZ-13 のカチオンを水素イオンでイオン交換したもの)、Cu-SSZ-13(H-SSZ-13 の水素イオンの一部を銅イオンでイオン交換したもの)、および Cu-AFX(AFX のカチオンを水素イオンと銅イオンでイオン交換したもの)の 4 種類を用いた^[104]。これらの触媒を $\phi 103 \text{ mm} \times 155 \text{ mm}$ のコージュライトハニカム担体に担持し、ここから目的の空間速度(SV: Space velocity)に応じて $\phi 20 \text{ mm} \times 10\text{-}30 \text{ mm}$ 程度のテストピースに切り出して使用した(図 2.3 参照)。使用した触媒の詳細を表 2.1 に示す。ここで、SV は 1 時間当たりに触媒体積に対して何倍相当分のガス量进行处理したかを表す指標であり(2.1)式により求められる。

$$SV = \frac{Q_{\text{flow}}}{V_{\text{cat}}} \quad (2.1)$$

Nomenclatures

SV : Space velocity [1/hr]

Q_{flow} : Flow rate [m^3/hr]

V_{cat} : Catalyst volume [m^3]

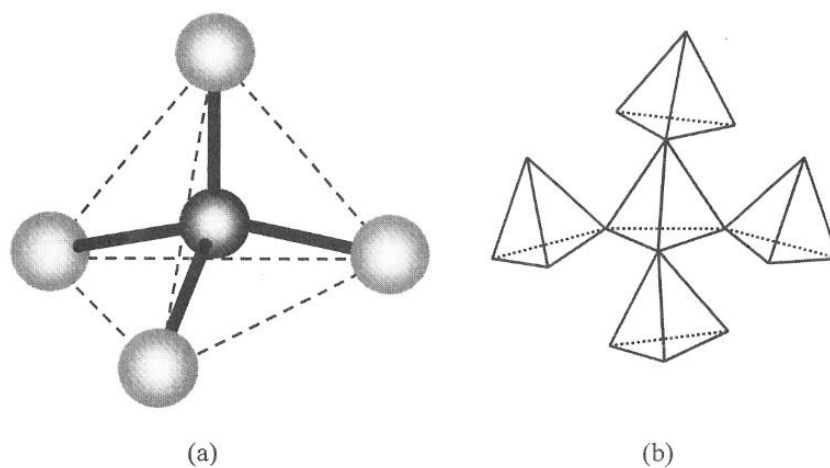


Fig. 2.2 Fundamental unit of zeolite: (a) Si^{4+} or Al^{3+} surrounded by four O^{2-} and (b) bonding structure of (a).^[100]

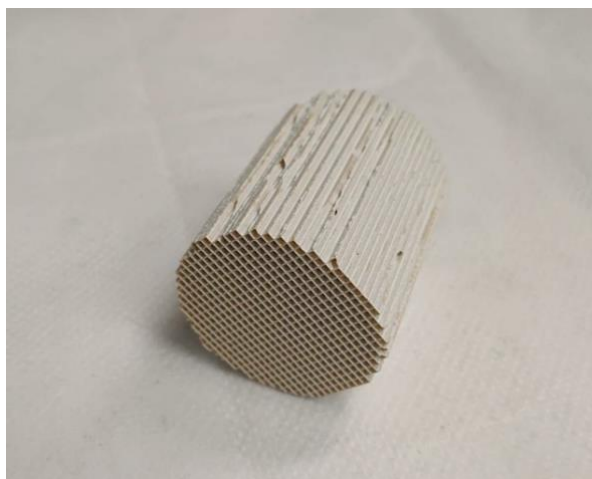


Fig. 2.3 A sample of test piece (Cu-ZSM-5, 400 cpsi, 100 g/L).

Table 2.1 Catalyst specifications.

Catalyst	Cu-ZSM-5	H-SSZ-13	Cu-SSZ-13	Cu-AFX
Pore size	Medium	Small	Small	Small
Cu [wt.%]	2.88	-	3.56	4.1
Cu/Al	0.635	-	0.46	0.32
Si/Al	19.1	12.85	←	5.3
Cell density [cpsi]	400, 600	600	←	←
Coat amount [g/L]	100, 150	100	←	←

2.3 触媒評価システム

触媒の活性を計測するため触媒評価システムを構築し、触媒上での反応同定や活性化エネルギーをはじめとする各種反応パラメータを取得した。実験に応じて、使用したガス種や反応管、レイアウト等に若干の変更を伴うため、本節では現行のシステムについて説明し各章にその詳細を記載する。図 2.4 に触媒評価システムの外観、図 2.5 に装置概略図を示す。ディーゼルエンジンからの排気を模擬するために、実験には NO, NO₂, NH₃, O₂, N₂ を個別にボンベより供給し、H₂O と混合したガスを使用した。H₂O を除く各種ガスはマスフローコントローラ(MFC: Mass flow controller)を用いて流量を制御し、H₂O はプランジャーポンプで流量を制御し、N₂ 流路中に設置した気化器を用いることで水蒸気として供給した。加熱部にはゴールドイメージ炉を使用し、石英管内へ充填したラシヒリングを赤外線ゴールドイメージ炉で加熱することでガスを間接的に加熱した。触媒の側面へガスが流れることを避けるために、触媒周囲にグラスウールを巻いて炉下流に設置した。触媒上流にバイパスラインを設け、実験前に INLET ガス条件を取得、実験中は触媒流通後の濃度を連続的に計測した。一部試験では、本システムと基本構築が同じ小規模な装置による粉末状触媒を対象とした実験もおこなった。

実験前には、前処理として触媒を O₂ 濃度 10%, 500°C 雰囲気下に 5 分間さらし、触媒上へに残留した吸着種をすべて脱離、および反応させ、触媒上へ吸着種が残留していない状態で実験を開始した。



Fig. 2.4 Picture of the experimental apparatus.

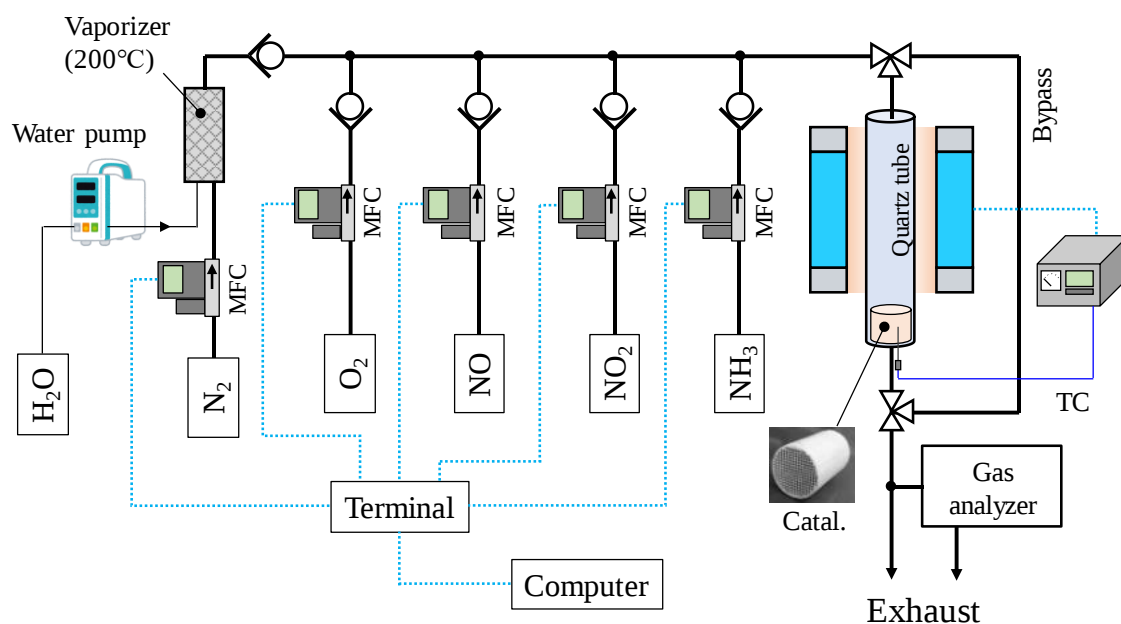


Fig. 2.5 Schematic of the experimental apparatus.

2.3.1 排出ガス成分濃度の計測

NO, NO₂, NH₃, N₂O, および H₂O の濃度計測には自動車用排出ガス測定装置(HORIBA MEXA-4000FT)を使用した。本装置はフーリエ変換赤外分光法(FTIR: Fourier transform infrared spectroscopy)を用いたフーリエ変換赤外分光光度計により 22 種類の成分を計測できる。本装置で計測可能な成分を表 2.2 に示す。濃度分解能はそれぞれ NO: 1 ppm, NO₂, NH₃, N₂O: 0.1 ppm, H₂O: 0.01%である。本システムの流路およびガスセルは、H₂O の凝縮および各種成分の吸着を抑えるために 113°C で維持されている。また O₂ の濃度計測には磁気風式酸素濃度計(SHIMADZU PORTABLE OXYGEN TESTER POT-101)を用いた。

後述する実機実験では、THC 濃度の計測に自動車用排出ガス測定装置(HORIBA MEXA-1600DEGR)を用いた。本装置は水素炎イオン化検出法(FID 法: Flame ion detector)により未燃炭化水素濃度を計測する。この他、非分散赤外線分析法(NDIR 法: Non-Dispersive infrared)による CO・CO₂ 濃度計測、化学発光法(ケミルミ法: Chemical luminescence detector)による NO・NO_x 濃度計測、磁気圧方式(MPD 法: Magnetic pressure detection)による O₂ 濃度計測が可能で、前述した装置との整合性の確認に使用した。

また、THC 中の C₁ から C₇ までの炭化水素を分析するためにガスクロマトグラフ-質量分析装置(SHIMADZU GC-8A)も使用した。カラムの測定初期温度は低沸点 HC 成分の分離に大きな影響を与えるため、メタンの検出が可能となるよう 65°C に設定した。ガスクロマトグラフ

上のピークの同定は、標準ガスの保持時間をもとに決定した。また同定された炭化水素の濃度は、既知濃度のメタンのピーク面積を基に算出した。キャリアガスの供給流量は、HCのピーク幅に影響を与える。特に、炭化数の小さいメタンは低温におけるカラムトラップ効果が小さいため、ピーク幅をできるだけシャープにして、保持時間が近接するC₂炭化水素との分離をおこなう必要がある。そのため本研究ではキャリアガス供給流量を50 mL/minとした。

Table 2.2 Measurable gas of the MEXA4000FT.

CO	CO ₂	NO	NO ₂	N ₂ O
H ₂ O	NH ₃	SO ₂	HCHO	CH ₃ CHO
CH ₃ OH	ACETONE	MTBE	HCOOH	CH ₄
C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	1,3-C ₄ H ₆	iso-C ₄ H ₈
C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	(NO _x)		

2.3.2 触媒流入ガスの加熱

触媒へ供給するガスの加熱には、赤外線ゴールドイメージ炉(アドバンス理工 RHL-P610CP)を使用した。流入ガスの炉内での反応を防ぐため、加熱部には耐熱性が高く不活性である石英管を用いた。石英管内の上下にグラスウールを設置しその閉鎖空間内に石英製ラシヒリングを充填し、このラシヒリングを加熱することで間接的にガスを加熱した。炉下流に触媒を設置し、触媒上流端面、触媒中心、触媒下流端面にそれぞれK型熱電対を挿入して触媒温度を計測した。炉の温度コントロールにはプログラム温度コントローラ(アドバンス理工 TPC-5000)を使用し、触媒中心温度が目的温度となるように制御した。



Fig. 2.6 Gold image furnace and quartz tube.

2.3.3 ガス流量の制御

触媒へ流すガスの流量制御には層流式マスフローコントローラ(ALICAT MCRS-50SLPM-D, MCS-5SLPM-D, MCS-1SLPM-D)を使用した。本装置は, Hagen-Poiseuille の法則に従って体積流量を算出する。また H_2O の供給にはデュアルプランジャーポンプ(FLOM KP-2x-13)を使用した。デュアルプランジャーポンプは送液シリンジを2つ有するため、脈動が小さく流量安定性が高い特徴を持つ。本装置では蒸留水を使用し、気化器によって蒸発させて水蒸気として触媒評価システムへ供給した。気化器は円筒形で、内部に充填されたステンレス製ラシヒリングをリボンヒータにより加熱し、そこへ H_2O を滴下することで蒸発させる。これを N_2 供給ライン内へ設置し、 N_2 をキャリアガスとして利用した。気化器に巻き付けたリボンヒータは電子温度調節器(OMRON E5CN-RT)へ接続し、 H_2O 流量を変更した際に瞬時に水蒸気濃度が追従する温度となる 270°C に設定した。

SV はすべて標準状態換算(0°C , 1 atm)で計算し、 H_2O は液体と気体で体積が異なるため、(2.3)式に示す状態方程式により液体体積から気体体積へ置き換えた。

$$V = \frac{nRT}{P} \quad (2.2)$$

Nomenclatures

P : Pressure [Pa]

V : Volume [m^3]

n : The number of moles [mol]

R : Gas constant [$\text{J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$]

T : Temperature [K]

(2.2)式に $n = 1.0$, $R = 8.314$, $T = 273$, $P = 101325$ を代入し, H_2O 1 g あたりの体積とするために H_2O の分子量 18.0 で割ると, 体積 $V = 1.244 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ を得る. H_2O 密度を $1.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{g}$ とすると, H_2O 1 g が液体から気体となるときの 1244 倍となり, 供給した液体流量の 1244 倍を H_2O ガス流量として計算した.

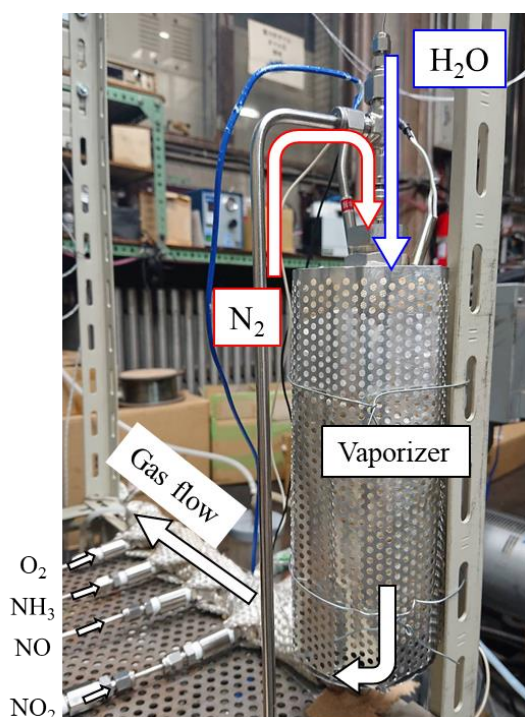


Fig. 2.7 Vaporizer for H_2O dosing.

2.4 実排ガス試験装置

本研究ではディーゼルエンジンの排出ガスを触媒評価システムへ導入し、実排ガス中に含まれる成分が触媒に与える影響についても検討をおこなった。本装置では、排気管の一部を触媒評価システムへ接続しているため、SCR 触媒の温度を実機の排出ガス温度と独立して調整することが可能である。 H_2O の凝縮や各種成分の吸着を避けるために排気管流路を保温し、 200°C 以上に保った。触媒評価システム内へのスート混入を防ぐため、排気管分岐点の上流に DPF を設置し、可能な限りスートを取り除いた。

供試機関として、コモンレールシステムを有する水冷・横型・単気筒の 4 サイクル直噴式ディーゼルエンジンを使用した。その外観とシステム図を図 2.8 および図 2.9、主要諸元と運転条件を表 2.3 に示す。暖機運転後の条件を想定し、冷却水温度 80°C 、機関回転速度 1600 rpm の条件で運転した。 NO_2 の排出量を極力抑え、Standard-SCR 反応が支配的となるように条件燃料噴射タイミングを適宜変更し、表 2.4 に示す排出ガス組成を得た。なお NH_3 は NH_3/NO_x 比 = 1.05 となるように供給した。使用した燃料は JIS2 号軽油である。



Fig. 2.8 Diesel engine using for the experiments.

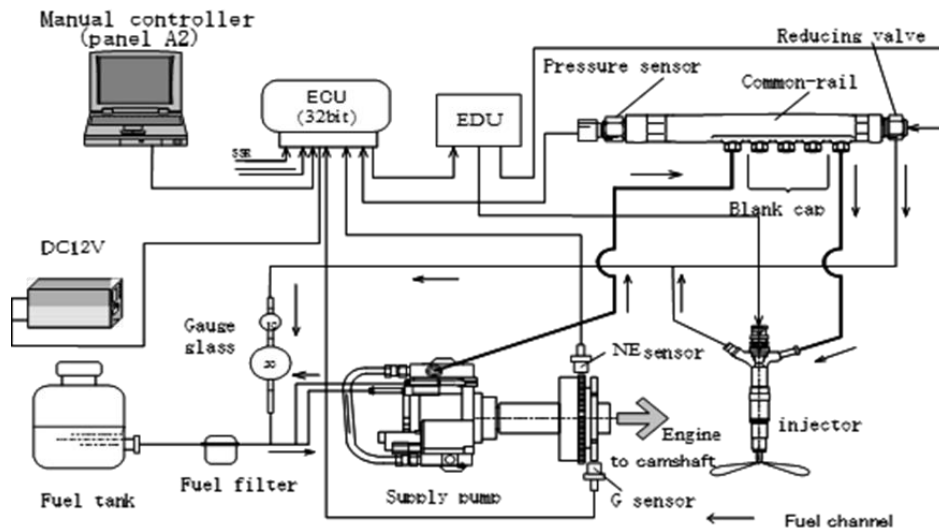


Fig. 2.9 Common rail injector system.

Table 2.3 Engine specification and operating condition.

YANMAR, NFD13	
Engine type	DI, single cylinder, 4-stroke
Bore [mm]× Stroke [mm]	92 × 96
Displacement [cm ³]	638
Compression ratio	17.7
Injection pressure [MPa]	65
BMEP [MPa]	0.5

Table 2.4 Exhaust gas composition.

NO	O ₂	NH ₃	H ₂ O	NO ₂	THC	N ₂
[ppm]	[%]	[ppm]	[%]	[ppm]	[ppm]	[%]
370	10.0	390	8.3	10	150	Balance

2.5 反応パラメータの算出

本節では、本研究で構築した数値解析モデルへ導入する反応パラメータの算出方法について説明する。取得する反応パラメータは活性化エネルギー、頻度因子、および反応次数の 3 つである。はじめに目的とする反応での反応種の触媒上流および下流の濃度を実験により取得し、その変化量を (2.3) 式により求める。ここでは仮に目的の反応を Standard SCR、反応種を NOx とした場合で説明する。

$$\Delta \text{NOx} = \text{NOx}_{\text{in}} - \text{NOx}_{\text{out}} \quad (2.3)$$

Nomenclatures

ΔNOx : Amount of reacting NOx [ppm]

NOx_{in} : Inlet NOx [ppm]

NOx_{out} : Outlet NOx [ppm]

次に触媒へ流れるモル流速を(2.4)式に示す状態方程式より算出する。なお体積流量は 25°C 換算としている。

$$n = \frac{PV}{RT} \quad (2.4)$$

Nomenclatures

n : Mole flux [mol/sec]

V : Volumetric flow rate [$\text{m}^3 \cdot \text{sec}$]

触媒コート量とテストピースのサイズからテストピースあたりの触媒量を算出し、触媒単位量あたりの反応速度を(2.5)式により求める。

$$r = \frac{n \times \Delta \text{NOx} \times 10^{-6}}{\text{Cat}_{\text{TP}}} \quad (2.5)$$

Nomenclatures

Cat_{TP} : Catalyst amount per test piece [g]

r : Reaction rate [mol/(sec·g)]

反応物の濃度が一定の条件では反応速度に関して(2.6)式の関係が成り立つため、複数温度において反応速度 r を取得し、反応速度の自然対数($\ln(r)$)と実験温度の逆数($1/T$)の関係からアレ

ニウスプロットを描くことで、(2.7)式の傾きから活性化エネルギー、切片から頻度因子を算出できる。ただし頻度因子 A 中に各反応式固有の濃度項が含まれることに注意する。

$$r = A \cdot \exp \frac{-E}{RT} \quad (2.6)$$

$$\ln(r) = -\frac{E}{RT} + \ln A \quad (2.7)$$

Nomenclatures

A : Pre-exponential factor

E : Activation energy [kJ/mol]

化学種の吸着脱離反応は、脱離の活性化エネルギーについては上記の手法より求めることができない。Wilken らは、マイクロカロリメータを用いて吸着熱を計測し、脱離の活性化エネルギーを算出する手法を報告しているが^[94]、本研究ではより簡易的な昇温脱離法(TPD: Temperature programmed desorption)により、TPD 試験時の昇温速度と脱離ピーク温度の関係から NH_3 の脱離活性化エネルギーを求めた。以下に、その方法について記す。

一般に温度が低いほど触媒上への NH_3 吸着量は多くなり、触媒温度が上昇すると吸着していた NH_3 が触媒から脱離する。この特性を利用してあらかじめ触媒上へ NH_3 を吸着させ、触媒温度を一定速度で昇温させることで、脱離した NH_3 を解析する手法を NH_3 -TPD と呼ぶ。触媒上からの NH_3 脱離特性において、脱離ピーク温度は触媒の昇温速度と相関があり、(2.8)式で表すことができる^[105-108]。

$$\ln \left(\frac{T_M}{\beta} \right) = \frac{E_{\text{des}}}{RT_M} + \ln \left(\frac{E_{\text{des}}}{AR} \right) \quad (2.8)$$

Nomenclatures

T_M : Desorption peak temperature [K]

β : Heating rate [K/min]

E_{des} : Activation energy of desorption [kJ/mol]

したがって複数の昇温速度のもと NH_3 -TPD 試験を実施しその際のピーク温度をプロットすることで、(2.7)式と同様にその傾きから脱離の活性化エネルギーを算出できる。本研究では複数の NH_3 脱離ピークが確認されたため、(2.9)式のガウス関数によりピーク分離を実施した。

各ピークに対してピーク温度 x_0 , ピーク高さ H , および半値幅 w の3つを変数とし, 最小二乗法により各パラメータの最適解を求め, それぞれ得られた各ピーク温度により脱離の活性化エネルギーを算出した.

$$f(x) = H \cdot \exp \left[-4 \ln 2 \cdot \frac{(x - x_0)^2}{w^2} \right] \quad (2.9)$$

次に反応次数の算出方法について説明する. 一般に化学反応の反応速度式は(2.10)式で表される.

$$r = k [X_A]^\alpha [X_B]^\beta [X_C]^\gamma \dots \quad (2.10)$$

Nomenclatures

k : Reaction rate constant

$[X_n]$: Concentration of species n [mol/m³]

α, β, γ : Order of reaction

反応次数を求めたい化学種を例えば A とすると, それ以外の化学種の濃度($[X_B]$, $[X_C]$...)を一定とすることで(2.11)式へ置き換えられる. 複数の濃度($[X_A]$)で反応速度を取得し(2.11)式の両辺の対数を取ることで, 反応速度の自然対数($\ln(r)$)と目的の化学種濃度の自然対数($\ln[X_A]$)の関係から, (2.12)式よりその傾きが反応次数として求まる.

$$r = k' [X_A]^\alpha \quad (2.11)$$

$$\ln(r) = \alpha \cdot \ln[X_A] + \ln(k') \quad (2.12)$$

2.6 数値解析モデル概要

ハニカム SCR 触媒を用いて反応スキームや反応パラメータを同定し、これらを考慮した数値解析モデルを構築することで触媒の活性予測を試みた。数値解析モデルの構築は Fortran90 でおこない、コンパイラにはインテル Parallel Studio XE 2018 Composer Edition for Fortran Windows を使用した。

本数値解析モデルは、ハニカム SCR 触媒の全チャンネルで同様の温度場、流れ場、反応場であると仮定し、1 つの代表チャンネルで計算をおこなう。代表チャンネルは、気相は触媒長さ方向の 1 次元、触媒層は半径方向および長さ方向の 2 次元モデルとして離散化される。各セル(CV: Control volume)は完全混合槽として扱い、セル内に流入する化学種成分は瞬時に均一に混合される。したがって、代表チャンネルは図 2.10 に示すように、これらが連続した完全混合槽列モデルとして表現される。各セルは図 2.11 に示すフローチャートに従い計算される。なお t はモデル計算上での時間、 N は終了時間を示す。数値解析モデルには大きく分けて以下に示す 4 つの計算ステップがある。

- A) 質量保存則 (law of conservation of mass)
- B) エネルギー保存則 (Law of conservation of energy)
- C) 運動量保存則 (Law of conservation of momentum)
- D) 反応速度論 (Chemical kinetics)

これらをまとめて 1 サイクルとし、指定した時間まで繰り返し計算することで、過渡的な触媒反応を計算することができる。本節ではフローチャートの順に従って各計算ステップの詳細を述べる。

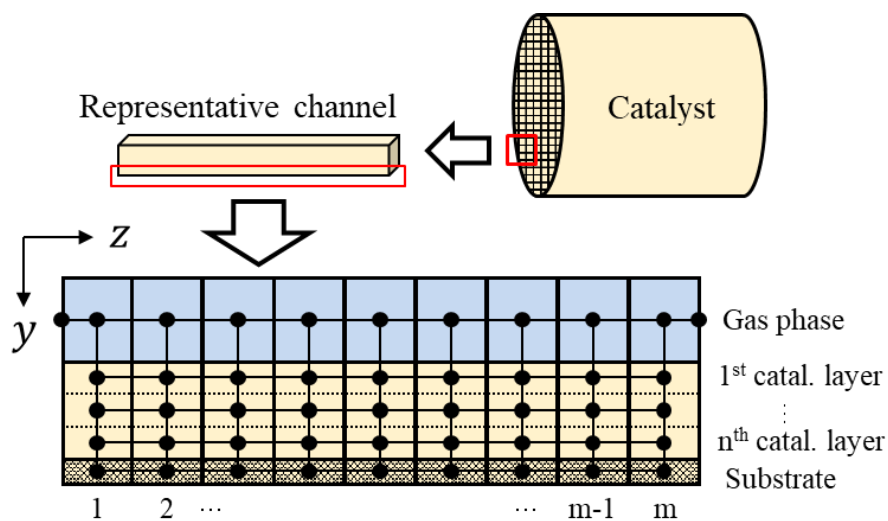
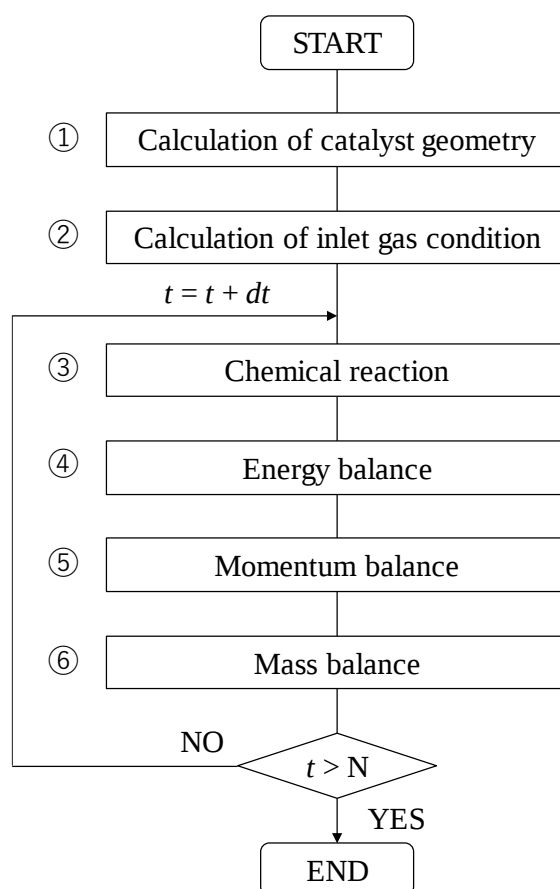


Fig. 2.10 Schematic of a representative channel.

Fig. 2.11 Flowchart of the NH_3 -SCR model.

2.6.1 触媒諸元の決定 (Calculation of catalyst geometry)

触媒サイズやセル密度, 触媒コート量等のインプットパラメータから, ハニカム SCR 触媒の代表チャネルおよび離散化時の各セルの諸元を求める. 各パラメータを図 2.12 に示し, それぞれ以下の(2.13-2.19)式より算出した. このとき, 触媒はムラなく均一にコートされていると仮定している.

$$dz = \frac{l_{cat}}{m} \quad (2.13)$$

$$dy = \frac{TOA - OA}{2n} \quad (2.14)$$

$$dys = \frac{wall\ thickness}{2} \quad (2.15)$$

$$OA = \sqrt{TOA^2 - \frac{coat}{\rho_{cat}} \cdot width^2} \quad (2.16)$$

$$TOA = width - 2dys \quad (2.17)$$

$$width = \frac{0.0254^2}{cpsi} \quad (2.18)$$

$$f_{area} = \pi \cdot \left(\frac{d_{cat}}{2}\right)^2 \cdot \frac{OA^2}{width^2} \quad (2.19)$$

Nomenclatures

dz : Control volume length along flow direction [m]

dy : Thickness of catalyst layer [m]

dys : Substrate thickness [m]

OA : Flow channel width after catalyst coating [m]

TOA : Flow channel width before catalyst coating [m]

$width$: Channel width [m]

f_{area} : Passage cross-sectional area [m²]

l_{cat} : Catalyst length [m]

d_{cat} : Catalyst diameter [m]

$cpsi$: Cell density [cpsi]

m : The number of control volume along flow direction

n : The number of catalyst layer

※ 1 inch = 0.0254 m

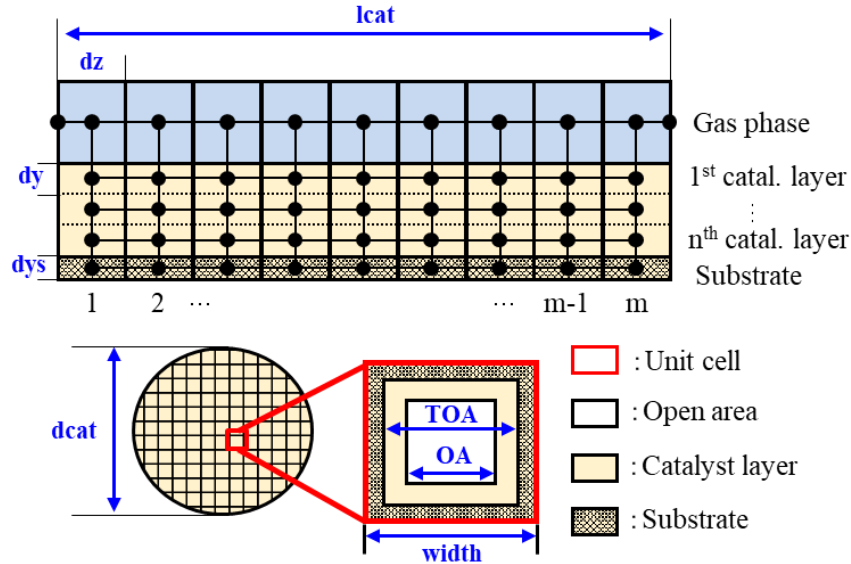


Fig. 2.12 Catalytic geometric parameter.

2.6.2 流入ガス条件および初期条件の決定 (Calculation of inlet gas condition)

流入ガス条件として各タイムステップのガス流量，ガス温度，NO 濃度，NO₂ 濃度，O₂ 濃度，NH₃ 濃度を指定する．各ガス濃度は，状態方程式に従って割合からモル濃度へ換算される．混合ガスの密度は空気密度と同等であると仮定し，(2.20)式で示される近似式により表した^[109]．初期ステップ($t = 0$)の各セルのガス濃度は流入ガス条件と一致させ，気相ガス流速はガス流量を触媒流路断面積で除した値とした．

$$\rho_{\text{gas}} = \frac{0.0012932}{1 + 0.00367(T - 273.15)} \cdot \frac{P}{101325} \quad (2.20)$$

Nomenclatures

ρ_{gas} : Gas density [kg/m³]

2.6.3 化学反応 (Chemical reaction)

各反応の反応速度は(2.21)式, 反応速度定数は(2.22)式のアレニウスの式で表した. また, 化学種の吸着脱離に関する反応には Temkin-type isotherm((1.21)式) を採用し, 脱離の反応速度定数は(2.23)式として表現した. 脱離の活性化エネルギーは化学種の被覆率に応じて変化するため, ゼオライト上に吸着した NH_3 のような広い脱離曲線を表すことが可能となる. 各化学種の反応速度は上記の反応速度を用いて(2.24)式となる. 考慮した化学反応はゼオライトの種類によって異なるため, 各章で詳細を説明する. 反応速度の連立微分方程式を解くための ODE ソルバ(Ordinary differential equation solver)として, アメリカ合衆国のサンディア国立研究所が公開しているオープンライブラリ中の VODE(Variable-coefficient ordinary differential equation solver)^[110]を一部改変して使用した.

$$r_i = k_{f,i} \prod_{j=1}^K [X_j]^{v_{f,i,j}} - k_{b,i} \prod_{j=1}^K [X_j]^{v_{b,i,j}} \quad (2.21)$$

$$k_{f,i} = A_{f,i} \exp\left(-\frac{E_{f,i}}{RT}\right), \quad k_{b,i} = A_{b,i} \exp\left(-\frac{E_{b,i}}{RT}\right) \quad (2.22)$$

$$k_{\text{des}} = A \cdot \exp\left(\frac{E_{\text{des}} \cdot (1 - \alpha\theta)}{RT}\right) \quad (2.23)$$

$$\frac{d[X_j]}{dt} = \sum_{i=1}^K n_{j,i} r_i \quad (2.24)$$

Nomenclatures

r_i : Reaction rate for reaction i

k_i : Rate constant for reaction i

$v_{j,i}$: Order of reaction for species j in reaction i

K : Total number of species at reaction i

A_i : Pre-exponential factor for reaction i

E_i : Activation energy for reaction i

$n_{j,i}$: Stoichiometric coefficient of species j in reaction i

Subscripts

i : Index of chemical reaction

j : Chemical species

f : Forward reaction

b : Backward reaction

des: Desorption

2.6.4 エネルギー保存 (Energy balance)

触媒内のエネルギー保存の概略を図 2.13 に、その基礎方程式を(2.25)-(2.28)式に示す。(2.25)式は気相の熱輸送を表している。ハニカム SCR 触媒の流れ方向への対流と、触媒コート層への熱伝達により流入ガスの熱エネルギーは触媒下流へと伝わる。(2.26)式は触媒コート層表面、(2.27)式は触媒コート層内、(2.28)式は触媒基質の熱エネルギー収支を表している。気相からの熱伝達により得た熱エネルギーは、隣接する触媒セルへ熱伝導により拡散し、触媒コート層内全体へと広がる。触媒コート層最下層セルの熱エネルギーは触媒基質へと伝わるが、この熱伝導の熱伝導率には触媒および基質の調和平均の値を用いた。隣接チャンネルの基質温度は代表チャンネルの基質温度と同等であると仮定し、代表チャンネルの基質境界は断熱条件とし、流入ガス温度は実測のガス温度で与えた((2.29), (2.30)式)。なお SCR 触媒上での化学反応による反応熱は無視できるほど小さく、本数値解析モデルでは考慮していない。これらの偏微分方程式を風上差分法で離散化し、陰解法により得られた離散方程式を三重対角行列アルゴリズム (Tri-diagonal matrix algorithm: TDMA)を用いて解いた。

$$\text{Gas phase: } \frac{\partial(\rho_{\text{gas}} C p_{\text{gas}} T_{\text{gas}})}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_{\text{gas}} u C p_{\text{gas}} T_{\text{gas}})}{\partial z} = \alpha S v_{\text{gas}} (T_{\text{cat}} - T_{\text{gas}}) \quad (2.25)$$

$$\text{Cat. layer (surface): } \frac{\partial(\rho_{\text{cat}} C p_{\text{cat}} T_{\text{cat}})}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_{\text{cat}} \frac{\partial T_{\text{cat}}}{\partial z} \right) - \alpha S v_{\text{cat}} (T_{\text{cat}} - T_{\text{gas}}) \quad (2.26)$$

$$\text{Cat. layer (inside): } \frac{\partial(\rho_{\text{cat}} C p_{\text{cat}} T_{\text{cat}})}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_{\text{cat}} \frac{\partial T_{\text{cat}}}{\partial z} \right) \quad (2.27)$$

$$\text{Substrate: } \frac{\partial(\rho_{\text{sub}} C p_{\text{sub}} T_{\text{sub}})}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_{\text{sub}} \frac{\partial T_{\text{sub}}}{\partial z} \right) \quad (2.28)$$

Boundary condition

$$z = 1: T = T_{\text{in}} \quad (2.29)$$

$$Q_{\text{sub, bdy}} = 0 \quad (2.30)$$

Nomenclatures

ρ : Density [kg/m³]

C_p : Specific heat capacity [J/(kg·K)]

u : Gas velocity [m/s]

S_v : Specific surface area [m²/g]

λ : Thermal conductivity [W/(m·K)]

α : Heat transfer coefficient [W/(m²·K)]

Q : Heat flux [W/m²]

Subscripts

gas : Gas phase

cat : Catalyst

sub : Substrate

in : Inlet

bdy : Boundary

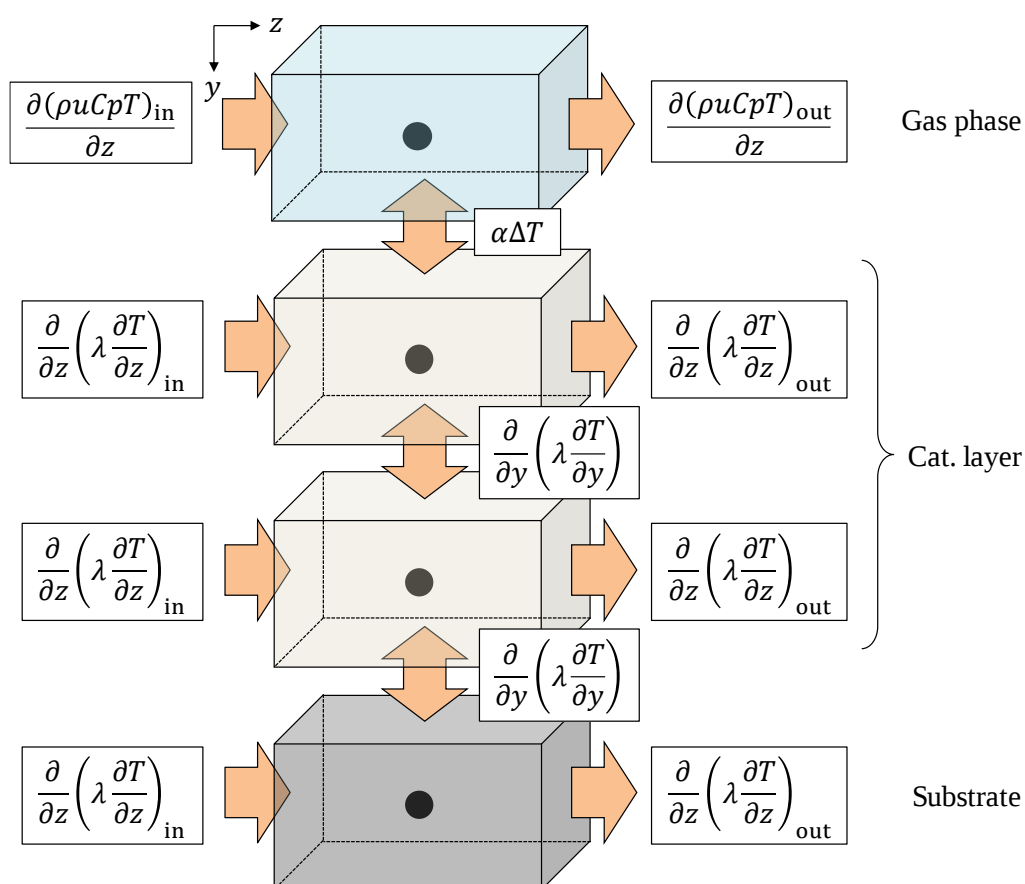


Fig. 2.13 Conceptual diagram of energy balance.

2.6.5 運動量保存 (Momentum balance)

非定常一次元流れとし、圧力結合方程式の半陰解法(Semi-implicit method for pressure-linked equations: SIMPLE 法)により運動量保存則を解いた。SIMPLE 法は運動方程式((2.31)式)および連続の式((2.32)式)から圧力分布ならびに流速分布を求める解法である。エネルギーや質量を求める際には、各パラメータを図 2.12 に示すコロケート格子に格納して離散化するが、SIMPLE 法では圧力成分をコロケート格子、速度成分をコロケート格子の界面に位置するスタガード格子に格納する(図 2.14)。以下に SIMPLE 法の概要を示す。

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u^2)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \mu \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial P}{\partial z} \quad (2.31)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u)}{\partial z} = 0 \quad (2.32)$$

Nomenclatures

μ : Dynamic viscosity [Pa·s]

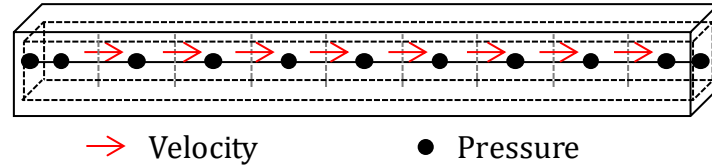


Fig. 2.14 Grid allocation for the SIMPLE's law.

はじめに真の圧力場 P のもとで運動方程式を離散化する。(2.33)式に示すように真の圧力場を、推測した圧力場($*$)とその補正值($'$)によって表す(真の値 = 推測値 $*$ + 補正值 $'$)ことで、「推測した圧力場」における運動方程式の離散方程式と「真の圧力場」における運動方程式の離散方程式の差から、(2.34)式に示す速度補正值 u' の離散方程式を得る。なお添字は対象とした格子点(P)に対する位置関係を示している。

$$P = P^* + P' \quad (2.33)$$

$$a_e u_e^* = \sum a_{nb} u_{nb}^* + b + (P_P^* - P_E^*) \quad (2.34)$$

$$a_e u_e' = \sum a_{nb} u_{nb}' + b + (P_P' - P_E') \quad (2.35)$$

Nomenclatures

a : Merged coefficient for velocity u

Subscripts

nb : Neighbor

E (e) : East

P : Target position

補正值はいずれゼロに収束するので(2.35)式の右辺第一項を切り落とし、(2.36)式を代入し(2.37)式の数値補正式が得られる(この操作は収束性に影響を与えるが、結果には影響しない)。これは真の速度 u_e を得るために、圧力補正に対して推測した速度をどのように補正するかを示しており、これを速度補正式と呼ぶ。連続の式を離散化し、得られた離散方程式に速度補正式から得られた速度 u を代入し(2.38)式を得る。このとき、大括弧に括られた右辺第三項は「推測した圧力場」から得られた「推測した速度場」における連続の式の離散方程式となる。この項がゼロとなれば推測した速度場における連続の式が満足することと同義となるため、(2.38)式の右辺第三項が許容誤差に収まるまで繰り返し計算をおこない、収束解を得る。

$$u = u^* + u' \quad (2.36)$$

$$u_e = u_e^* + d_e(P'_P - P'_E) \quad \text{ただし } d_e = 1/a_e \quad (2.37)$$

$$(\rho d_e + \rho d_w)P'_P = \rho d_e P'_E + \rho d_w P'_W + (\rho_P^0 - \rho_P) \frac{\Delta z}{\Delta t} + [(\rho u^*)_w - (\rho u^*)_e] \quad (2.38)$$

Subscripts

0 : Value at previous timestep

W (w) : West

・ SIMPLE 法のアルゴリズム

1. 圧力場を推測し、その仮定のもとで(2.34)式を解く。
2. (2.38)式を解き、圧力補正值を求める。
3. ステップ 2 で求めた圧力補正值を(2.33)式へ代入し、真の圧力場を求める。
4. ステップ 2 で求めた速度補正值とステップ 3 で求めた真の圧力場を(2.37)式へ代入し、真の速度場を求める。
5. (2.38)式により収束判定し、収束していない場合はステップ 3 で求めた真の圧力場を推測した圧力場としてステップ 1 に戻り収束解が得られるまで繰り返し計算をおこなう。

2.6.6 質量保存 (Mass balance)

触媒内の質量保存の概略を図 2.15 に、基礎方程式を(2.39)-(2.41)式に示す(図 2.15 中の $\dot{S}$ は化学反応を表す)。(2.39)式は気相での物質移動を表しており、化学種はハニカム SCR 触媒の対流と触媒コート層への物質移動により移動する。気-固相間の物質移動は(2.42)式に示した物質移動係数 h_i [111]により表し、物質移動係数中の気相拡散係数 D は Slattery-Bird の式((2.46)式)[112]より算出した。(2.40)および(2.41)式は触媒コート層内での物質移動を示しており、気相との物質移動と触媒コート層内での拡散による化学種の移動に加えて、化学反応による化学種の変化も考慮している。また触媒コート層内拡散は水銀圧入法による細孔径測定の結果(図 2.16)から Knudsen 拡散により表した((2.43)式)。境界条件として、流入ガス条件は実測のガス濃度で与え、化学種は基質には移動しないと仮定した((2.48), (2.49)式)。これらの偏微分方程式をエネルギー保存と同様に風上差分法により離散化し、陰解法で得た離散方程式を TDMA により解いた。

$$\text{Gas phase : } \frac{\partial [X_i]_{\text{gas}}}{\partial t} + \frac{\partial u[X_i]_{\text{gas}}}{\partial z} = h_i S v_{\text{gas}} [X_i]_{\text{cat}} - [X_i]_{\text{gas}} \quad (2.39)$$

$$\begin{aligned} \text{Cat. layer (surface) : } \epsilon_{\text{cat}} \frac{\partial [X_i]_{\text{cat}}}{\partial t} = & \frac{\partial}{\partial y} \left(D_c \frac{\partial [X_i]}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_c \frac{\partial [X_i]_{\text{cat}}}{\partial z} \right) \\ & - h_i S v_{\text{cat}} [X_i]_{\text{cat}} - [X_i]_{\text{gas}} + S_{\text{react}} \end{aligned} \quad (2.40)$$

$$\text{Cat. layer (inside) : } \epsilon_{\text{cat}} \frac{\partial [X_i]_{\text{cat}}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left(D_c \frac{\partial [X_i]_{\text{cat}}}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_c \frac{\partial [X_i]_{\text{cat}}}{\partial z} \right) + S_{\text{react}} \quad (2.41)$$

$$h_i = \frac{Sh \cdot D}{dp} \quad (2.42)$$

$$D_c = \frac{d}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_W}} \quad (2.43)$$

$$Sh = 0.705 \quad Re \frac{dp}{dz}^{0.43} Sc^{0.56} \quad (2.44)$$

$$Re = \frac{\rho_{\text{gas}} u L}{\mu} \quad (2.45)$$

$$Sc = \frac{u}{D} \quad (2.46)$$

$$\frac{PD}{(36.4 \times P_C)^{\frac{1}{3}}(132.0 \times T_C)^{\frac{5}{12}} \frac{1}{28.97} + \frac{1}{M_W}}^{\frac{1}{2}} = 2.745 \times 10^{-8} \left[\frac{T}{(132.0 \times T_C)} \right]^{1.823} \quad (2.47)$$

Boundary condition

$$z = 1 : [X_i] = [X_i]_{\text{in}} \quad (2.48)$$

$$m_{\text{cat, bdy}} = 0 \quad (2.49)$$

Nomenclatures

h_i : Mass transfer coefficient for species i [m/sec]

D_c : Diffusion coefficient in catalyst layer [m²/sec]

dp : Hydraulic diameter [m] (=OA)

Sh : Sherwood number [-]

Sc : Schmidt number [-]

Re : Reynolds number [-] ($Re < 10^3$)

L : Characteristic linear dimension [m]

D : Diffusion coefficient of gas [m²/sec]

M_W : Molar weight [g/mol]

S : Generation term [mol/(m³·sec)]

ε : Catalyst porosity [-]

m : Mass flux [mol/m²]

Subscripts

c : Critical point

react : Chemical reaction

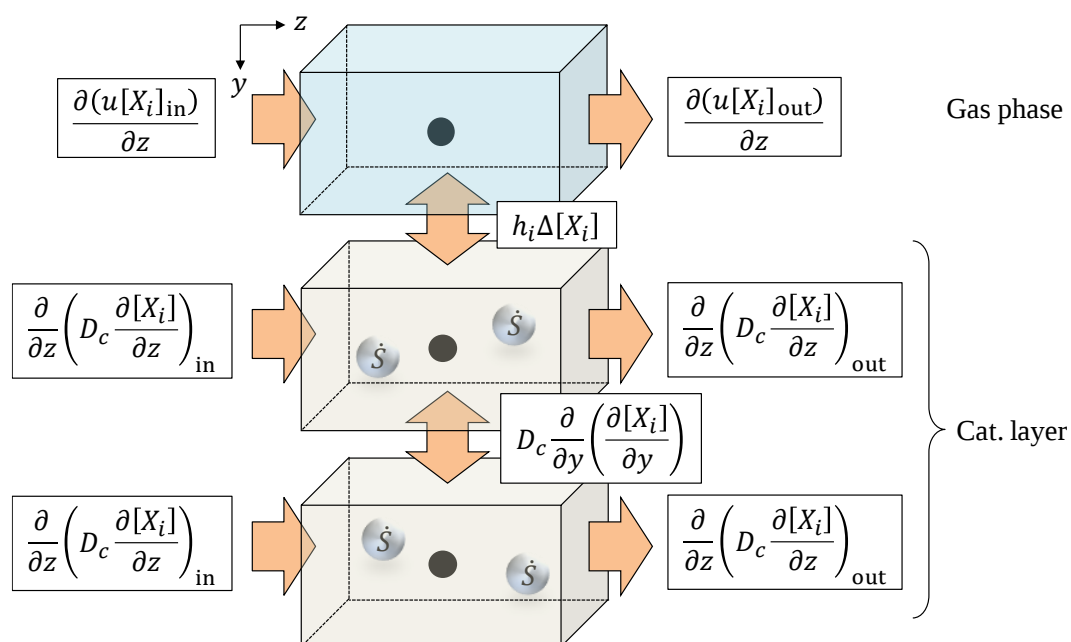


Fig. 2.15 Conceptual diagram of mass balance.

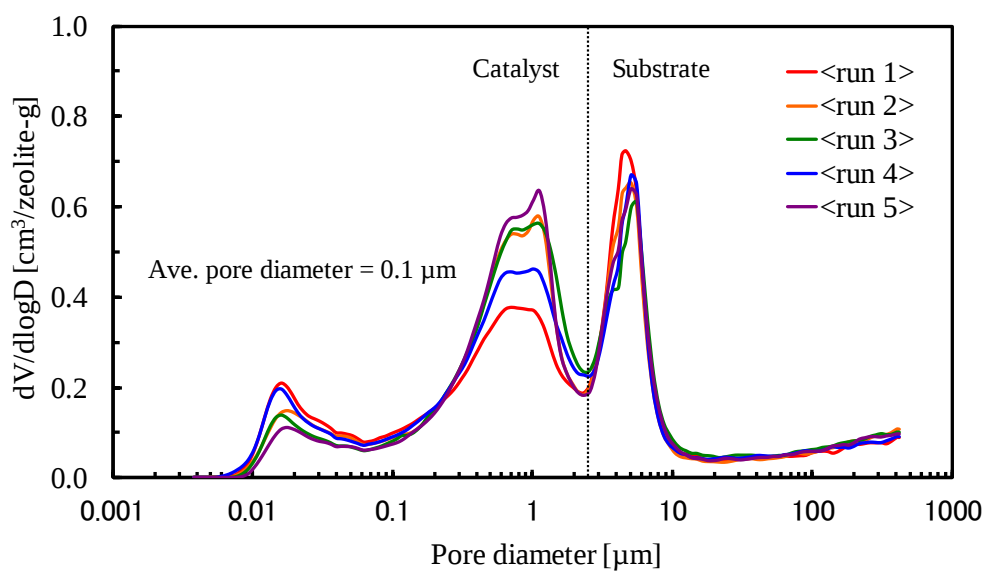


Fig. 2.16 Distribution of pore diameter of test catalyst.

2.7 第 2 章のまとめ

本章では実験に用いた様々な装置について概説し、本装置を使用して取得したデータの解析手法について論じた。またハニカム SCR 触媒を想定した数値解析モデル(NH₃-SCR モデル)を構築し、その計算フローについて説明した。本モデルはハニカム触媒中の化学反応、エネルギー保存、運動量保存、質量保存を解くことで、対象としたハニカム触媒の活性予測をおこなうものである。次章以降で SCR 触媒に関する様々な反応解析を実施し、得られた知見から反応スキーム構築し、本モデルに適用することで NH₃-SCR モデルの精度向上を図る。

第 3 章 ハニカム触媒を対象とした NH₃-SCR モデルの初期検討(ZSM-5)

3.1 緒言

本章ではハニカム触媒用の数値解析モデル(NH₃-SCR モデル)の構築に関する初期検討として、ディーゼル車用 SCR 触媒として広く用いられている Cu-ZSM-5 を対象に様々な実験をおこなった。そこから触媒性能に与える影響の大きい要素を抽出し、定常 NH₃-SCR モデルを構築した。NH₃-SCR モデルにはエネルギー保存や質量保存などの物理現象に関する方程式が含まれており、これらが正しくモデル化されているかを検証するため、ハニカム触媒の構造(セル密度)や触媒コート量を変更した実験を実施して本モデルの幾何特性に対するロバスト性を確認した。さらに排出ガス中の主要成分であり反応物である O₂ が触媒性能に与える影響を検討するために、様々な O₂ 濃度条件下で試験をおこない、触媒の反応特性を解析した。試験結果と本モデルによる計算結果を比較し、本モデルの適用範囲拡大に向けた課題と、その解決策について検討した。本章で実施した試験項目を表 3.1 に示す。NH₃-SCR モデルで使用した反応パラメータは、拡散の影響を排除するためにハニカム触媒ではなく粉末状触媒を用いて取得した。また本章の実験では、図 2.5 中で示される O₂ は大気に置き換えられ、大気中の N₂ 希釈により酸素濃度を調整した。

Table 3.1 Experimental conditions in this section.

Test index	Condition	Catalyst type
1	Standard SCR	Powder (0.005 g)
2	NH ₃ oxidation	
3	Standard SCR	Honeycomb (100 , 150 g/L, 600 cpsi)
4		Honeycomb (150 g/L, 400, 600 cpsi)
5	Standard SCR (at multiple flow rate)	Honeycomb (100 g/L, 600 cpsi)
6	Standard SCR (w/ multiple O ₂ conc.)	Honeycomb (100 g/L, 600 cpsi)
7	NH ₃ oxidation (w/ multiple O ₂ conc.)	
8	NH ₃ adsorption/desorption	

3.2 反応パラメータの取得

3.2.1 実験条件

NH₃-SCR モデル内で使用する反応パラメータ(活性化エネルギー・頻度因子)を取得するために、反応速度解析をおこなった。ハニカム触媒の幾何学形状が実験結果に与える影響を最小限にすることを目的に、反応パラメータの取得には粉末状触媒を使用した。はじめに粉末状触媒へ混合ガスを導入し、各温度で反応が定常となった際の反応速度 r を求めた。得られた反応速度から反応速度定数を算出し、アレニウスプロットを描くことで活性化エネルギーと頻度因子を得た。反応速度が速い条件で計測をおこなう場合、結果にガスの触媒内拡散の影響が含まれる可能性があるため、実験は対象とする化学種の転化率が 30%以下となる反応律速条件で実施した。対象とした化学反応は Standard SCR 反応と NH₃ 酸化反応の 2 つであり、表 3.2 にそれぞれの実験条件を示す。反応速度定数を求めるにあたり、以下の(3.1)-(3.2)式を用いた。転化率を 30%以下に抑えるため、Standard SCR 反応は 150°C から 200°C の比較的低温条件で実験をおこなった。NH₃ の吸着脱離特性によれば低温では触媒上の NH₃ 吸着量が十分に多いことから、本温度範囲においては吸着量の変化が小さいと仮定した。また O₂ は過剰で供給しており、他の反応物に比べて反応前後の濃度差が小さいため、Standard SCR 反応の反応速度式は O₂ と NH₃ の項を含まない NO の一次式として表した。一方、NH₃ 酸化反応は比較的高温で起こり、NH₃ 吸着量が NH₃ 供給量に比例すると仮定して NH₃ の一次式として表現した。

$$r_{\text{SCR}} = k_{\text{SCR}}[\text{NO}] \quad (3.1)$$

$$r_{\text{oxi}} = k_{\text{oxi}}[\text{NH}_3] \quad (3.2)$$

Table 3.2 Experimental condition for Arrhenius plots.

Condition	Standard SCR	NH ₃ oxidation
NO [ppm]	500	0
NH ₃ [ppm]	500	
O ₂ [%]	10	
H ₂ O [%]	2	
N ₂	Balance	
Flow rate [cm ³ /min]	100	
Catal. amount [g]	0.005 (Powder)	0.01(Powder)

3.2.2 Standard SCR 反応および NH₃ 酸化反応の反応パラメータ (Tests 1, 2)

図 3.1 に Standard SCR 反応および NH₃ 酸化反応のアレニウスプロットを示す. このとき反応速度定数は(3.1)-(3.2)式に基づき算出した. Standard SCR 反応の活性化エネルギーと頻度因子はそれぞれ 75.3 kJ/mol, 1.96×10^{10} , NH₃ 酸化反応が 168.6 kJ/mol, 3.90×10^{15} となった. Cu-zeolite 系触媒を用いた先行研究において, Olsson や Joshi らは, Standard SCR 反応の活性化エネルギーが 84.9 kJ/mol および kJ/mol, NH₃ 酸化反応の活性化エネルギーが 162.4 kJ/mol および 150 kJ/mol であることを報告しており, 本研究で得られた値はこれらと近い値となった^[77, 88]. 後述する数値解析モデルによる計算では, これらの値を使用した.

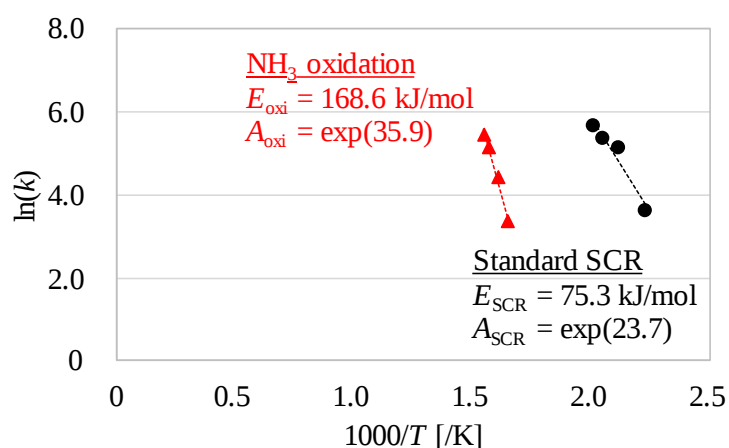


Fig. 3.1 Arrhenius plots for the standard SCR and NH₃ oxidation. Conditions: 500 or 0 ppm NO, 500 ppm NH₃, 5% O₂, and 2% H₂O in N₂ balance.

3.3 ハニカム触媒の幾何特性が触媒性能に与える影響

3.3.1 実験条件

本モデル内には化学反応のほかにエネルギー保存則や運動量保存則、質量保存則といった物理現象に関する方程式が含まれる。数値解析モデルで正確な触媒活性を予測するには、これらの要素を正しくモデル化する必要がある。一般に、反応速度は反応物と反応点の衝突(接触)確率が高くなるにつれて上昇する。そのため、触媒コート量の増加に伴い反応速度が上昇すると考えられる。また、触媒コート量を変えると触媒コート厚が変化し、触媒コート層内のガス拡散に影響を与える。さらに触媒表面積が異なる場合もコート厚さが変わるため、触媒コート量やセル密度は物理的な面から触媒性能に影響を与えると考えられる。

そこで本章では、物理現象のモデル化に関して幾何学的パラメータの異なる触媒を用いて実験をおこなった。実験条件を表 3.3 に示す。異なるセル密度(400 cpsi, 600 cpsi)、および異なる触媒コート量(100 g/L, 150 g/L) を持つハニカム触媒を用いて Standard SCR 反応条件で触媒性能を調査し、数値解析モデルによる計算と実験結果を比較、検討することで本モデルにおいて正しく物理現象が再現されているか検証した。さらに複数の SV 条件で触媒活性評価をおこない、触媒接触時間と NO 転化率の関係から境膜拡散の影響について調査した。

Table 3.3 Experimental condition for catalyst geometric characteristics.

Condition	Standard SCR
NO [ppm]	300
NH ₃ [ppm]	350
O ₂ [%]	5
H ₂ O [%]	3
N ₂	Balance
Flow rate [L/min]	30, 50
Catal. size [mm]	φ25.4 × 20.0, 30.0, 40.0, 50.0, 60.0, 80.0
Catal. coat amount [g/L]	100, 150
Cell density [cps]	400, 600
Temperature [°C]	150 – 600
Space velocity [/h]	44,000–296,000 (Base condition: 111,000)

3.3.2 ハニカム触媒のセル密度が触媒性能に与える影響(Test 3)

セル密度が触媒性能に与える影響を調べるために、触媒コート量(150 g/L)が同一で異なるセル密度(400 cpsi, 600 cpsi)の2種類のハニカム触媒を用いて、触媒温度 150-600°C の範囲で Standard SCR 反応の NO 転化率を取得した(SV = 111,000 /h). 結果を図 3.2 に示す. いずれも NO₂ および N₂O は検出限界以下であった. 本実験で用いた触媒の壁厚はそれぞれ 400 cpsi が 4 mil, 600 cpsi が 3 mil であり, 表 3.4 にセル密度と壁厚から算出した触媒の表面積を示す. 600 cpsi のハニカム触媒は 400 cpsi のものに比べ約 1.2 倍程度の表面積があり, 同じ触媒コート量においても触媒コート厚が異なる. しかし 400 cpsi と 600 cpsi のハニカム触媒を用いた実験では同等の NO 転化率が得られたため, 本条件においてはコート層内のガス拡散の影響は無視できるほど小さく, 反応ガスは触媒コート層内へ十分な速度で拡散し, 触媒反応点と接触していると考えられる.

Table 3.4 Surface area of test piece (400 and 600 cpsi)

Surface area [mm ²]		Surface area ratio (600 cpsi/400 cpsi)
400 cpsi	600 cpsi	
58700	72400	1.23

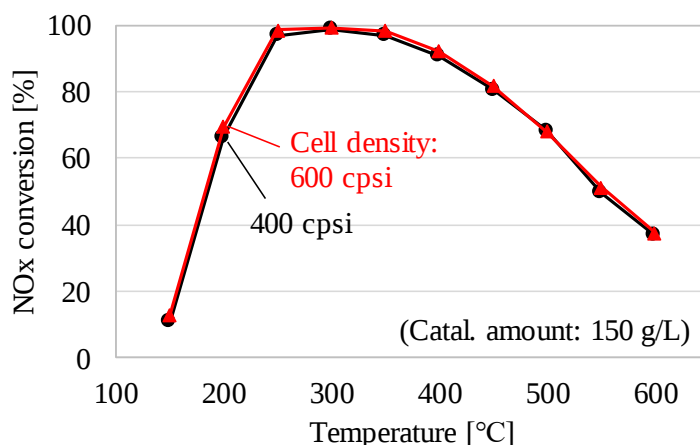


Fig. 3.2 NO conversions by using the different cell density substrates with the catalysts of 150 g/L of Cu-ZSM-5. Conditions: 300 ppm NO, 350 ppm NH₃, 5% O₂, and 3% H₂O in N₂ balance.

3.3.3 ハニカム触媒の触媒コート量が触媒性能に与える影響(Test 4)

触媒コート量が触媒性能に与える影響を調べるために、セル密度 (600 cpsi) が同一で異なる触媒コート量(100 g/L, 150 g/L)の 2 種類の触媒を用いて、触媒温度 150-600°C の範囲で Standard SCR 反応の NO 転化率を取得した(SV = 111,000 /h). なお、前述の実験同様に NO_2 および N_2O は検出限界以下であった。結果を図 3.3 に示す。温度域ごとに触媒コート量に対する NO 転化率特性が異なった。低温域($\leq 250^\circ\text{C}$)ではコート量が多いほど NO 転化率が高いが、高温域($500^\circ\text{C} \leq$)では逆の傾向を示し、少ない触媒コート量のハニカム触媒で NO 転化率が高くなった。また、中温域($300\text{--}450^\circ\text{C}$)では触媒コート量に関わらず 100%に近い NO 転化率となったが、これは高い Standard SCR 活性を有し、なおかつ NH_3 酸化反応が進行しないためである。各温度における触媒コート量 100 g/L に対する 150 g/L の NO 転化率の比を図 3.4 に示す。触媒温度が 200°C 以下の領域では NO 転化率の比は、おおよそ触媒コート量の比(150 g/L : 100 g/L)に等しい 1.5 となった。触媒コート量により触媒コート厚は異なるが、低温域において NO 転化率の比は触媒コート量の比と等しいことから、本条件での触媒コート層内ではガス拡散律速ではなく反応律速となっていることが示唆される。高温域での NO 浄化率の低下は NH_3 酸化による還元剤量の不足が原因であり、触媒コート量の増加に伴い NH_3 酸化反応の反応速度が増加し高温域での NO 転化率が両触媒の間で逆転したと考えられる。

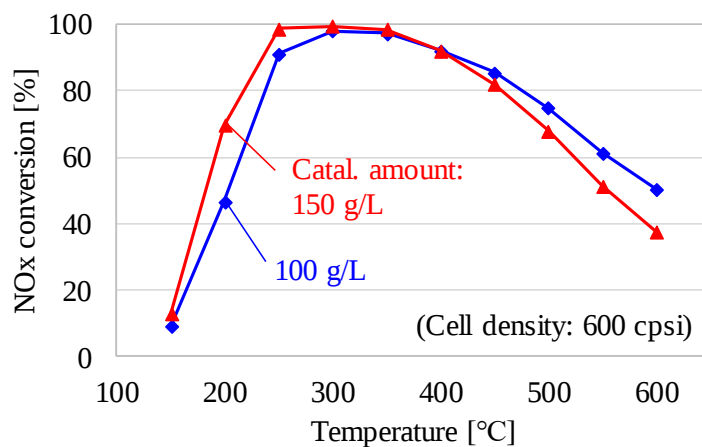


Fig. 3.3 NO conversions by using different amount of coated catalysts with the catalysts of 600 cpsi of cell density. Conditions: 300 ppm NO, 350 ppm NH_3 , 5% O_2 , and 3% H_2O in N_2 balance.

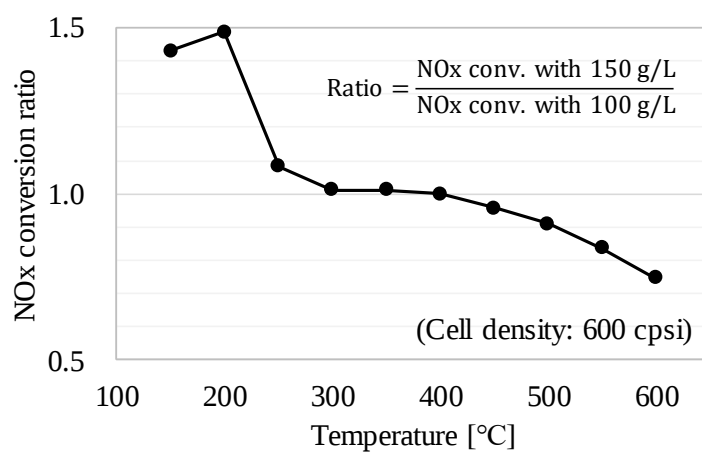


Fig. 3.4 The ratio of NOx conversion with 150 g/L to that with 100 g/L in fig. 3.4. Conditions: 300 ppm NO, 350 ppm NH_3 , 5% O_2 , and 3% H_2O in N_2 balance.

3.3.4 触媒コート層境膜拡散が触媒性能に与える影響(Test 5)

前述(3.3.2 章および 3.3.3 参照)のセル密度および触媒コート量の異なるハニカム触媒の試験結果では、コート層内拡散の影響は十分に小さかった。ここでは境膜拡散影響を調べるために複数の流速条件(SV 条件)で実験を実施し、ガスの触媒接触時間と NO 転化率の相関を調べた。各 SV で NO 転化率を比較するために、触媒温度は NO 転化率が 100%とならない 200°C とした。図 3.5 に触媒温度 200°C における触媒接触時間($\propto$ SV の逆数)と NO 転化率の関係を示す。触媒接触時間の増加に伴い NO 転化率に変曲すれば、その変曲点で触媒コート層表面の境膜拡散が律速段階となることを意味するが、本実験範囲($\text{SV} = 44,000 - 296,000 \text{ /h}$)では触媒接触時間と NO 転化率の関係に変曲点は存在せず、触媒接触時間と NO 転化率は一次の相関を持つことが分かった。したがって本実験における SV 条件では、触媒コート層の境膜上でのガス拡散速度は十分に速く、境膜拡散の影響は非常に小さいことが明らかとなった。

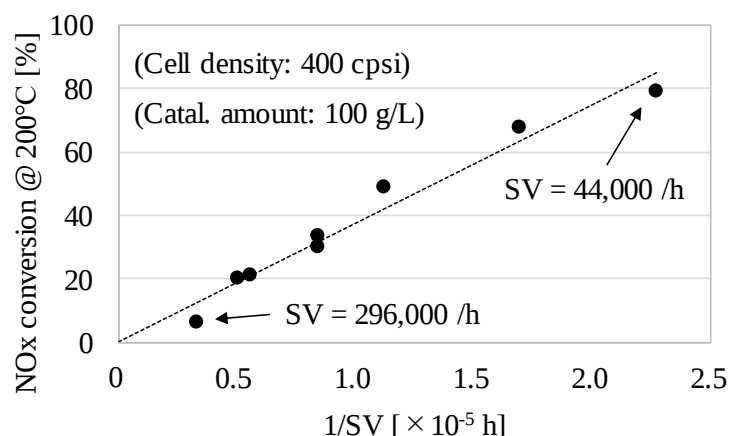


Fig. 3.5 NO conversions at variable space velocity conditions (44,000-296,000 /h). Catalyst temperature is 200°C . Dotted line shows the liner approximation. Conditions: 300 ppm NO, 350 ppm NH_3 , 5% O_2 , and 3% H_2O in N_2 balance.

3.4 O₂濃度が触媒反応へ与える影響

3.4.1 実験条件

ディーゼルエンジンの排ガスには様々な化学種が含まれるが、図 2.1 に示すように、その主成分は N₂, O₂, および H₂O である. 不活性ガスである N₂ は反応に大きな影響を与えないが, O₂ は直接 SCR 反応へ関与するので, O₂ が触媒性能へ与える影響を調査した. ここでは Standard SCR 反応と NH₃ 酸化反応を対象に, 複数の O₂ 濃度条件で実験を実施した. 実験条件を表 3.5 に示す. 各反応に対し O₂ の濃度を変更した際の反応速度 r を求め, 濃度と反応速度の関係から反応次数を算出し, 感度の指標とした.

Table 3.5 Experimental condition for investigation of O₂ effects.

Condition	Standard SCR (O ₂ effect)	NH ₃ oxidation (O ₂ effect)
NO [ppm]	280	0
NH ₃ [ppm]	310	500
O ₂ [%]	5-15	
H ₂ O [%]	2	
N ₂	Balance	
Flow rate [L/min]	30	
Catal. size [mm]	φ22.0 × 20.0	
Catal. coat amount [g/L]	150	
Cell density [cps]	600	
Temperature [°C]	175 - 225	350 - 400

3.4.2 Standard SCR 反応と NH₃ 酸化反応の O₂ 濃度影響と反応次数(Test 6, 7)

複数の O₂ 濃度条件において Standard SCR 反応および NH₃ 酸化反応を計測し, O₂ 濃度がこれらの反応へ与える影響について調べた. 結果を図 3.6 に示す. Standard SCR 反応および NH₃ 酸化反応において, 共に O₂ 濃度が高いほど反応速度が速くなった. Standard SCR 反応は(1.6)式, NH₃ 酸化反応は(1.16)式で表されるように両反応は O₂ が関係しており, O₂ 濃度の上昇に伴い反応物の衝突確率が上がるため反応速度が上昇したと考えられる. これらの影響の感度

解析として、図 3.6 の傾きから(2.12)式に従って O_2 の反応次数を算出し、図内に α として記した。Standard SCR 反応の O_2 次数は、触媒温度 175-200°C の範囲で 0.73-0.75 次となった。一方、225°C では NO_x 転化率が 50%以上となり、触媒内ガス拡散の影響が含まれるため O_2 感度が小さく見積もられたと考えられる。 NH_3 酸化反応では、温度の上昇に伴い反応次数が 1.51 から 0.70 へ低下した。触媒温度 400°C では NH_3 転化率が 60%以上となり、Standard SCR 反応試験同様に触媒内拡散律速の領域へ遷移したため、見かけの O_2 感度が他の温度条件に比べて低下したと考えられる。転化率の低い領域では Standard SCR 反応と NH_3 酸化反応は O_2 濃度に強い相関を持ち、さらに NH_3 酸化反応は Standard SCR 反応に比べて高い O_2 感度を持つことが分かった。

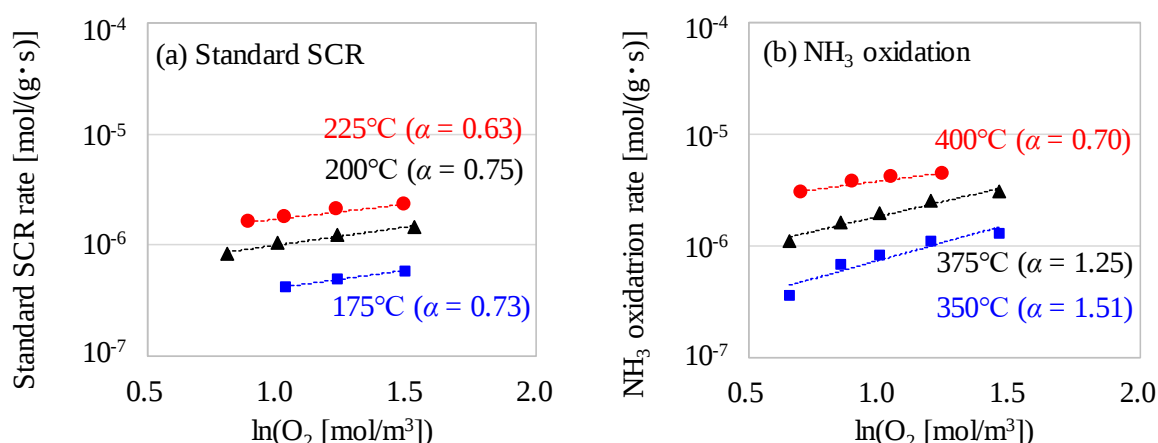


Fig. 3.6 Effects of O_2 concentration on the reaction rates of the (a) Standard SCR and (b) NH_3 oxidation. Reaction orders with respect to O_2 are shown in parentheses. Conditions: (a) 280 ppm NO , 310 ppm NH_3 , 5-15% O_2 , 2% H_2O in N_2 balance. (b) 500 ppm NH_3 , 5-15% O_2 , and 2% H_2O in N_2 balance.

3.5 NH_3 吸着量が触媒性能に与える影響(Test 8)

3.5.1 実験条件

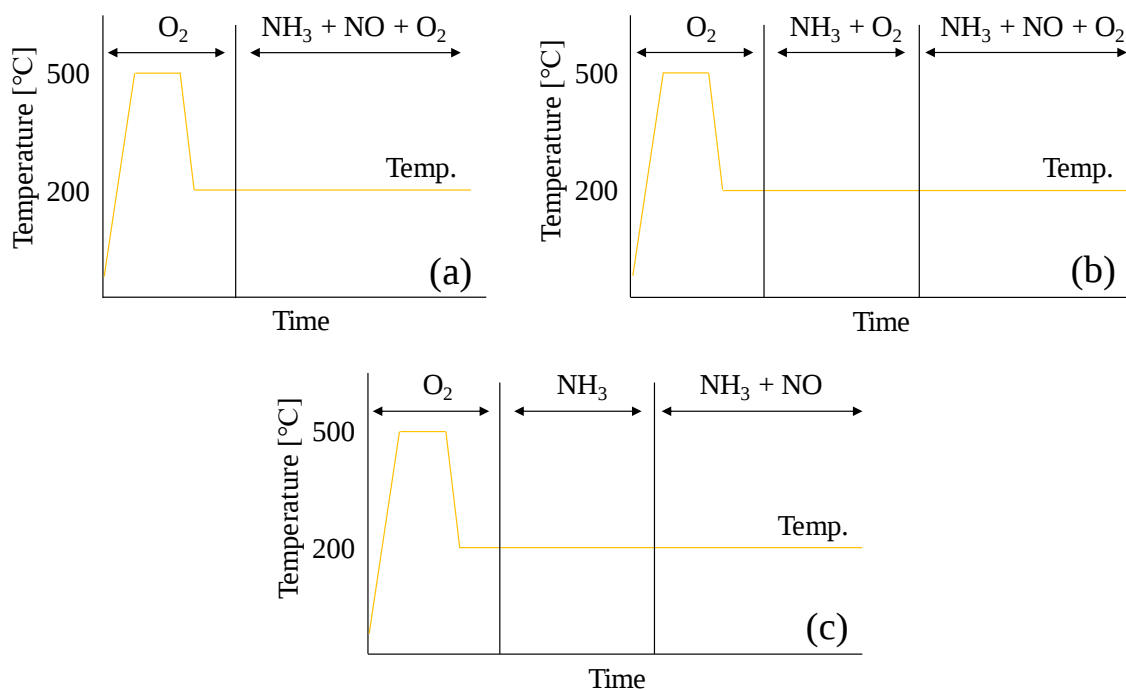
これまでの反応解析はすべて定常条件であったが、実現象としての詳細な SCR 反応スキームは、はじめに触媒上へ NH_3 が吸着し NO_x は吸着した NH_3 と反応する過渡的な反応であることが報告されている^[51-54]。実車の排気後処理システム制御に関して、排気温度が低下する低負荷条件では尿素分解が十分に進まずに中間生成物であるイソシアン酸が排気管内に堆積することや、触媒温度が低下した際に反応で消費されなかった NH_3 が排出されるといった課題がある^[113,114]。これらを解決するために、過渡的な反応を活かしてあらかじめ多量の NH_3 を触媒上へ吸着させておき排気温度低下時にこの NH_3 を有効利用する制御手法が検討されている。このような制御の最適化をシミュレーション上でおこなうには、触媒へ吸着する NH_3 量の定量と定式化が必要である。

そこで、本研究で NH_3 吸着脱離反応特性を解析するために、 NH_3 -TPD 試験を実施した。実験の前処理として、ハニカム触媒を O_2 濃度 10%、 500°C 雰囲気下に 5 分間さらし、触媒上へ吸着した NH_3 をすべて脱離、反応させ触媒上に残留 NH_3 が存在しない状態から実験を開始した。触媒温度 150°C で 15 分間 280 ppm の NH_3 を供給し、続いて 15 分間 N_2 パージをおこない、その後 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で触媒温度を昇温させることで、 NH_3 の脱離挙動を解析した。

さらに、初期 NH_3 吸着の有無が Standard SCR 反応に与える影響を調査するために NH_3 と NO を同時に供給する場合と、はじめに触媒上へ NH_3 を吸着させその後 NO を供給する場合の 2 種類の方法で実験を実施し、ハニカム触媒流通後の NH_3 と NO の挙動解析より NH_3 のプレ吸着が Standard SCR 反応に与える影響を解析した。表 3.6 に実験条件を、図 3.7 に実験時の供給ガス種と触媒温度の概要を示す。この実験においても NH_3 -TPD 試験と同様の前処理を施し、ハニカム触媒上へ吸着した NH_3 をすべて脱離・反応させてから実験を開始している。前処理後、触媒温度が 200°C で安定してからそれぞれ(a) $\text{NH}_3 + \text{NO} + \text{O}_2$ を供給、(b) $\text{NH}_3 + \text{O}_2$ を供給し、定常となった後にこれらに加えて NO を供給、(c) NH_3 を供給し、定常状態になったことを確認後 NH_3 に加えて NO を供給した。いずれにおいても化学種濃度が一定となるまで計測をおこない、過渡的な NO 転化率の変化について考察した。

Table 3.6 Experimental condition for transient situation of NH_3 adsorption.

Condition	NH ₃ -TPD	NO + NH ₃ + O ₂ simultaneously	NO after NH ₃ adsorption w/O ₂	NO after NH ₃ adsorption w/o O ₂
NO [ppm]	0	280	300	
NH ₃ [ppm]	280	330	300	
O ₂ [%]	0	10		0
H ₂ O [%]	0	2		
N ₂	Balance			
Flow rate [L/min]	47.5	30		
Catal. size [mm]	$\phi 25.0 \times 50.0$	$\phi 25.4 \times 40.0$		
Catal. coat amount [g/L]	80	100		
Cell density [cpsi]	600	600		
Temperature [°C]	150 (+10°C/min)	200		


 Fig. 3.7 Inlet gas composition and temperature during (a) $\text{NO} + \text{NH}_3 + \text{O}_2$ simultaneously, (b) NO after NH_3 adsorption w/ O_2 , and (c) NO after NH_3 adsorption w/o O_2 conditions.

3.5.2 NH₃ 吸着脱離(NH₃-TPD)

NH₃-TPD により触媒上の NH₃ 吸着脱離挙動を解析した。図 3.8 に実験中の触媒温度と触媒下流ガス濃度の履歴を示す。NH₃ 供給直後はハニカム触媒上に NH₃ が吸着するため触媒下流から NH₃ は計測されないが、NH₃ 供給開始 2 分後に触媒下流から NH₃ が計測され、その 5 分後に NH₃ 濃度は触媒入口条件と同等の 280 ppm となり触媒中の NH₃ は飽和吸着量に達した。NH₃ 供給停止後に少量の NH₃ が計測されたが、これは化学吸着に比べて脱離活性化エネルギーの低い物理吸着によるものである。触媒昇温開始後、NH₃ の脱離は 150-550°C の全域で計測された。触媒昇温時の詳細な NH₃ 脱離の温度プロファイルを図 3.9 に示す。250°C、310°C、および 500°C 付近にそれぞれ NH₃ 脱離ピークが存在したことから、Cu-ZSM-5 をコートしたハニカム触媒には 3 つの NH₃ 吸着点が存在することが分かった。塚本らは、Cu-ZSM-5 および H-ZSM-5 を用いた NH₃-TPD 試験を実施し、最も低温で NH₃ が脱離する NH₃ 吸着点は Cu に由来し、それ以外の NH₃ 吸着点はゼオライト由来でのものであると報告している^[115]。よって本研究で確認された 3 つの吸着サイトにおいても、250°C の脱離ピークを持つ NH₃ 吸着サイトが Cu に起因するものであると考えられる。

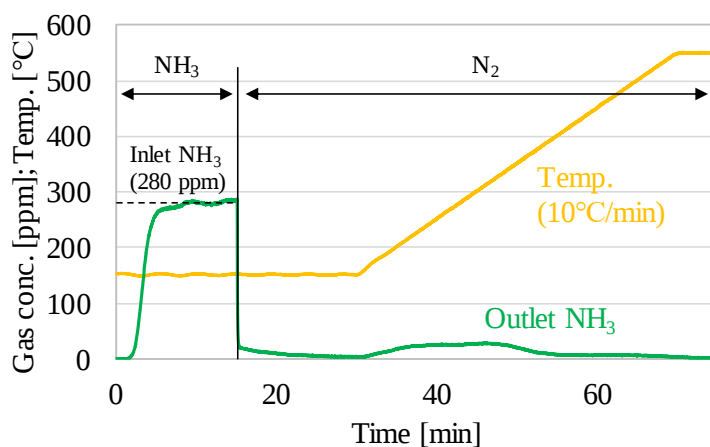
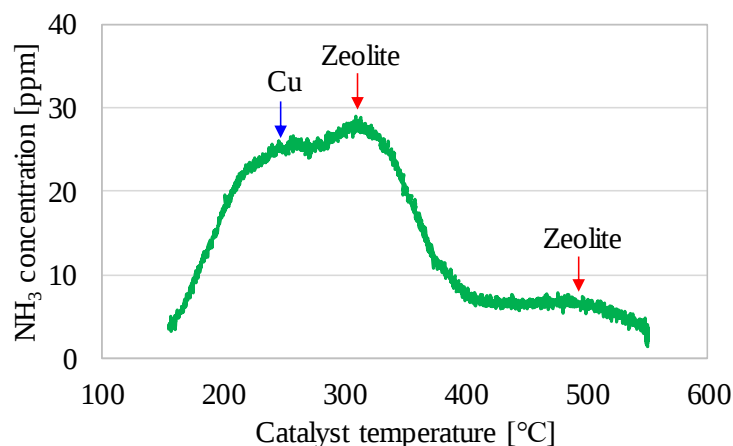


Fig. 3.8 Catalyst temperature and outlet gas concentrations during NH₃-TPD experiment (Cu-ZSM-5).

Fig. 3.9 NH_3 -TPD curve for Cu-ZSM-5

3.5.3 吸着 NH_3 と NO の反応解析

前処理後のハニカム触媒へ NH_3 と NO を同時に流し、過渡的な NH_3 吸着挙動と Standard SCR 反応の応答性を調べた(実験条件は図 3.7 (a)参照). 図 3.10 に NO と NH_3 の濃度履歴を示す. ガス供給後 3.5 分後まで触媒下流から NH_3 は計測されず, NO と反応しながら触媒へ吸着していることが分かる. その 3.5 分後に NH_3 はおよそ 210 ppm で定常となった. NO 濃度はガス供給直後に最大となり, その後時間の経過とともに減少した. NO の減少は NH_3 が触媒下流から計測されるまで続いたことから, 触媒上の NH_3 吸着量に比例して Standard SCR 反応の反応速度が増加したと考えられる. このとき, 図中に(*)で示した点で一度 NO の転化率は最大値を取り, その後わずかに NO 濃度が上昇して定常値となった. Nova らは, バナジウム触媒を用いた Standard SCR 反応において NO と NH_3 の同時供給をおこない, NH_3 のみ停止した直後に NO の転化率が極大値となることを報告している^[75]. Standard SCR 反応は Langmuir-Hinshelwood 機構(LH 機構)に従って NO と NH_3 がそれぞれ触媒上へ吸着して反応しているが, 触媒上に NH_3 が過剰に吸着すると, 吸着した NH_3 が NO の吸着阻害因子となるため Standard SCR 反応の反応速度が低下すると述べている. 本実験においても NH_3 飽和吸着量に達する前に最大の NO 転化率となったことから, 同様の現象が起きたと考えられる. 定常となった際の NO 濃度は 160 ppm で, NH_3 と NO とともに 120 ppm ずつ反応しており, Standard SCR 反応((1.6式)の量論比(1:1)と一致した.

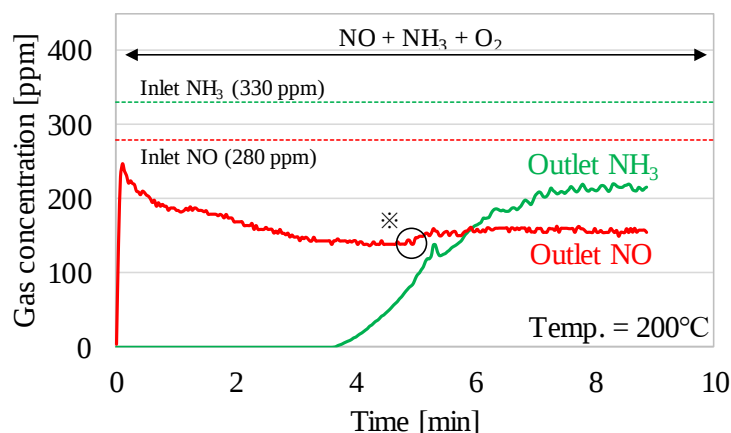


Fig. 3.10 Outlet gas concentration during $\text{NO} + \text{NH}_3$ dosing at 200°C . Conditions: 280 ppm NO , 330 ppm NH_3 , 10% O_2 , and 2% H_2O in N_2 balance.

続いて、あらかじめハニカム触媒へ NH_3 を吸着させ、 NH_3 を飽和吸着状態とした後に NO を供給し、吸着 NH_3 と NO の間で起こる反応の過渡応答性を調べた(実験条件は図 3.7 (b)参照)。図 3.11 にその結果を示す。初期の NH_3 吸着条件では、 NH_3 供給開始後 3 分後に触媒下流の NH_3 が計測され、その 7 分後に触媒入口条件と同等の 300 ppm となり飽和吸着量に達した。 NH_3 供給開始 25 分後に NO の供給を開始したところ、 NO は緩やかに立ち上がり、前述の NO と NH_3 同時供給した際の結果とは異なる挙動を示した。その後 3 分ほどで定常状態となり、 NO と NH_3 は等量で反応を続けた。一方、飽和吸着した NH_3 は NO 供給直後にスパイク状に立ち上がり、その後 NO と同水準まで濃度が低下して NO に追従して定常状態に落ち着いた。また、 NO 供給開始直後に若干の N_2O 生成が確認された。 N_2O は NO_2 と NH_3 の反応により NH_4NO_3 経由で生成されるが((1.17)-(1.19)式)、 Cu ゼオライト触媒上では NO 酸化による NO_2 生成反応も生じるため((1.13)式)、これらの反応が連鎖的に起こることで N_2O が生成されたと考えられる。

NO 供給直後のスパイク状の NH_3 ピークは、以下の 3 つの理由が考えられる。1 つ目の理由は Standard SCR 反応の反応熱による NH_3 脱離である。Standard SCR 反応は 90 kJ/mol の反応熱を有する発熱反応である。そのため Standard SCR 反応開始直後に局所的にハニカム触媒温度が上昇して NH_3 の脱離が起きたと考えられる。2 つ目の理由は、 NO 由来の NO_2 と NH_3 の競争吸着である。Sjövall らは、触媒表面の IR 分析により触媒温度 175°C において NO_2 が Cu -ZSM-5 触媒上に吸着することを示している^[48]。そのため、 NO 酸化により生成した NO_2 が NH_3 と競争的に触媒上へ吸着することで、一部の吸着 NH_3 が脱離したと考えられる。また、3 つ

目の理由として物理吸着による吸着 NH_3 の脱離が挙げられる。 NH_3 は触媒へ化学吸着するほかに、ファンデルワールス力による弱い力での触媒表面へ吸着する。 NO が供給され、化学反応を生じることで、物理吸着による NH_3 が脱離したと考えられる。

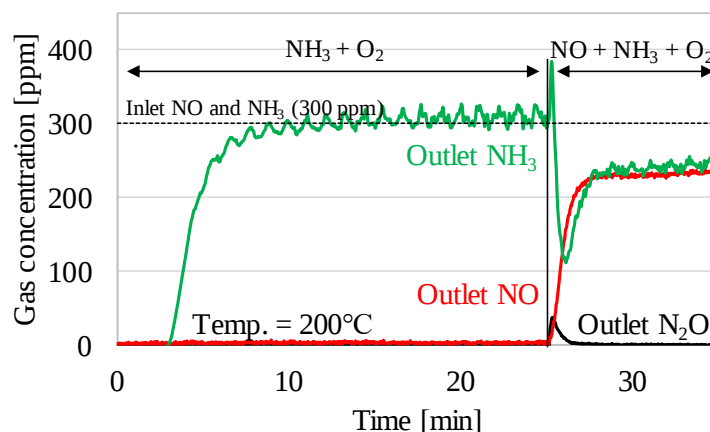


Fig. 3.11 Outlet gas concentration during $\text{NO} + \text{NH}_3$ dosing after NH_3 adsorption w/ O_2 at 200°C . Conditions: 300 ppm NO , 300 ppm NH_3 , 10% O_2 , and 2% H_2O in N_2 balance.

NH_3 のスパイク状ピークが計測された後、 NH_3 濃度が減少して NO 濃度に追従したことに
ついて、 NH_3 が飽和吸着状態のため Standard SCR 反応の初速が NH_3 吸着速度を上回り、触媒
上の NH_3 が一時的に不足したという仮説が立てられる。 Standard SCR 反応は Cu のレドック
ス反応を伴う(1.2.1 参照)。そこで NH_3 の吸着速度と Standard SCR 反応の NO 還元速度を比較
するために O_2 を供給せず、図 3.12 中の③ステップ(Cu 再酸化)が起こらない条件で実験を実
施した(実験条件は図 3.7(c)参照)。結果を図 3.13 に示す。前述の実験結果(図 3.11 参照)と同様
に NO 供給後に NH_3 濃度が減少し、その後 NO 濃度に追従する形で再度 NH_3 濃度が上昇した。
このとき Cu の再酸化は起こらず反応は図 3.12 中の②ステップで示される NO 還元反応で終
了するため、最終的に NO と NH_3 濃度は触媒入口条件である 300 ppm と一致し、Standard SCR
反応は停止した。 NH_3 吸着速度が NO 還元反応の反応速度より速い場合、 NH_3 濃度は NO 還
元反応の反応速度に従って一定の減少量を示す。しかし NH_3 濃度は NO に追従する形で過渡
的に変化しているため、Standard SCR 反応は図 3.12 中の①で示される NH_3 吸着脱離反応が律
速であることが分かり、この現象を正しく表現することで NH_3 -SCR モデルの精度向上が期待
される。したがって次項で説明する NH_3 -SCR モデルでは、はじめに NH_3 吸着脱離反応をモデ
ル化し、そこへ Standard SCR 反応と NH_3 酸化反応を組み込むという手順で構築した。

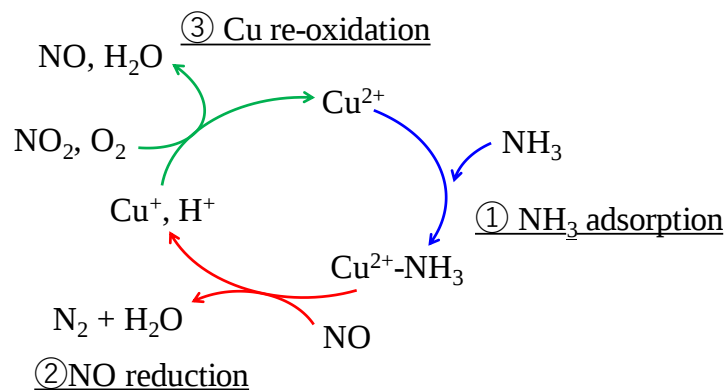


Fig. 3.12 Simplified Cu redox cycle over Cu-zeolite catalyst.

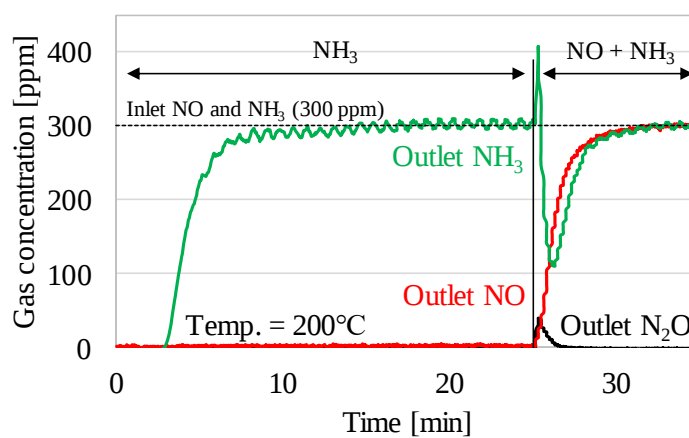


Fig. 3.13 Outlet gas concentration during $\text{NO} + \text{NH}_3$ dosing after NH_3 adsorption w/o O_2 at 200°C .
 Conditions: 300 ppm NO , 300 ppm NH_3 , and 2% H_2O in N_2 balance.

3.6 NH₃-SCR モデルの構築

3.6.1 NH₃ 吸着脱離反応

NH₃-SCR モデルの構築に伴い、はじめに NH₃ 吸着脱離反応をモデル化した。反応モデルを簡略化するために 1 つの NH₃ 吸着サイト S₁ を定義し、NH₃ 吸着脱離の反応式を(3.3)式、反応速度式を(3.4)式で表した。ここで $\theta_{\text{NH}_3\text{-S}_1}$ は NH₃ 被覆率であり(3.5)式で定義される。



$$\frac{d\theta_{\text{NH}_3\text{-S}_1}}{dt} = k_{1,f}[\text{NH}_3](1 - \theta_{\text{NH}_3\text{-S}_1}) - k_{1,b}\theta_{\text{NH}_3\text{-S}_1} \quad (3.4)$$

$$\theta_{\text{NH}_3\text{-S}_1} = \frac{\text{adsorbed NH}_3}{\text{the number of adsorption site}} \quad (3.5)$$

一般に、化学吸着は自由エネルギー変化が負であり発熱反応となる。また吸着反応は低温から生じることから、吸着バリアは非常に小さい値であり吸着の活性化エネルギーはゼロとみなすことができる。本理論は Amenomiya らが脱離の活性化エネルギーを算出する際にも適用されており^[105]、吸着脱離に関するモデル化手法で広く用いられている^[74-91]。本研究においても同様の手法を用い、吸着の活性化エネルギーを 0 kJ/mol と定義した。また脱離の活性化エネルギーに関しては、(1.21)式で示される Temkin-type isotherm を採用した。NH₃-TPD 試験より Cu-ZSM-5 触媒には複数の吸着サイトが確認されたが(3.5.2 参照)、これらの NH₃ 吸着点を 1 つの NH₃ 吸着サイト S₁ で表現するために(1.21)式中の α によりパラメータフィッティングをおこなった。ここで α は、触媒の NH₃ 被覆率に応じて変化する脱離活性化エネルギーの下限値を決定する定数であり、Standard SCR 反応に寄与する Cu 上へ吸着した NH₃ を正しくモデル化するために、250°C 付近の NH₃ 脱離ピーク温度を維持しつつ、NH₃ の吸着量および脱離量が実験結果と同等となるよう調整した。図3.14および図3.15に数値解析モデルによる計算の結果、表3.7に計算に使用した反応パラメータと計算誤差を示す。破線で示したモデル計算の結果は、NH₃ 供給開始後および供給停止時の NH₃ スリップ挙動や、触媒昇温時の NH₃ 脱離挙動の過渡的な変化を再現し、吸着脱離量の誤差は±5%以内となった。後述する Standard SCR 反応や NH₃ 酸化反応のモデル計算の際には本計算パラメータを用いた。

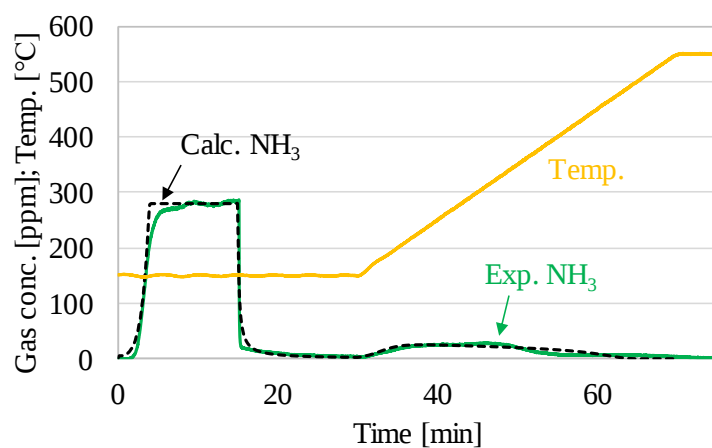
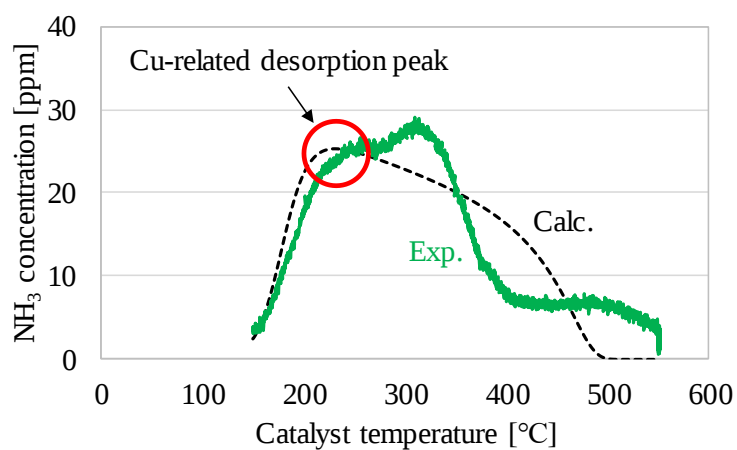

 Fig. 3.14 Calculated result of NH₃-TPD by using the NH₃-SCR model.

 Fig. 3.15 Calculated NH₃-TPD curve by using the NH₃-SCR model.

 Table 3.7 Kinetic parameters for NH₃ adsorption/desorption and calculation errors.

Rate constant	Pre-exponential factor	Activation energy [kJ/mol]
$k_{1,f}$	3.0×10^{-1}	0
$k_{1,b}$	3.0×10^{11}	181.5
Adsorption error (Calc./Exp.)		0.96
Desorption error (Calc./Exp.)		1.02

3.6.2 Standard SCR 反応および NH₃ 酸化反応

Standard SCR 反応は触媒上へ吸着した NH₃ と NO による反応であり、NH₃ 吸着量が反応速度を決定する上で重要なパラメータの一つとなることが明らかとなった(3.5.3 参照). 触媒上の NH₃ 吸着量の影響を考慮するために、(1.6)式で表される Standard SCR 反応において、反応速度式中に NH₃ 被覆率を導入した((3.6)式).

$$r_{\text{SCR}} = \frac{d[\text{NO}]}{dt} = k_{2,f}[\text{NO}][\text{O}_2]\theta_{\text{NH}_3\text{-S1}} \quad (3.6)$$

これにより NH₃ 吸着脱離反応((3.4)式)および Standard SCR 反応((3.6)式)の連立常微分方程式を解くことで Standard SCR 反応の反応速度を求めることができる. 本研究で構築した NH₃-SCR モデルの反応パラメータには、前述のアレニウスプロットにより算出された値を用いた(3.2.2 参照). 実験条件を表 3.8 に示し、計算に用いた反応パラメータを表 3.9 に示す. はじめに NH₃ 吸着脱離反応((3.4)式)および Standard SCR 反応((3.6)式)の 2 式を考慮した数値解析モデルによる計算をおこない、別途実施したバリデーション試験と比較し、整合性を検証した. 図 3.16 に結果を示す. 実験結果では 150°C から 350°C の間で NO 転化率が上昇し、400°C 以上の領域で NO 転化率が減少した. 一方、モデル計算では 150°C から 350°C にかけての NO 転化率の上昇を精度よく再現したが、400°C 以上の NO 転化率の減少が再現されなかった. 一般に、高温域では NH₃ 酸化反応により還元剤としての NH₃ が不足することで NO 転化率が減少するため、高温域の実験結果とモデル計算の乖離も NH₃ 酸化反応を NH₃-SCR モデルに考慮していないことが原因であると考えられる. そこで NH₃-SCR モデルへ NH₃ 酸化反応として(1.16)式を導入することで精度向上を図った. 反応速度式には Standard SCR 反応と同様に NH₃ 被覆率を考慮した(3.7)式で表した.

$$r_{\text{NH}_3\text{oxi}} = \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = k_{3,f}[\text{O}_2]\theta_{\text{NH}_3\text{-S1}} \quad (3.7)$$

NH₃ 酸化反応に関して、NH₃ 吸着脱離反応((3.4)式)および NH₃ 酸化反応((3.7)式)の 2 式を考慮したモデル計算と実験の結果を図 3.17 に示す. 実験では 350°C から NH₃ 転化率が上昇し、450°C 以上で 100%となった. NH₃ 酸化が開始する温度は Standard SCR 反応の NO 転化率が低下し始める温度と概ね一致し、NH₃ 酸化反応のモデル計算は NH₃ 転化率や酸化開始温度を正しく再現した.

NH₃ 吸着脱離反応((3.4)式), Standard SCR 反応((3.6)式), および NH₃ 酸化反応((3.7)式)の3式を考慮したモデル計算をおこない, 再び Standard SCR 反応試験の結果と比較することで, NH₃-SCR モデルの妥当性を検証した. 結果を図 3.18 に示す. NH₃ 酸化反応を考慮することで, 本 NH₃-SCR モデルは Standard SCR 反応のみでは再現できなかった高温域での NO 転化率の低下を正しく予測した. また NH₃ 転化率も実験範囲の全範囲で正しく予測し, 本モデルは反応を適切にモデル化できていることを確かめた.

続いて, ハニカム触媒の幾何特性が正しく NH₃-SCR モデルで再現可能か確認するために, SV やセル密度, 触媒コート量を変更した条件でモデル計算をおこない, 実験結果と比較, 検討した. 結果を図 3.19 および 3.20 に示す. 計算で用いた反応パラメータは表 3.9 と同じである. モデル計算においても, 低温域での SV や触媒の幾何形状が NO 転化率へ与える影響を正しく再現したが, 高温域で一部乖離が生じた. これは触媒コート量 150 g/L において顕著であることから, NH₃ 酸化反応に対してさらに詳細な検討をおこなう必要があることが示唆された. 本モデルを NH₃-SCR モデルのベースとし, 本知見を次章以降の詳細反応解析へ応用した.

Table 3.8 Experimental conditions for model validation.

Condition	Standard SCR	NH ₃ oxidation
NO [ppm]	500	0
NH ₃ [ppm]	550	300
O ₂ [%]	10	
H ₂ O [%]	2	
N ₂	Balance	
Flow rate [L/min]	15	
Catal. size [mm]	φ22.0 × 20.0 (Honeycomb)	
Catal. coat amount [g/L]	100, 150	
Cell density [cpsi]	400, 600	
Temperature [°C]	150 - 600	

Table 3.9 Kinetic parameters for the model calculations.

Reaction	Pre-exponential factor	Activation energy [kJ/mol]
Standard SCR	2.0×10^7	75.3
NH ₃ oxidation	5.5×10^{10}	168.5

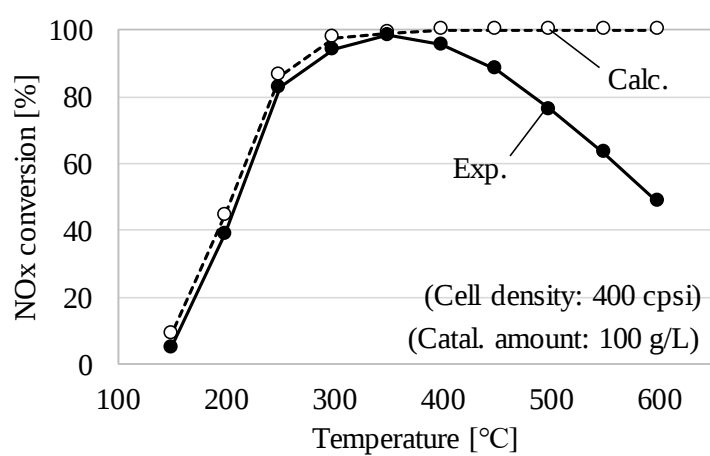


Fig. 3.16 Measured (●) and calculated (○) results of Standard SCR. Conditions: 500 ppm NO, 550 ppm NH₃, 10% O₂, and 2% H₂O in N₂ balance. Standard SCR is considered to the model calculation.

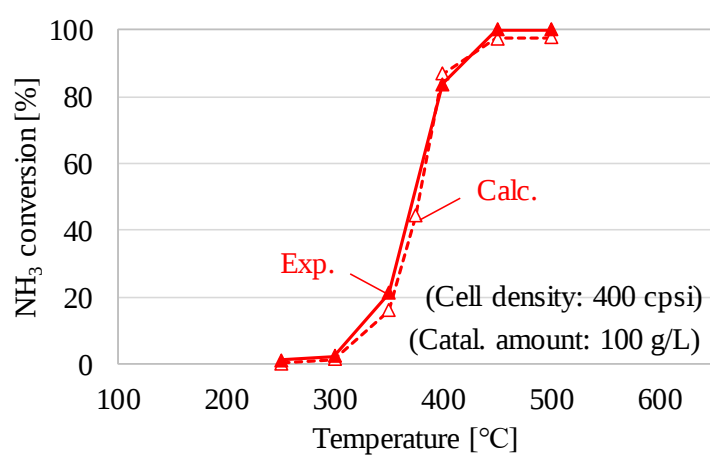


Fig. 3.17 Measured (●) and calculated (○) results of NH₃ oxidation. Conditions: 300 ppm NH₃, 10% O₂, and 2% H₂O in N₂ balance. NH₃ oxidation is considered to the model calculation.

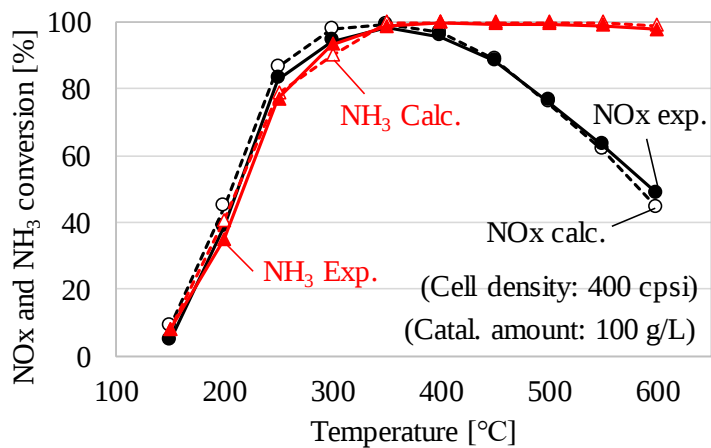


Fig. 3.18 Measured (●) and calculated (○) results of Standard SCR. Conditions: 500 ppm NO, 550 ppm NH_3 , 10% O_2 , and 2% H_2O in N_2 balance. Standard SCR and NH_3 oxidation are considered to the model calculation.

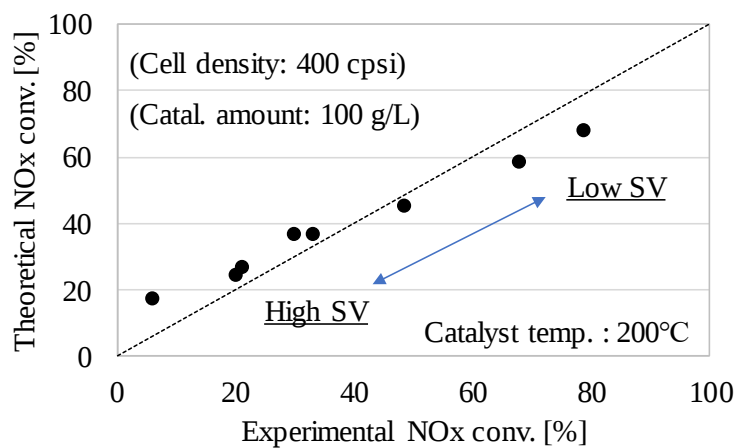


Fig. 3.19 Theoretical NO conversions versus experimental conversions at various space velocity conditions (200°C). Conditions: 300 ppm NO, 350 ppm NH_3 , 5% O_2 , and 3% H_2O in N_2 balance.

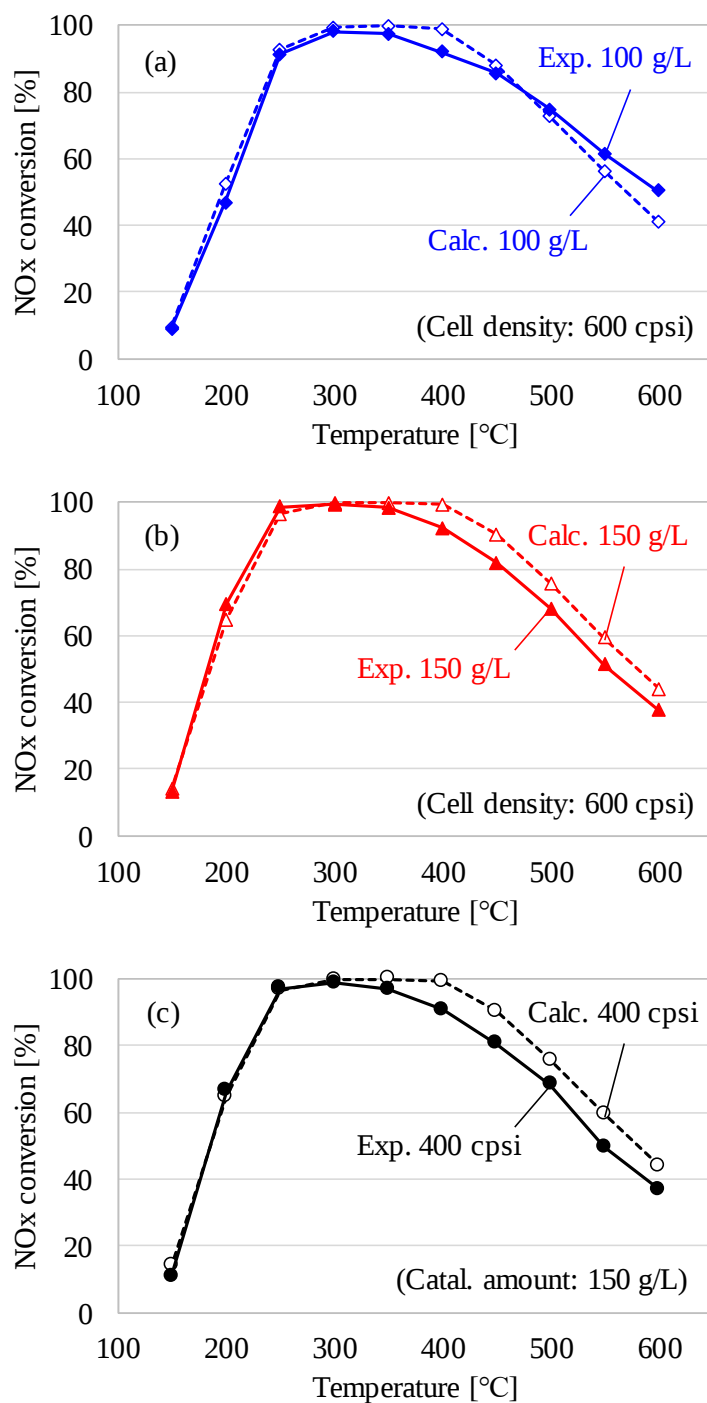


Fig 3.20 Measured (●) and calculated (○) results of Standard SCR using with several geometric catalyst: (a) 100 g/L and 600 cpsi, (b) 150 g/L and 600 cpsi, and (c) 150 g/L and 400 cpsi. Conditions: 300 ppm NO, 350 ppm NH_3 , 5% O_2 , and 3% H_2O in N_2 balance. Standard SCR and NH_3 oxidation are considered to the model calculation.

3.7 第3章のまとめ

本章では、ハニカム触媒を対象とした NH₃-SCR モデル構築の初期検討として、Standard SCR 反応および NH₃ 酸化反応に関する反応解析を実施した。また反応解析から得られた知見を基に反応スキームを構築し、NH₃-SCR モデルによる計算を実施して、本モデルの整合性を検証した。本章で得られた知見は以下の通りである。

1. 異なるセル密度(400 cpsi, 600 cpsi)を有するハニカム触媒においては、触媒表面積が異なるにも関わらず Standard SCR 反応における触媒活性が同等となる。これは触媒コート層内でのガス拡散が十分に速く、見かけの触媒反応速度に対してコート層内のガス拡散影響は無視できるほど小さいためである。
2. 異なる触媒コート量(100 g/L, 150 g/L)を有するハニカム触媒においては、低温域では触媒コート量の比と同等の触媒活性の違いあり、Standard SCR 反応条件では触媒コート量 150 g/L のハニカム触媒の NO 転化率が高くなる。一方、触媒コート量に比例して NH₃ 酸化の反応速度も増加するため、高温域では NO 転化率が逆転し、コート量 100 g/L のハニカム触媒の NO 転化率が高くなる。
3. 空間速度(SV)が 45,000 /h から 296,000 /h の範囲では、触媒活性はガスの触媒接触時間に比例し、触媒コート層境界膜拡散は触媒反応速度に影響を与えないことが明らかとなった。
4. Standard SCR 反応および NH₃ 酸化反応は O₂ 濃度に応じて反応速度が変化し、O₂ 濃度が上昇するにつれて速い反応速度となる。O₂ 濃度が上昇するにつれて速い反応速度となる。Standard SCR 反応および NH₃ 酸化反応における O₂ の各反応次数は 0.63-0.75 および 0.70-1.51 であり、NH₃ 酸化反応はより高い O₂ 感度を有する。
5. Cu-ZSM-5 上には、それぞれ 250°C, 310°C, および 500°C 付近に NH₃ 脱離ピークを持つ 3 つの NH₃ 吸着点を持つ。このうち 250°C の脱離ピークが Cu に起因するものであると考えられる。
6. 触媒温度 200°C では、Standard SCR 反応の反応速度は NH₃ 吸着量に比例して増加し、触媒上の NH₃ が飽和吸着量となる直前で最大となる。また飽和吸着量へ達した NH₃ は反応阻害物質として働き、反応速度を減少させる。
7. 触媒温度 200°C において、NH₃ が飽和吸着量に達するまでの間は NH₃ 吸着脱離反応が Standard SCR 反応の律速段階となる。

8. NH₃ 吸着脱離反応, Standard SCR 反応, および NH₃ 酸化反応を考慮した NH₃-SCR モデルはハニカム触媒の幾何特性を正しくモデル化しており, 150°C から 600°C の範囲で Standard SCR 反応条件における NO および NH₃ 転化率を正しく予測する.
9. 触媒コート量 150 g/L の高温域において, モデル計算は実験結果より高い NO 転化率を示し, NH₃ 酸化反応のさらなる反応解析が必要であることが示唆された.

第 4 章 排ガス主成分影響を考慮した NH₃-SCR モデルの構築(SSZ-13)

4.1 緒言

本章では、第 3 章で構築した NH₃-SCR モデルの適用範囲の拡大を目的として、実機排ガスの主成分である O₂ や H₂O が NH₃ 吸着脱離反応，Standard SCR 反応，および NH₃ 酸化反応の 3 つの反応に与える影響について検討した．反応速度と O₂，H₂O 濃度の関係から反応次数を算出し，これらのガス濃度影響をパラメータ化して反応式へ適用することで，実排ガス条件においてこれまでよりも広範囲で適用可能な定常 NH₃-SCR モデルを構築した．

今後の触媒研究への応用を考慮して，本章以降では水熱耐久性が高くディーゼル車用触媒として注目を集めているハイシリカゼオライト(chabazite 系)の SSZ-13 を使用する．以下プロトン型の SSZ-13 を H-SSZ13，H-SSZ-13 を Cu イオン交換したものを Cu-SSZ-13 と表記する．

4.2 O₂ と H₂O が Standard SCR 反応と NH₃ 酸化反応に与える影響

4.2.1 実験条件

様々な O₂ と H₂O 濃度条件で Standard SCR 反応および NH₃ 酸化反応の反応速度を計測し，これらのガスが反応に与える影響を調査した．実験条件を表 4.1 および 4.2 に示す．

Table 4.1 Experimental conditions for the effects of O₂ on the standard SCR and NH₃ oxidation.

Condition	Standard SCR	NH ₃ oxidation
NO [ppm]	150	0
NH ₃ [ppm]	150	300
O ₂ [%]	3 - 15	
H ₂ O [%]	10	
N ₂	Balance	
Flow rate [L/min]	22.4	
Catal. size [mm]	φ22.0 × 30.5	
Temperature [°C]	140 - 160	230 - 250, 560 - 580
Catal. coat amount [g/L]	100	
Cell density [cps]	600	

Table 4.2 Experimental conditions for the effects of H₂O on the standard SCR and NH₃ oxidation.

Condition	Standard SCR	NH ₃ oxidation
NO [ppm]	150	0
NH ₃ [ppm]	150	300
O ₂ [%]	10	
H ₂ O [%]	3 - 12	
N ₂	Balance	
Flow rate [L/min]	22.4	
Catal. size [mm]	φ22.0 × 30.5	
Temperature [°C]	150 - 170	280 - 300, 560 - 580
Catal. coat amount [g/L]	100	
Cell density [cpsi]	600	

4.2.2 O₂ 濃度影響の解析

O₂ 濃度を変化させた際の Standard SCR 反応と NH₃ 酸化反応の反応速度を図 4.1 に示す. Standard SCR 反応は, O₂ 濃度の上昇に伴い反応速度が上昇した. O₂ 濃度と反応速度の両対数プロットより反応次数を算出し, 本反応の O₂ の反応次数 0.22 から 0.30 を得た. これらの次数の平均値 0.26 は, 粉末状触媒を用いておこなった実験の結果と一致した^[52]. Standard SCR 反応において, O₂ は Cu を再酸化(Cu⁺→Cu²⁺)することで Cu を活性化することが報告されており, 本実験で得られた O₂ の正の反応次数は Cu の再酸化過程が SCR 反応中で重要な役割を持つことを示唆している.

NH₃ 酸化反応試験では, 250°C 付近からの NH₃ の N₂ への酸化に加え, 550°C 以上の領域での NO への酸化も確認された. そのため, 各反応に対して反応速度を取得した. NH₃ の N₂ への酸化の反応速度は O₂ 濃度の上昇に伴い上昇し, 反応次数は 0.45 となった. この値は Standard SCR 反応より大きく, NH₃ 酸化反応は O₂ 濃度に高い感度を持つことが明らかとなった. さらに高温で生じる NH₃ の NO への酸化では, これらの中で最も大きい 0.76 から 0.79 の反応次数となった. 以上をまとめると, O₂ に対する感度は以下の順となる.

Standard SCR 反応 < NH₃ 酸化反応(to N₂) < NH₃ 酸化反応(to NO)

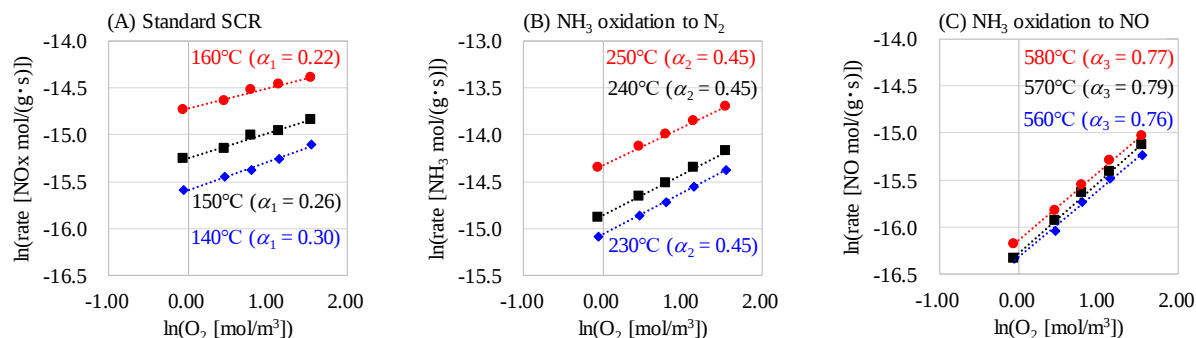


Fig. 4.1 Effects of O₂ concentration on the rates of (A) Standard SCR, (B) NH₃ oxidation to N₂, and (C) NH₃ oxidation to NO. Reaction orders with respect to O₂ are shown in parentheses.

4.2.3 H₂O 濃度影響の解析

前項(4.2.2 章参照)と同様の実験により, H₂O 濃度影響の解析をおこなった. 結果を図 4.2 に示す. Standard SCR 反応および NH₃ の N₂ への酸化反応では, H₂O 濃度が上昇するに従って反応速度が低下したことから, H₂O はこれらの反応に対して阻害効果を持つことが示唆された. 反応次数はそれぞれ Standard SCR 反応が-0.60 から-0.65, NH₃ の N₂ への酸化反応が-0.79 から-1.09 となった. NH₃ に加えて H₂O も Cu 上へ吸着するため, 過剰な H₂O が NH₃ の吸着を阻害することが, 負の次数となった一因であると考えられる. NH₃ の N₂ への酸化反応では, 高温ほど H₂O 影響が小さくなった(反応次数がゼロに近づいた)が, これは高温では H₂O の被覆率が減少し H₂O の反応阻害効果が小さくなるためであると考えられる. 一方, NH₃ の NO への酸化反応では, H₂O の反応次数は前述までの反応次数の傾向と異なり正の値(≈ 0.3)とを示し, NH₃ の NO への酸化と N₂ への酸化の発生メカニズムが異なると考えられる. さらに NH₃ の被覆率が非常に低い 550°C 以上の高温域で特に NO への酸化がみられることから, NH₃ の NO への酸化は NH₃ 被覆率に依存せず, 見かけ上気相の NH₃ と O₂ による表面反応として生じていると考えられる. そのため, 本反応を NH₃-SCR モデルへ考慮する際は(4.1)式で示した反応として組み込んだ.



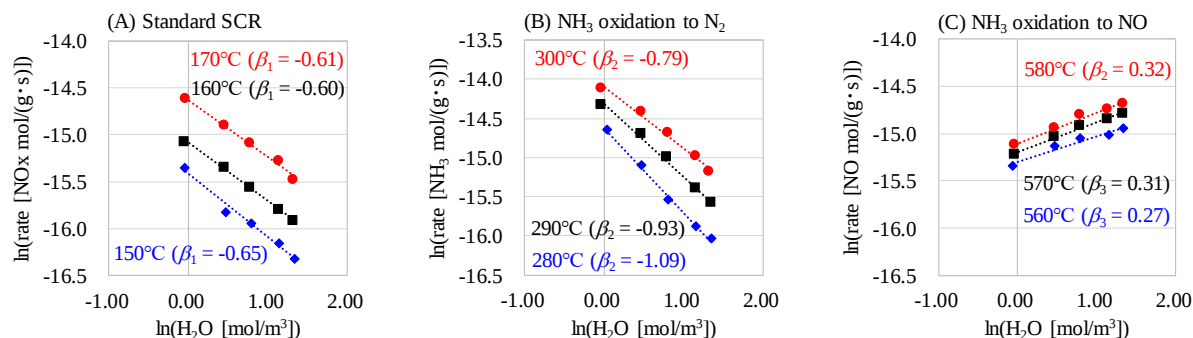


Fig. 4.2 Effects of H₂O concentration on the rates of (A) Standard SCR, (B) NH₃ oxidation to N₂, and (C) NH₃ oxidation to NO. Reaction orders with respect to H₂O are shown in parentheses.

4.2.4 定常 NH₃-SCR モデルの構築

触媒活性に対する O₂ と H₂O の影響を予測可能な NH₃-SCR モデルの構築を目的とし、第3章で構築した NH₃-SCR モデルをベースに、以下(4.2)-(4.4)式に示す反応を考慮しモデル計算をおこなった。定常状態の触媒活性を対象としているため、計算負荷の軽減として NH₃ 吸着脱離反応には Langmuir 型の吸着式を用いた((4.5)式)。ここで K_{NH_3} は NH₃ 吸着平衡定数を表す。使用した反応パラメータを表 4.3 に示す。反応次数はそれぞれの反応実験で得られた結果の平均値とした。なお、各反応の活性化エネルギーの取得に関しては第5章に記載した。モデル計算と比較するためのバリデーション試験として、Standard SCR 反応および NH₃ 酸化反応を対象に、それぞれ異なる O₂ 濃度(5%および 10%)と H₂O 濃度(5%および 10%)の組み合わせで計4通りの実験をおこなった。実験条件を表 4.4 に、Standard SCR 反応と NH₃ 酸化反応の実験と計算結果をそれぞれ図 4.3 と図 4.4 に示す。Standard SCR 反応条件では NO が触媒温度 150°C から還元され、NO 転化率は 350°C まで上昇した。その後 NO 転化率は徐々に減少したが、これは NH₃ 酸化反応の影響である。図中の破線で示す計算結果は、O₂ 濃度が高く H₂O 濃度が低いほど NO 転化率が高くなるという実験結果と同じ傾向を示し、特に 350°C 以下の低温域では本バリデーション試験条件の結果を良好に再現した。一方、高温域では NO の挙動にわずかな乖離がみられたが、その精度向上については次項で説明する。NH₃ 酸化反応試験(図 4.4)においても、計算は NH₃ および NO 挙動を正しく予測した。さらに図 4.5 および図 4.6 では、横軸に試験結果を縦軸に計算結果を取り、NH₃ および NO 計算結果の整合性を定量的に評価した。Standard SCR 反応条件における NO 転化率と NH₃ 転化率、NH₃ 酸化反応条件における NO 収率と NH₃ 転化率に関する相関係数(R^2)は 0.974 から 0.996 となり、反応次数を考慮することで NH₃-SCR モデルは O₂ と H₂O の影響を高い精度で予測できることを示した。

$$r_{\text{SCR}} = \frac{d[\text{NO}]}{dt} = k_1 [\text{NO}] [\text{O}_2]^{\alpha_1} [\text{H}_2\text{O}]^{\beta_1} \theta_{\text{NH}_3} \quad (4.2)$$

$$r_{\text{NH}_3\text{toN}_2} = \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = k_2 [\text{O}_2]^{\alpha_2} [\text{H}_2\text{O}]^{\beta_2} \theta_{\text{NH}_3} \quad (4.3)$$

$$r_{\text{NH}_3\text{toNO}} = \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = k_3 [\text{NH}_3] [\text{O}_2]^{\alpha_3} [\text{H}_2\text{O}]^{\beta_3} \quad (4.4)$$

$$\theta_{\text{NH}_3} = \frac{K_{\text{NH}_3} [\text{NH}_3]}{1 + K_{\text{NH}_3} [\text{NH}_3]} \quad (4.5)$$

Table 4.3 Kinetic parameters for the model calculations.

Reaction	Pre-exponential factor	Activation energy [kJ/mol]	Reaction order of O ₂	Reaction order of H ₂ O
NH ₃ ads./des.	4.0×10 ⁻⁵	78.3	-	-
Standard SCR	8.0×10 ⁹	67.5	α ₁ = 0.26	β ₁ = -0.62
NH ₃ oxi. to N ₂	1.0×10 ⁹	112.1	α ₂ = 0.45	β ₂ = -0.94
NH ₃ oxi. to NO	5.0×10 ⁸	84.8	α ₃ = 0.77	β ₃ = 0.30

Table 4.4 Experimental conditions for model validation.

Condition	Standard SCR	NH ₃ oxidation
NO [ppm]	150	0
NH ₃ [ppm]	150	300
O ₂ [%]	5, 10	
H ₂ O [%]	5, 10	
N ₂	Balance	
Flow rate [L/min]	22.4	
Catal. size [mm]	φ22.0 × 30.5	
Temperature [°C]	150-600	
Catal. coat amount [g/L]	100	
Cell density [cpsi]	600	

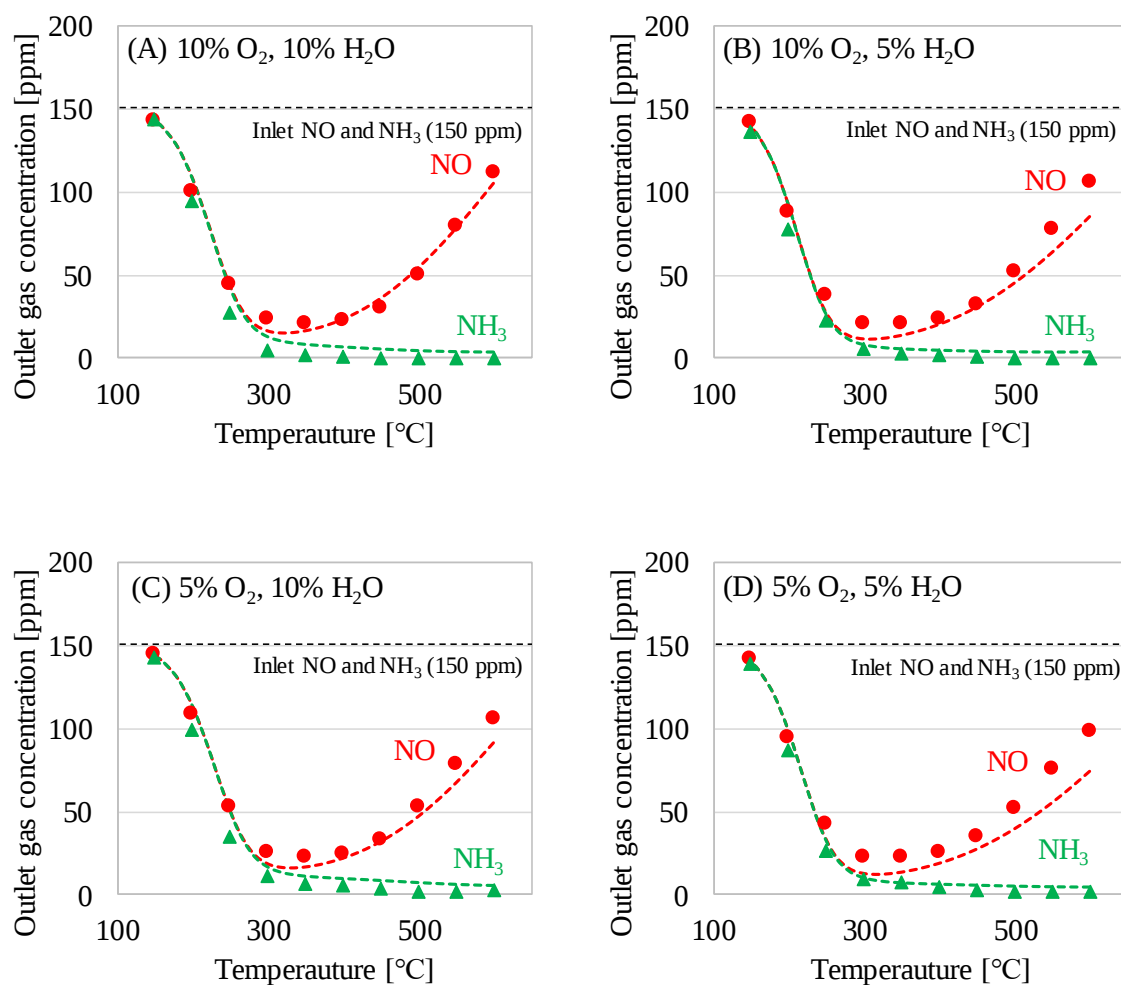


Fig 4.3 Outlet NO and NH_3 concentrations of the calculated (dotted lines) and experimental (dots and triangles) results plotted against catalyst temperature for the standard SCR. Conditions: 150 ppm NO, 150 ppm NH_3 , 5 or 10% O_2 , 5 or 10% H_2O in N_2 balance.

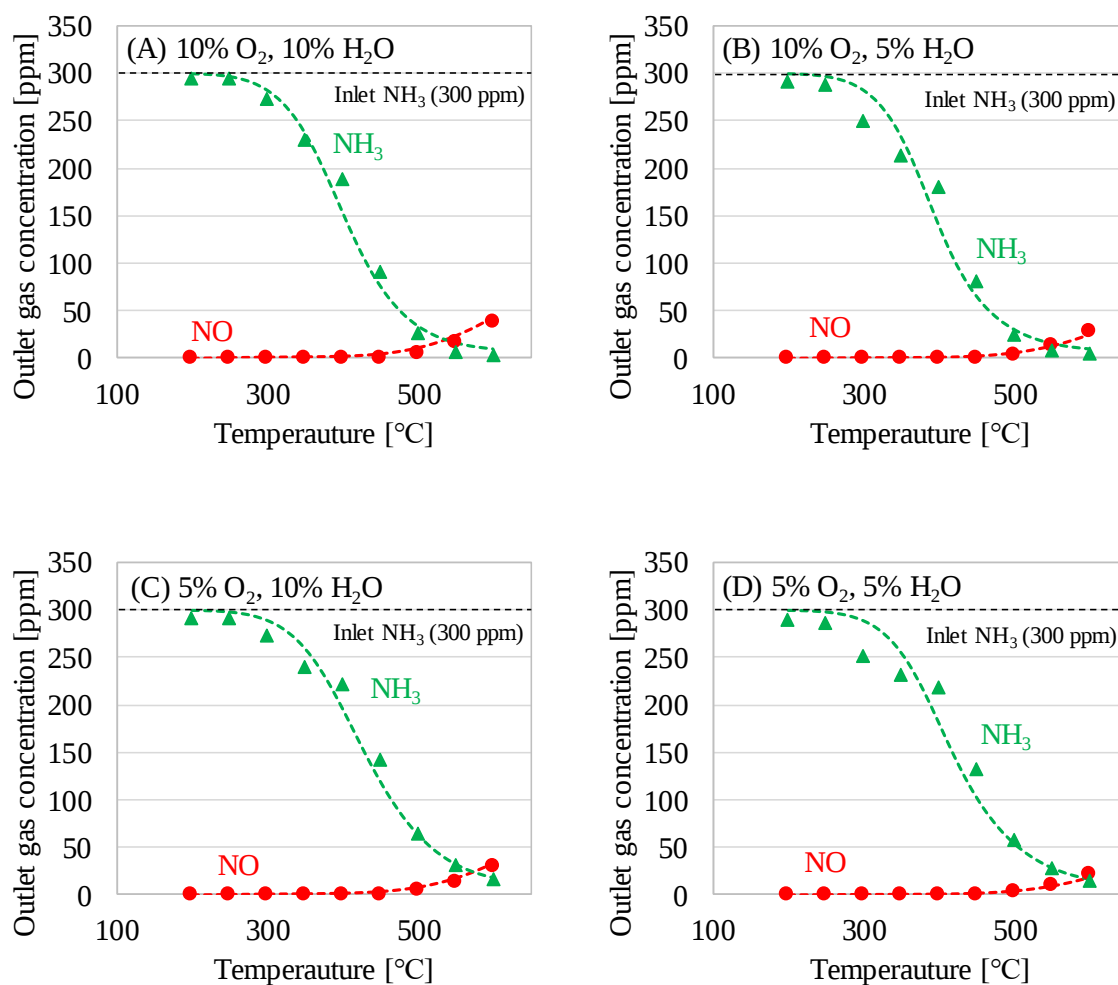


Fig 4.4 Outlet NO and NH_3 concentrations of the calculated (dotted lines) and experimental (dots and triangles) results plotted against catalyst temperature for the NH_3 oxidation. Conditions: 300 ppm NH_3 , 5 or 10% O_2 , 5 or 10% H_2O in N_2 balance.

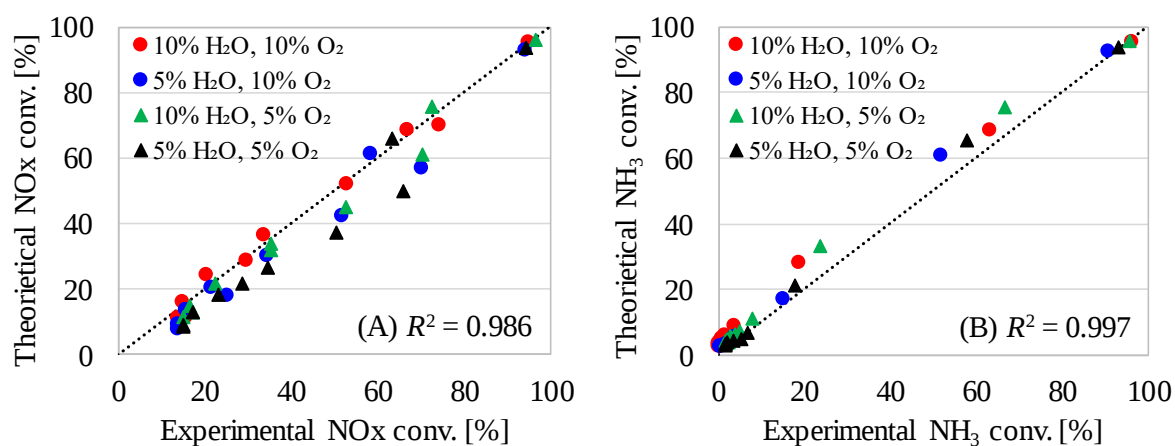


Fig. 4.5 Theoretical conversions versus experimental conversions of (A) NO and (B) NH_3 for the standard SCR.

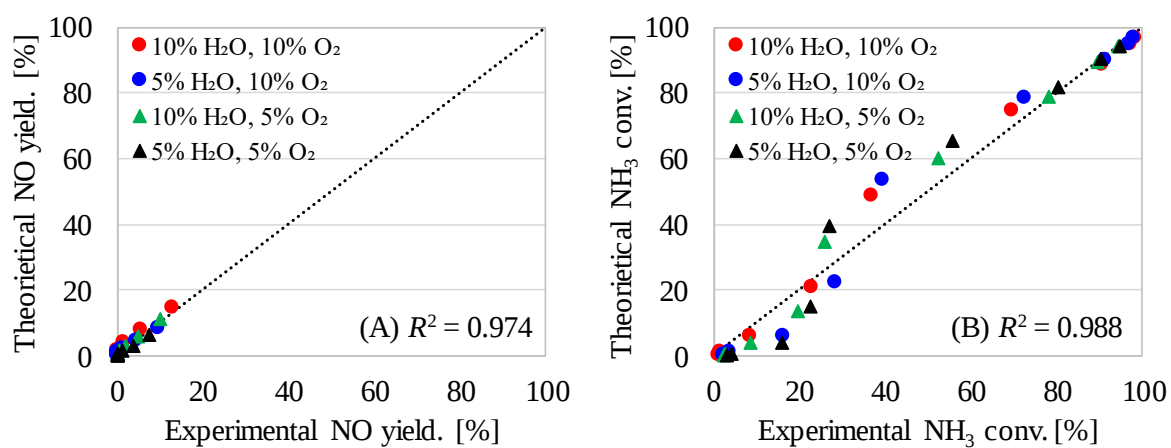


Fig. 4.6 Theoretical conversions versus experimental conversions of (A) NO and (B) NH_3 for the NH_3 oxidation.

4.3 H₂O と NH₃ の競争吸着に基づいた定常 NH₃-SCR モデルの構築

前項で O₂ と H₂O が触媒反応に与える影響を反応次数としてモデル化し、反応速度式へ組み込み、350°C 以下の温度領域ではこれらのガス種の影響を踏まえた触媒活性を正しく予測できることを示したが、350°C 以上の高温域における予測精度低下の課題が明らかとなった。H₂O の反応次数は、触媒温度の上昇に伴い負の値からゼロへ近づくため、H₂O の触媒への吸着による反応阻害影響があることを示唆している。つまり H₂O の被覆率上昇に従い NH₃ 被覆率が低下し、これらの反応の反応速度が低下したと考えられる。H₂O の被覆率は触媒温度により変化するが、前項で構築した NH₃-SCR モデルでは本現象を反応次数という定数で定義したため、H₂O 被覆率が低下する高温域で実験と計算の結果に乖離が生じたと考えられる。そこで本章では、H₂O の持つ反応阻害影響を詳細に調査し、吸着脱離反応を考慮することで本モデルの精度向上を図った。

4.3.1 実験条件

様々な H₂O 濃度条件において NH₃-TPD 試験を実施し、H₂O 濃度が NH₃ 吸着量に与える影響を調査した。同様に H₂O が Standard SCR 反応および NH₃ 酸化反応に与える影響を検討した。実験条件を表 4.5 に示す。

Table 4.5 Experimental conditions for the effects of H₂O on the standard SCR and NH₃ oxidation.

Condition	NH ₃ -TPD	Standard SCR	NH ₃ oxidation
NO [ppm]	0	300	0
NH ₃ [ppm]	300	300	300
O ₂ [%]	0	10	
H ₂ O [%]	0-15	0, 2	
N ₂	Balance		
Flow rate [L/min]	22.4		
Catal. size [mm]	ϕ22.0 × 30.5		
Temperature [°C]	170 (+10°C/min)	150 - 600	
Catal. coat amount [g/L]	100		
Cell density [cpsi]	600		

4.3.2 異なる H₂O 濃度下での NH₃-TPD

異なる H₂O 濃度条件で NH₃-TPD 試験をおこなった. 0%, 2%, および 10% H₂O 供給時の NH₃ 脱離の温度プロファイルを図 4.7 に示す. H₂O 濃度の増加に伴い, 触媒からの NH₃ 脱離量が減少した. 吸着点上の NH₃ 吸着量を定量的に解析するために, NH₃ の脱離曲線をガウス関数によりピーク分離した((2.9)式). 一例として 10% H₂O 条件でピーク分離した結果を図 4.8 に示す. NH₃-TPD 試験の結果において, 低温側と高温側にそれぞれ NH₃ 脱離ピークを確認し, 2 つの NH₃ 吸着点を仮定して最小二乗法により各吸着点の NH₃ 脱離量(吸着量)や脱離ピーク温度を求めた. 各 H₂O 濃度での NH₃-TPD 試験結果に上記の処理をおこない, それぞれの吸着点ごとに正規化した脱離量と脱離ピーク温度を求めた結果を図 4.9 に示す. 第 5 章で実施した NH₃-TPD 試験の結果より低温側の NH₃ 脱離ピークが Cu, 高温側の NH₃ 脱離ピークが Brønsted 酸点に起因することが明らかとなったため, ここでは低温側 NH₃ 脱離ピークを Cu, 高温側を Brønsted 酸点と表記する. Brønsted 酸点に起因する NH₃ 吸着点は, H₂O 濃度に関わらず NH₃ 脱離量と脱離ピーク温度が一定となった. 一方, Cu に起因する NH₃ 吸着点は, H₂O 濃度の上昇に伴い NH₃ 脱離ピーク温度を維持したまま NH₃ 脱離量が大きく低下した. したがって H₂O は Brønsted 酸点への NH₃ 吸着には影響を与えず, Cu 上の NH₃ と競争的に吸着すると考えられる. 0% H₂O 条件と 10% H₂O 条件の NH₃ の脱離曲線の差分から H₂O の脱離活性化エネルギーを見積もった(図 4.10 参照). 差分が H₂O の吸着量に相当すると考えると, H₂O-TPD は 243°C に脱離ピークが存在することになるが, これは NH₃-TPD 試験における低温側の脱離ピーク温度とほぼ同じであり, H₂O 脱離活性化エネルギーは Cu へ吸着した NH₃ の脱離活性化エネルギーと近い値であることが示唆された.

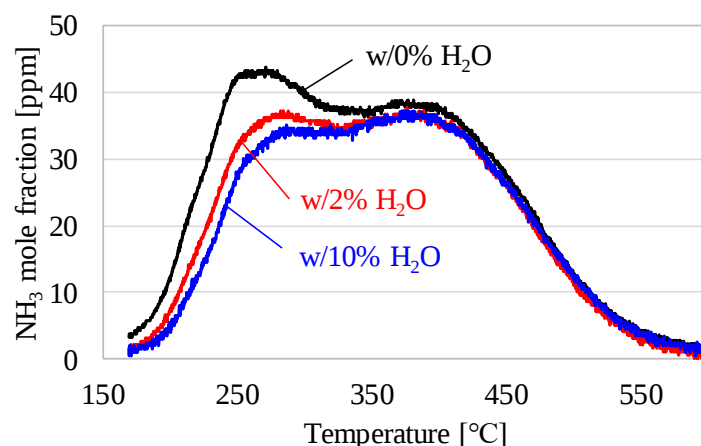
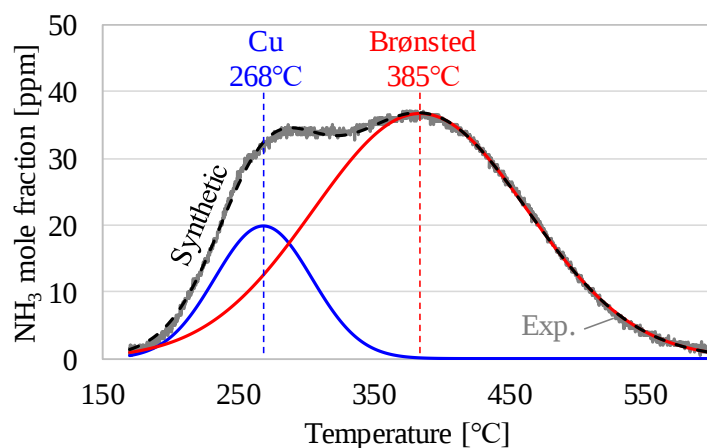
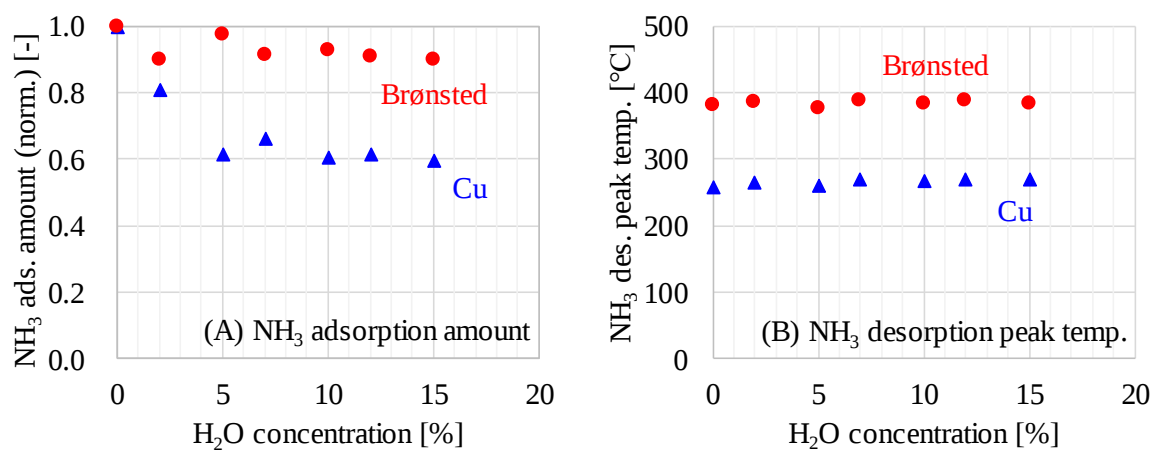
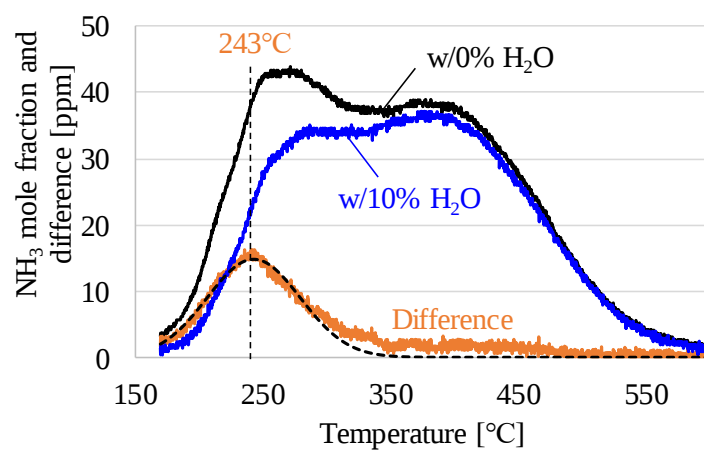


Fig. 4.7 NH₃-TPD curves at several H₂O conditions.


 Fig. 4.8 Curve fitting of NH₃-TPD w/10% H₂O condition. (Gaussian)

 Fig. 4.9 (A) Normalized NH₃ adsorption amount and (B) NH₃ desorption peak temperature.

 Fig. 4.10 Difference of NH₃ desorption between NH₃-TPD with 0% and 10% H₂O conditions.

4.3.3 H₂O と NH₃ の競争吸着を考慮した定常 NH₃-SCR モデル

4.2 項で構築した NH₃-SCR モデル内の H₂O 濃度の影響について、反応次数ではなく H₂O と NH₃ の競争吸着として表すことで、より実現象に則した数値解析モデルを構築した。反応速度式は前項で考慮したもの((4.2)-(4.4)式)から H₂O に関する項を消去し、(4.6)-(4.8)式で表した。なお NH₃ の NO への酸化は前項のモデル同様に気相 NH₃ の表面反応として扱った。

$$r_{\text{SCR}} = \frac{d[\text{NO}]}{dt} = k_1[\text{NO}][\text{O}_2]^{a_1}\theta_{\text{NH}_3} \quad (4.6)$$

$$r_{\text{NH}_3\text{toN}_2} = \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = k_2[\text{O}_2]^{a_2}\theta_{\text{NH}_3} \quad (4.7)$$

$$r_{\text{NH}_3\text{toNO}} = \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = k_3[\text{NH}_3][\text{O}_2]^{a_3}[\text{H}_2\text{O}]^{\beta_3} \quad (4.8)$$

NH₃ は H₂O と競争的に触媒へ吸着するので、それぞれの吸着脱離に関する平衡は被覆率 θ_{NH_3} と $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$ を用いて以下のように書ける。ここで K はそれぞれの吸着平衡定数を示す。

$$K_{\text{NH}_3} = \frac{\theta_{\text{NH}_3}}{[\text{NH}_3] \cdot (1 - \theta_{\text{NH}_3} - \theta_{\text{H}_2\text{O}})} \quad (4.9)$$

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\theta_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}_2\text{O}] \cdot (1 - \theta_{\text{NH}_3} - \theta_{\text{H}_2\text{O}})} \quad (4.10)$$

上式を θ_{NH_3} と $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$ について解くと以下の式が得られる。

$$\theta_{\text{NH}_3} = \frac{K_{\text{NH}_3}[\text{NH}_3]}{1 + K_{\text{NH}_3}[\text{NH}_3] + K_{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}]} \quad (4.11)$$

$$\theta_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}]}{1 + K_{\text{NH}_3}[\text{NH}_3] + K_{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}]} \quad (4.12)$$

得られた被覆率 θ_{NH_3} を(4.6)-(4.7)式へ代入することで、定常時の NH₃ と H₂O の競争吸着を考慮することができる。本 NH₃-SCR モデルで使用した活性化エネルギーは前項と同じとし、H₂O の脱離活性化エネルギーは NH₃ の脱離活性化エネルギーと近い値であるため、同じ値(78.3 kJ/mol)を使用した。Standard SCR 反応および NH₃ 酸化反応の計算結果をそれぞれ図 4.11 および図 4.12 に示す。H₂O 影響を反応次数で示したモデルと比較して Standard SCR 反応の高温域での触媒活性の予測精度が向上した(相関係数 $R^2 > 0.979$)。したがって H₂O の反応阻害影響は NH₃ との競争吸着として考慮することで、より高い精度で触媒活性予測が可能になることが分かった。

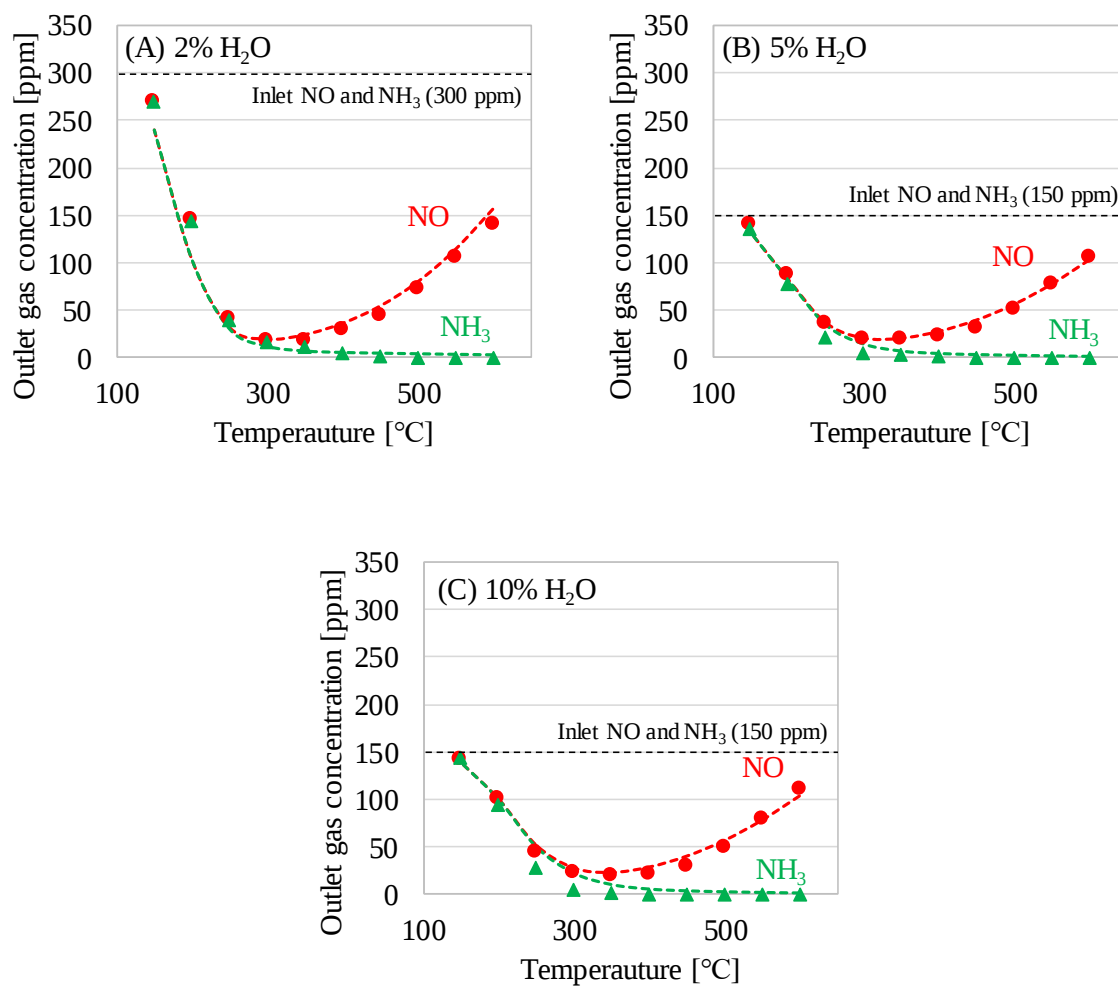


Fig 4.11 Outlet NO and NH_3 concentrations of the calculated (dotted lines) and experimental (dots and triangles) results plotted against catalyst temperature for the standard SCR. Conditions: 150 or 300 ppm NO, 150 or 300 ppm NH_3 , 10% O_2 , 2, 5, or 10% H_2O in N_2 balance.

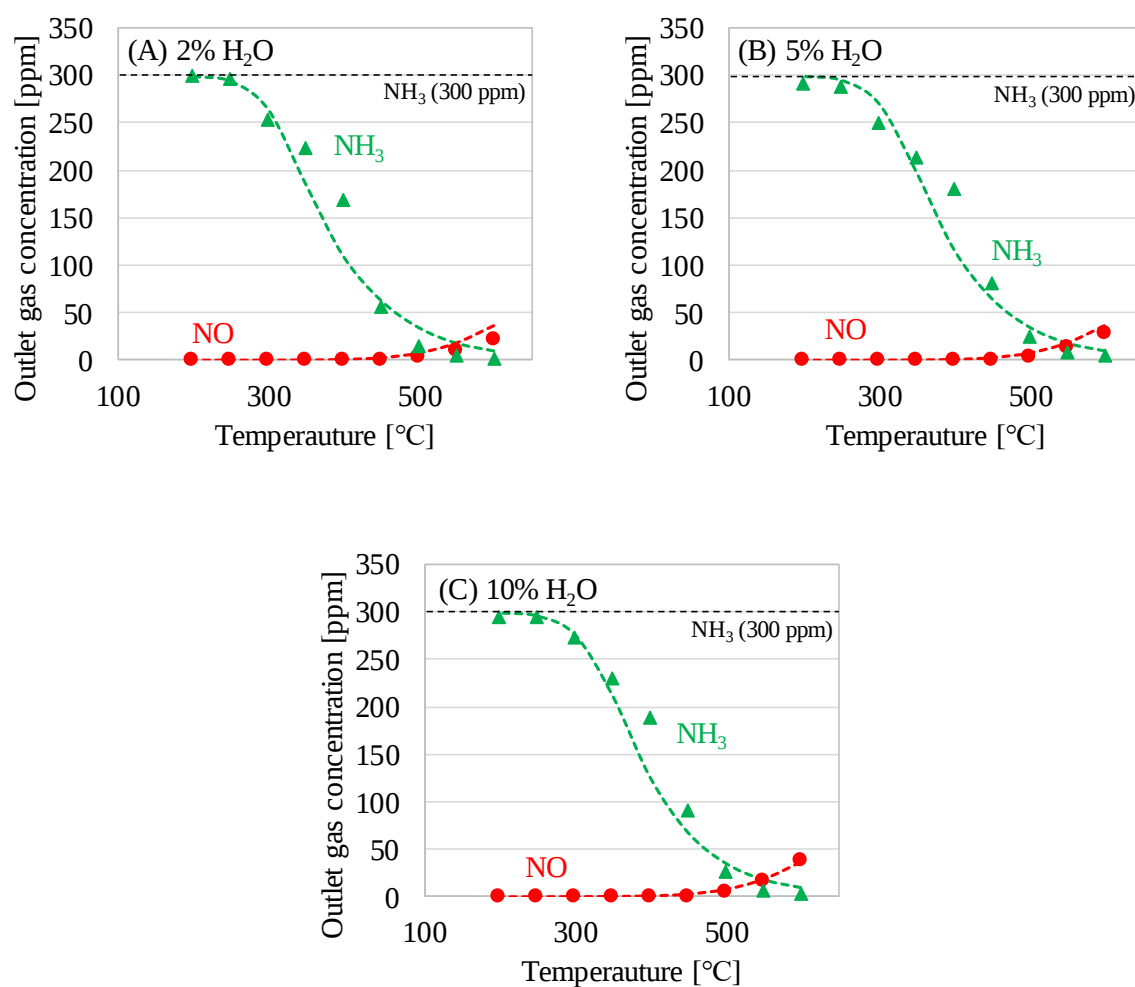


Fig 4.12 Outlet NO and NH_3 concentrations of the calculated (dotted lines) and experimental (dots and triangles) results plotted against catalyst temperature for the NH_3 oxidation. Conditions: 300 ppm NH_3 , 10% O_2 , 2, 5, or 10% H_2O in N_2 balance.

4.4 第4章のまとめ

本章では、NH₃-SCR モデルの適用範囲拡大を目的として、ハニカム状 Cu-SSZ-13 触媒を用いた感度解析をおこない、触媒反応スキームへ展開した。はじめに、排出ガス中に含まれる O₂ と H₂O に着目し、これらの化学種が SCR 反応へ与える影響を調査した。続いてこれらの影響を考慮した NH₃-SCR モデルを構築し、その整合性を検証した。本章で得られた知見を以下に記す。

1. O₂ は Standard SCR 反応と NH₃ 酸化反応に対して正の反応次数を持ち、O₂ 濃度が高いほど反応速度が上昇する。
2. H₂O は Standard SCR 反応に対して負の反応次数を持ち反応を阻害する。一方、NH₃ の N₂ への酸化に対しては負の反応次数を持つが NO への酸化に対しては正の反応次数を持ち、NH₃ 酸化反応は N₂ への酸化と NO への酸化で反応メカニズムが異なると考えられる。
3. O₂ と H₂O の反応次数を考慮した NH₃-SCR モデル((4.2)-(4.4)式)は、Standard SCR 反応と NH₃ 酸化反応条件における触媒活性を正しく予測する(相関係数 $R^2 > 0.974$)が、高温域での Standard SCR 反応の触媒活性の予測精度が低下した。この理由は、H₂O と NH₃ の触媒上への競争吸着によるもので、H₂O 濃度が高いほど触媒上へ吸着可能な NH₃ 量は少なくなる。また、H₂O は NH₃ の脱離ピーク温度に影響を与えない。
4. H₂O と NH₃ の競争吸着を Langmuir 型の吸着式((4.11), (4.12)式)で表現した NH₃-SCR モデルは、H₂O の反応阻害影響を反応次数で表したモデルに比べて、特に高温域の触媒活性の予測精度が向上する。

第 5 章 実験的知見に基づく NH₃-SCR 反応に関する 詳細反応スキームの構築 (SSZ-13)

5.1 緒言

第 4 章では、数値解析モデルの精度向上と適用範囲拡大を目的に、NH₃ 吸着脱離反応、Standard SCR 反応、および NH₃ 酸化反応の 3 つの反応を反応次数や競争吸着の影響を組み込んだ反応速度式で表現し、実排ガスの主要成分である O₂ と H₂O の影響を考慮した定常 NH₃-SCR モデルの構築をおこなった。しかし SCR 触媒上では、上記の反応に加えて NO₂/NO_x 比に応じて Fast SCR 反応や NO₂ SCR 反応が生じるほか、NO 酸化反応といった様々な副反応が報告されている(第 1 章参照)。数値解析モデルの構築に関する先行研究では、このような複数の反応を考慮した総括反応モデルがいくつか報告されている^[74-91]。一方、これらの数値解析モデルには多数の予測式が含まれており、その反応スキームを実験的に得た例はない。

そこで本研究では、数値計算モデルに関する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、実験的に反応スキームを構築することを目的として、Cu レドックス反応や SCR 反応に関わる副反応の反応式をハニカム触媒を用いた実スケールレベルでの実験により取得した。この結果、モデルベース開発における SCR 触媒活性の予測において実測に基づく反応スキームのみで構成された NH₃-SCR モデルの構築が可能となり、実使用条件のような複雑な排ガス組成に対して詳細な反応分析が可能となることが期待できる。実験には H-SSZ-13 と Cu-SSZ-13 をそれぞれハニカム状コーゼライト基質へ担持した 2 種類のハニカム触媒を使用し、各触媒で起こる反応を同定し、反応スキームを整理した。

5.2 NH₃ 吸着脱離反応

5.2.1 実験条件

H-SSZ-13 と Cu-SSZ-13 を用いて NH₃-TPD 試験を実施し、NH₃ 吸着点を解析した。実験条件を表 5.1 に示す。実験の前処理としてハニカム触媒を 5 分間 10% O₂、500°C 雰囲気下に晒し、触媒上へ吸着した NH₃ をすべて脱離、反応させて触媒に NH₃ が残留しない状態から実験を開始した。前処理後、触媒温度 170°C および 230°C の条件で 300 ppm NH₃ を 30 分間供給し、その後 30 分間 N₂ パージをおこない触媒温度を昇温した。触媒の昇温速度は 5-10°C/min とした。

Table 5.1 Experimental condition for the NH₃-TPD.

Condition	NH ₃ -TPD
NH ₃ [ppm]	300
N ₂	Balance
Flow rate [L/min]	22.4
Catal. size [mm]	φ22.0 × 30.5
Temperature [°C]	170 (+5,8,10°C/min), 230 (+10°C/min)
Catal. coat amount [g/L]	100
Cell density [cpsi]	600

5.2.2 NH₃ 吸着点の解析

図 5.1 に H-SSZ-13 と Cu-SSZ-13 の NH₃-TPD 試験時の触媒温度とガス濃度履歴を示す。NH₃ 供給直後は H-SSZ-13 と Cu-SSZ-13 の両触媒に NH₃ が吸着し、触媒下流から NH₃ は検出されなかった。NH₃ 供給開始約 1.5 分後から両触媒で NH₃ が計測されたが、その濃度の立ち上がりは Cu-SSZ-13 が緩やかとなった。30 分後の N₂ パージの際には、Cu-SSZ-13 に物理吸着していた NH₃ が H-SSZ-13 に比べて緩やかに脱離し、長時間計測された。物理吸着を差し引いた触媒上の NH₃ 吸着量はそれぞれ H-SSZ-13 が 1.12×10^{-3} mol, Cu-SSZ-13 が 1.44×10^{-3} mol となり、Cu 上へ吸着する NH₃ 量は Brønsted 酸点上へ吸着する NH₃ 量より多いことが分かった。Janssens らや Komatsu らは、1 つの Cu 原子へ 2 つもしくは 4 つの NH₃ 分子が吸着し、 $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{NH}_3)_2]^+$ や $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ といった錯体を形成すると報告している^[53,116]。図 5.2 に触媒昇温時の NH₃ 脱離の詳細な温度プロファイルを示す。Cu-SSZ-13 の結果にはガウス型のピーク分離の結果も掲載した。H-SSZ-13 では 407°C に 1 つの NH₃ 脱離ピークがあるのに対して、Cu-SSZ-13 では 2 つの脱離ピークが観察された。Cu-SSZ-13 の結果をピーク分離により解析した結果、低温ピーク (LT peak) が 263°C、高温ピーク (HT peak) が 404°C であり、高温ピーク位置が H-SSZ-13 の NH₃ 脱離ピークと等しいことから、低温側が Cu、高温側が Brønsted 酸点へ吸着した NH₃ によるものと考えられる。O₂ 前処理により Cu の酸化状態は 2 価 (Cu²⁺) となっていることから、NH₃ 吸着脱離反応に関して以下の反応を得た。



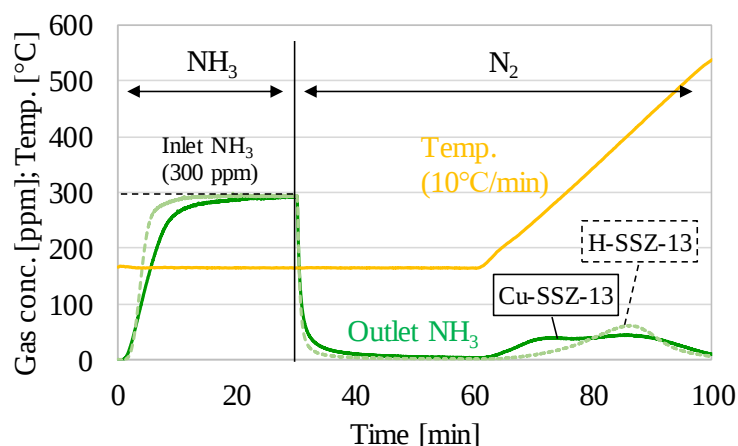


Fig. 5.1 Catalyst temperature and outlet gas concentrations during the NH₃-TPD experiment for the Cu-SSZ-13 (Cu²⁺).

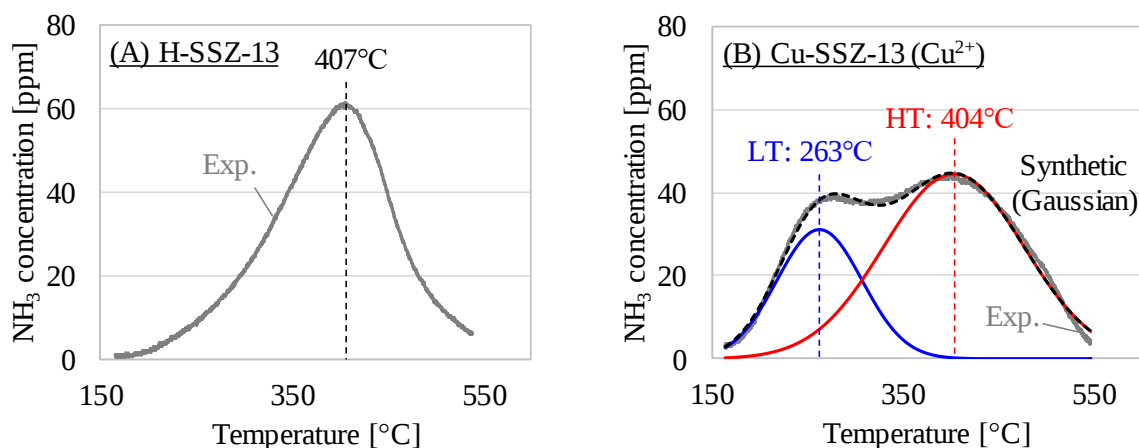


Fig. 5.2 NH₃-TPD curves for the (A) H-SSZ-13 and (B) Cu-SSZ-13 (Cu²⁺).

続いて 1 価の Cu の NH₃ 吸着脱離特性を解析するために、O₂ 前処理後にはじめに NH₃ を、続いて NO を供給し反応させて Cu を 1 価(Cu⁺)へ還元した後に NH₃-TPD 試験をおこなった。実験結果を図 5.3 に示す。NH₃ 吸着後に NO を供給すると NO が反応し、その後再び NH₃ を供給した後に触媒温度を昇温させると、Cu²⁺での NH₃-TPD と同様に 2 つのピークが確認された。ピーク分離を実施したところ、低温ピークが 262°C、高温ピークが 400°C となり、Cu²⁺を用いた NH₃-TPD の結果(図 5.2 (B))と一致した。よって Cu²⁺と Cu⁺で NH₃ 吸着脱離特性は同等であり、Cu 上の電荷は保存されるとして以下の反応を得た。



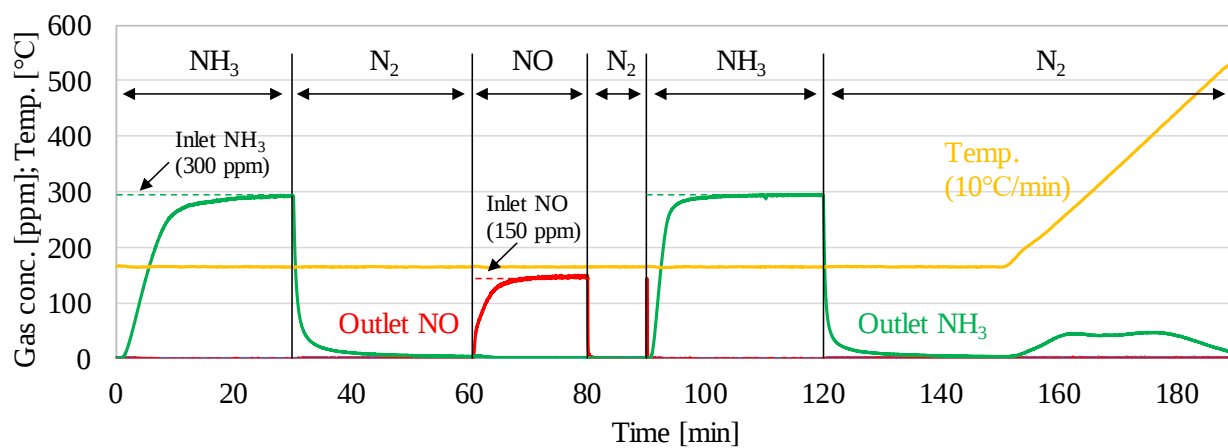


Fig. 5.3 Catalyst temperature and outlet gas concentrations during the NH_3 -TPD experiment for the Cu-SSZ-13 (Cu^+).

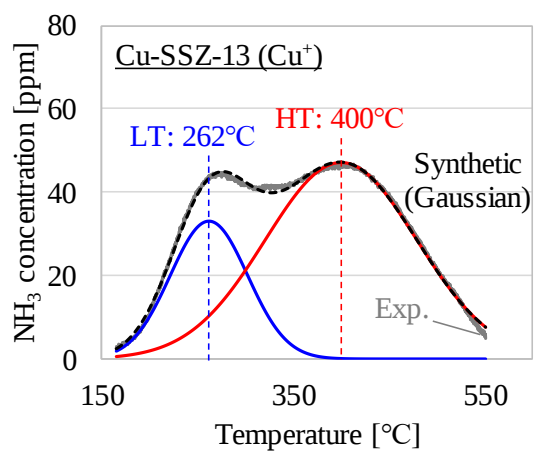


Fig. 5.4 NH_3 -TPD curves for the Cu-SSZ-13 (Cu^+).

5.2.3 NH₃ 脱離の活性化エネルギー

NH₃ 脱離の活性化エネルギー取得手法として、マイクロカロリメータを使用した直接計測や昇温脱離法により推算する方法が挙げられる^[94, 105-108]。本研究では後者の手法を採用し、Cu-SSZ-13 を用いて複数の触媒昇温速度で NH₃-TPD 試験をおこない、(2.8)式で表される触媒昇温速度と脱離ピークの関係から NH₃ の脱離活性化エネルギーを算出した。図 5.5 に結果を示す。各プロットは NH₃-TPD 試験の触媒昇温過程において、触媒昇温速度(5,8,10°C/min)と NH₃ 脱離ピーク温度の関係を示している。すべての昇温速度条件で 2 つの NH₃ 脱離ピークが観測されたためピーク分離を実施し、低温側と高温側でそれぞれプロットした。低温側ピークのプロットで示される Cu 上の NH₃ 脱離活性化エネルギーは 78.3 kJ/mol、高温側ピークのプロットで示される Brønsted 酸点の NH₃ 脱離活性化エネルギーは 103.2 kJ/mol となった。

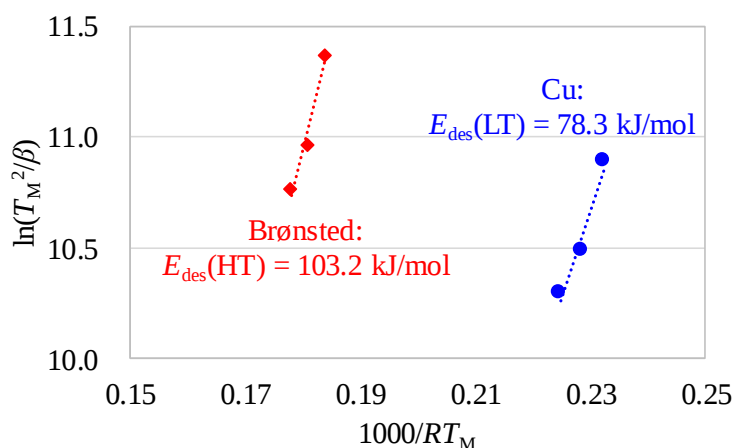


Fig. 5.5 Plots of heating rates and the NH₃ desorption peak temperature for the Cu-SSZ-13.

5.2.4 Cu 量の推定

NH₃ 吸着量と Cu 量の関係を見積もるために、複数の異なるイオン交換率の Cu-SSZ-13 を用いて H₂-TPR(Temperature programmed reduction)を実施した。反応ガスとして H₂ を流通させた後に触媒温度を昇温させることで、H₂ が Cu を還元する特性を利用して H₂ 消費量から触媒上の Cu を定量した。イオン交換率と Cu 量の間を関図 5.6 に示す。図中の近似線で示すようにイオン交換率 50%以上において変曲がみられた。高イオン交換率の触媒では、Cu は触媒へ Cu イオンとして存在するだけでなく、触媒上で Cu クラスタや、酸化銅(Cu_xO_y)として析出することが原因である。本研究で用いた Cu-SSZ-13 はイオン交換率が 92%であったため、高イオン交換率時の近似式を用いて Cu 量を推定し、2.50×10⁻⁴ mol/cat-g を得た。

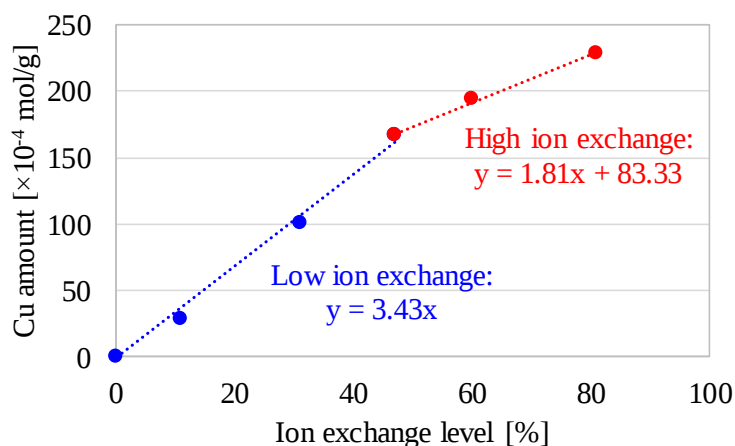


Fig. 5.6 Cu amount versus Cu ion exchange level.

5.2.5 モデル計算によるパラメータ整合性の確認

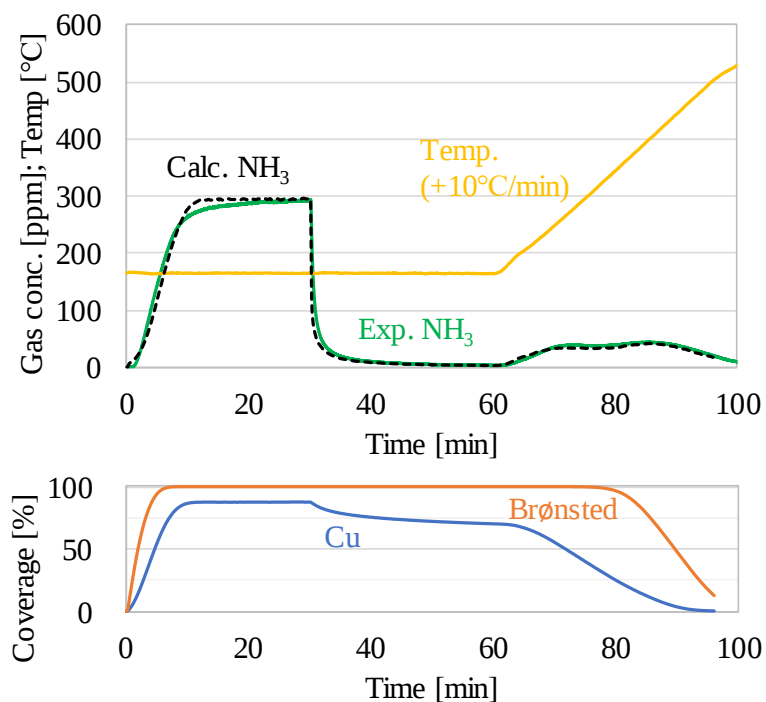
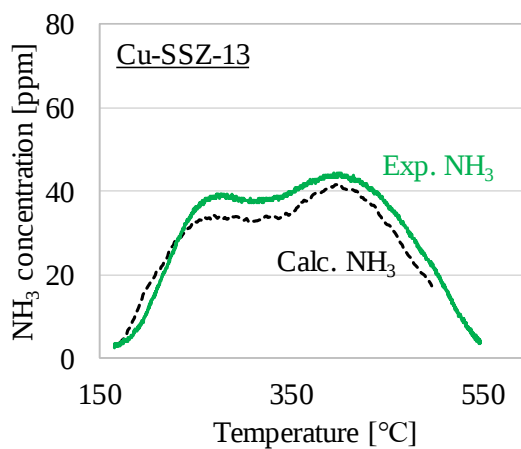
上記で得られた結果をもとに Cu-SSZ-13 への NH₃ 吸着脱離反応をモデル化し、反応計算をおこなった。NH₃ 吸着サイト数は H₂-TPR から推算された Cu 量に対して 4 倍とした^[53,116]。考慮した反応とその反応速度式を表 5.2 に、結果を図 5.7 および図 5.8 に示す。第 3 章で示した NH₃ 吸着点を 1 点で表したモデル (Single-site model) と比較して Cu と Brønsted 酸点の 2 つの NH₃ 吸着点を考慮したモデル (Multi-site model) は、複数の NH₃ 脱離ピークを持つ NH₃ 吸着脱離特性を精度よく再現した。計算で使用した反応パラメータを表 5.3 に示す。これは実験的に求めた NH₃ の脱離活性化エネルギーとは異なるが、(1.21) 式で示す Temkin 型の脱離活性化エネルギーへ定常時の NH₃ 被覆率 (Cu: 70.0%, Brønsted 酸点: 100%) を代入することで、実験から算出された活性化エネルギーとほぼ同じ値となる。本パラメータを用いて異なる温度 (230°C) で実施した NH₃-TPD 試験と計算結果を図 5.9 および図 5.10 に示す。温度条件を変更した際も本モデルは正しく NH₃ 吸着脱離特性を予測し、パラメータの妥当性を確認した。

Table 5.2 Reactions and rate expressions for the NH₃ adsorption and desorption.

Reaction	Reaction rate
NH ₃ ads./des. (Cu)	$r_1 = k_{1,f}[\text{NH}_3](1 - \theta_{\text{NH}_3\text{-Cu}}) - k_{1,b}[\text{NH}_3]\theta_{\text{NH}_3\text{-Cu}}$
NH ₃ ads./des. (Brønsted)	$r_2 = k_{2,f}[\text{NH}_3](1 - \theta_{\text{NH}_3\text{-Brønsted}}) - k_{2,b}[\text{NH}_3]\theta_{\text{NH}_3\text{-Brønsted}}$

Table 5.3 Kinetic parameters for NH₃ adsorption and desorption.

Reaction	A_f	E_f [kJ/mol]	A_b	E_b [kJ/mol]
NH ₃ ads./des. (Cu)	3.0	0	2.5×10^{10}	155.0 ($\alpha = 0.38$)
NH ₃ ads./des. (Brønsted)	7.0	0	1.0×10^{11}	195.0 ($\alpha = 0.13$)


 Fig. 5.7 Model calculation for the NH₃-TPD for Cu-SSZ-13 at 170°C.

 Fig. 5.8 NH₃-TPD curves of the experimental and calculation result from 170°C.

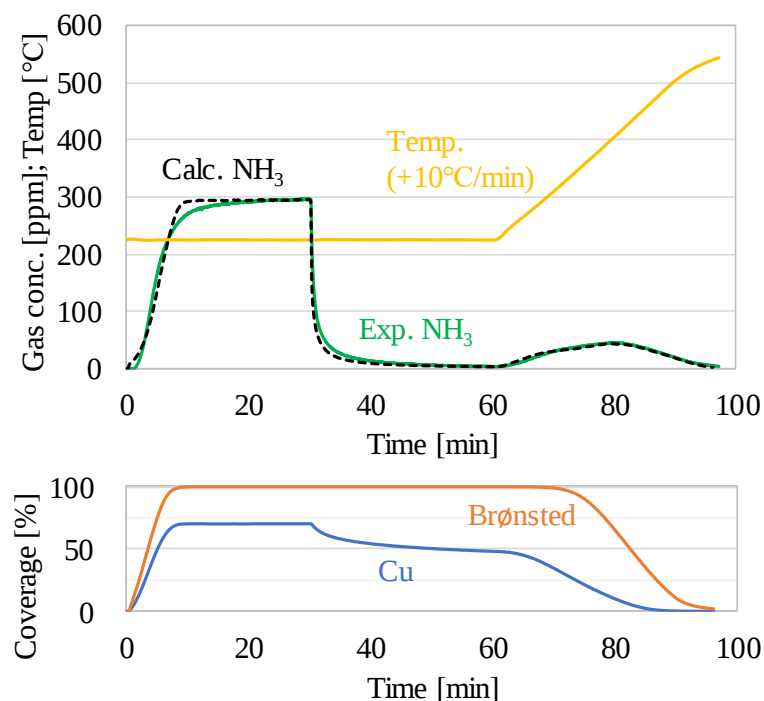


Fig. 5.9 Model calculation for the NH₃-TPD for the Cu-SSZ-13 at 230°C.

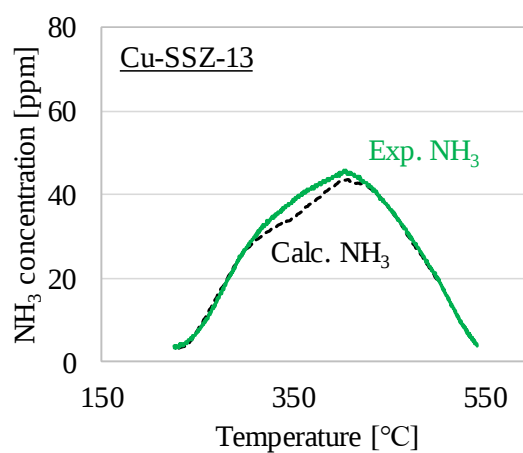


Fig. 5.10 NH₃-TPD curves of the experimental and calculation result from 230°C.

5.3 NH₃ 酸化反応

5.3.1 実験条件

H-SSZ-13 および Cu-SSZ-13 を用いて NH₃ 酸化反応の反応性解析をおこなった. 実験条件を表 5.4 に示す. はじめに NH₃ 酸化反応条件下で, 触媒温度を変化させた際の NH₃ 酸化特性を計測した. 続いて反応率が 30%となる温度領域でアレニウスプロットを描き活性化エネルギーを得た. 第 3 章でハニカム触媒における触媒コート層内拡散の影響が小さいことが明らかとなったため, 以降はハニカム触媒を用いて反応パラメータを計測した.

Table 5.4 Experimental conditions for the NH₃ oxidation.

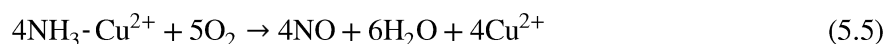
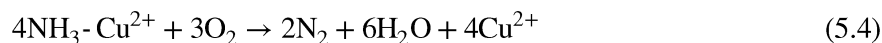
Condition	NH ₃ oxidation (Arrhenius)	NH ₃ oxidation (Overall)
NH ₃ [ppm]	300	
O ₂ [%]	10	
H ₂ O [%]	10	
N ₂	Balance	
Flow rate [L/min]	22.6	
Catal. size [mm]	φ22.0 × 30.5	
Catal. coat amount [g/L]	100	
Cell density [cpsi]	600	
Temperature [°C]	280 – 310, 560 – 600	200 – 600

5.3.2 NH₃ 酸化反応の反応解析

触媒温度 250°C から 600°C における NH₃ 酸化反応特性を図 5.11 に示す. また装置影響を検討するために, 触媒をコートしていないコーゼライト基質のみを用いた実験結果(w/o catal.)を H-SSZ-13 の結果とあわせて示した. H-SSZ-13 では, 450°C から NH₃ 濃度が減少し NH₃ の N₂ への酸化が確認されたが, コーゼライト基質のみを用いた実験結果においても同様に NH₃ の酸化が確認されたため, H-SSZ-13 で計測された NH₃ 酸化反応は装置上で生じた NH₃ 酸化であると考えられる. 本試験装置は, 触媒反応管である石英管を SUS 製のホルダーにより保持しているが, 触媒加熱時にはホルダーが高温になるため, SUS 表面で NH₃ 酸化反応が生

じたと考えられる。したがって H-SSZ-13 が NH₃ 酸化反応に与える影響は小さく、Brønsted 酸点は NH₃ 酸化に寄与しないことが分かった。

一方、Cu-SSZ-13 では触媒温度 300°C から NH₃ 濃度が減少し、600°C でほぼすべての NH₃ が酸化した。また 500°C からは NO の生成も計測され始め、600°C でおよそ 40 ppm の NO が計測された。NH₃ 酸化に関してアレニウスプロットから活性化エネルギーを取得し、その結果を図 5.12 に示す。活性化エネルギーはそれぞれ N₂ への NH₃ 酸化が 112.1 kJ/mol、NO への NH₃ 酸化が 85.0 kJ/mol となった。NH₃ 酸化反応が(1.14)-(1.15)式に示される *i*-SCR に従うと仮定すると、図 5.13 に示すように、*i*-SCR における律速段階は NH₃ の NO への酸化であるため、見かけの活性化エネルギーは一致すべきである。さらに NH₃ が不足した際に NO が計測されるはずであるが、本実験では 500°C と 550°C において NH₃ が残存しているにも関わらず NO が計測された。また第4章の結果からも NH₃ の N₂ への酸化と NO への酸化が異なるメカニズムであることが示唆されたことから、NH₃ の N₂ への酸化と NO への酸化は異なる反応として扱い、NH₃ 酸化反応として以下の(5.4)-(5.5)式を得た。NH₃ 酸化反応は O₂ 共存下で起こるため、Cu は常に酸化状態であり反応の前後で Cu の価数は 2 価(Cu²⁺)としている。



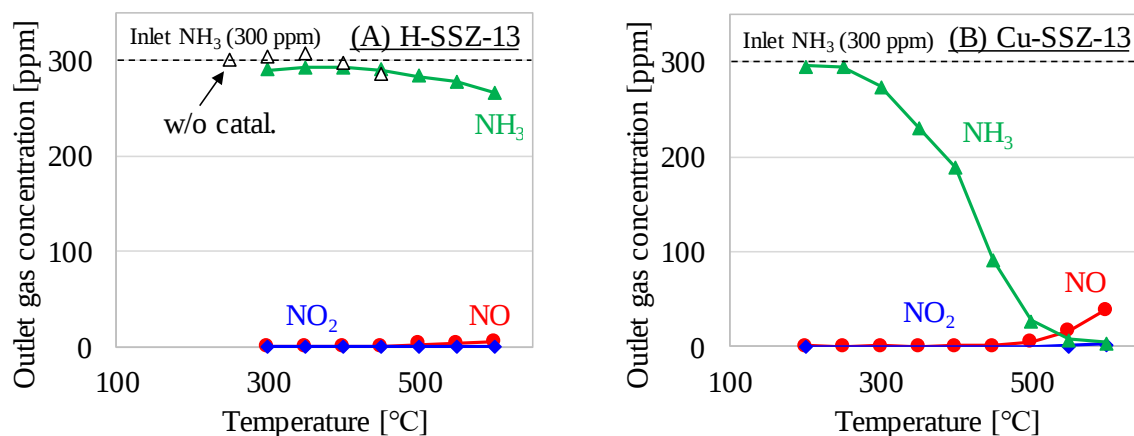


Fig. 5.11 Outlet gas concentration at the NH₃ oxidation condition. Conditions: 300 ppm NH₃, 10% O₂, 10% H₂O in N₂ balance.

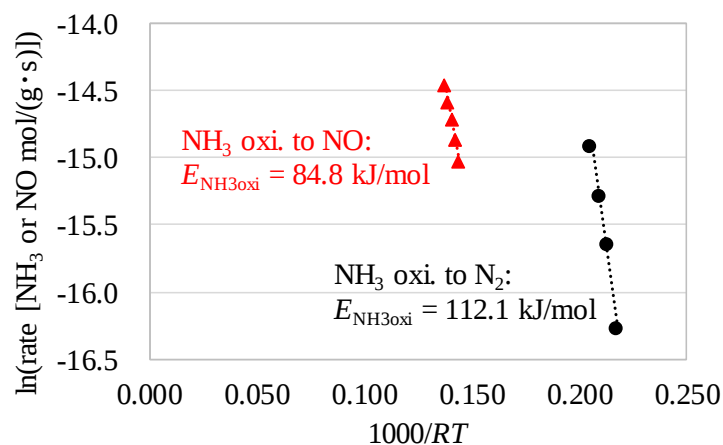


Fig. 5.12 Arrhenius plots for the NH₃ oxidation over Cu-SSZ-13. Conditions: 300 ppm NH₃, 10% O₂, 10% H₂O in N₂ balance.

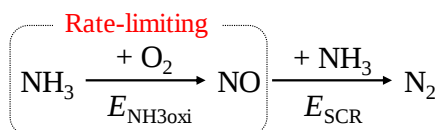


Fig. 5.13 Schematic scheme of the NH₃ oxidation (*i*-SCR).

5.4 NO・NO₂ 平衡反応 (NO 酸化反応・NO₂ 熱分解反応)

5.4.1 実験条件

5.5 章に後述する Standard SCR 反応および NO₂ SCR 反応に関する実験では、H-SSZ-13 では NO 酸化反応は生じないことが明らかとなった。そこで H-SSZ-13 で NO₂ 熱分解反応、Cu-SSZ-13 で NO 酸化反応と NO₂ 熱分解反応の反応解析をおこなった。実験にはハニカム触媒を使用し、表 5.5 に示す計測条件で実施した。

Table 5.5 Experimental conditions for the NO oxidation and NO₂ decomposition.

Condition	NO oxidation (Arrhenius)	NO oxidation (Overall)	NO ₂ decomposition (Arrhenius)	NO ₂ decomposition (Overall)
NO [ppm]	300		0	
NO ₂ [ppm]	0		150	
O ₂ [%]	10			
H ₂ O [%]	2			
N ₂	Balance			
Flow rate [L/min]	22.6			
Catal. size [mm]	ϕ22.0 × 30.5 (Honeycomb)			
Catal. coat amount [g/L]	100			
Cell density [cpsi]	600			
Temperature [°C]	400 – 440	200 – 600	410 – 450	250 – 600

5.4.2 NO・NO₂ 平衡反応の反応解析

H-SSZ-13 の NO₂ 熱分解反応結果を図 5.14 に示す。触媒温度 550°C から NO₂ が減少し、NO が生成された。装置影響を考慮するために、触媒をコートしていないコーゼライト基質を用いて同様の実験をおこなったところ、H-SSZ-13 の有無に関わらず同様の NO₂ 分解挙動となった(図 5.4 参照)。これより H-SSZ-13 で確認された高温域での NO₂ 分解反応は、NH₃ 酸化反応時と同じく反応管固定具などの装置に起因し、また非常に転化率が低いことから、本反応が SCR 反応へ与える影響は小さい。

Cu-SSZ-13 の NO 酸化反応特性を図 5.15 に示す. NO は触媒温度 300°C から NO₂ へ酸化され, 450°C で最大の NO 転化率(≒30%)となった. 450°C 以上では NO の転化率が減少し, それに伴い NO₂ の生成量が減少した. 各温度で NO_x の総量が触媒入口 NO 濃度と一致したことから, 酸化された NO はすべて NO₂ となっている. したがって NO 酸化反応は(5.6)式で示される可逆反応であり, 低温域では NO 酸化反応, 高温域では NO₂ 熱分解反応が支配的に進行することが示唆された. アレニウスプロットからそれぞれの活性化エネルギーを求め, 正反応(NO 酸化反応)は 70.9 kJ/mol, 逆反応(NO₂ 熱分解反応)は 132.8 kJ/mol を得た. (図 5.16 参照). NO と NO₂ の標準生成エンタルピー差 ΔH は 57.0 kJ/mol であり, 本結果から得られた標準生成エンタルピー差 $\Delta H = 61.9$ kJ/mol との良好な相関がみられた.

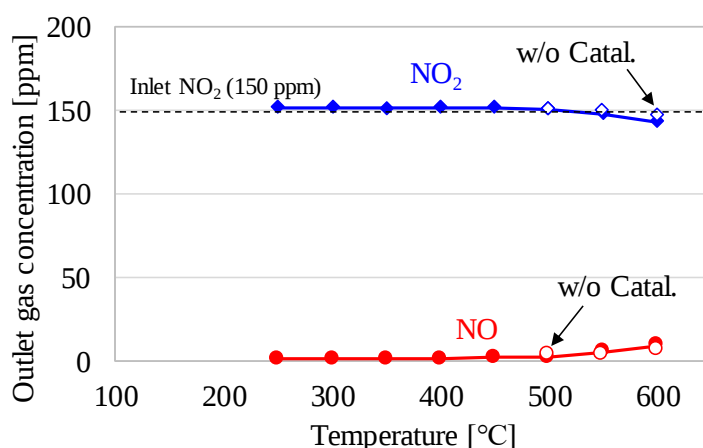


Fig. 5.14 Outlet gas concentration at the NO₂ decomposition condition over H-SSZ-13. Conditions: 150 ppm NO, 10% O₂, 2% H₂O in N₂ balance.

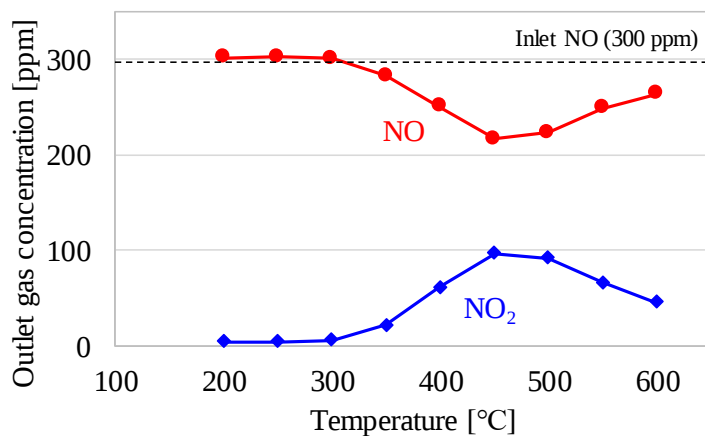


Fig. 5.15 Outlet gas concentration at the NO oxidation condition over Cu-SSZ-13. Conditions: 150 ppm NO, 10% O₂, 2% H₂O in N₂ balance.

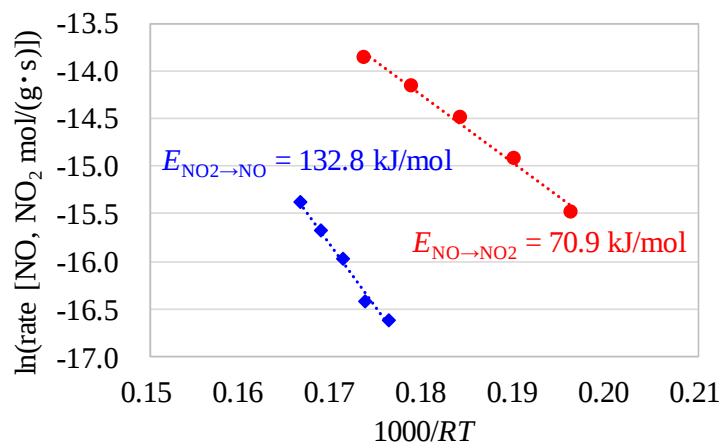


Fig. 5.16 Arrhenius plots for the NO oxidation and NO₂ decomposition over Cu-SSZ-13. Conditions: (NO oxidation) 300 ppm NO, 10% O₂, 2% H₂O in N₂ balance, and (NO₂ decomposition). 150 ppm NO₂, 10% O₂, 2% H₂O in N₂ balance.

5.5 NO_x 還元反応

5.5.1 Standard SCR 反応

5.5.1.1 実験条件

H-SSZ-13 および Cu-SSZ-13 を用いて Standard SCR 反応の反応解析をおこなった。試験条件を表 5.6 に示す。Standard SCR 反応条件下で触媒温度を変化させた際の触媒活性を計測し、アレニウスプロットから活性化エネルギーを算出した。さらに Cu レドックスサイクルに基づく反応スキームの知見を得るために、Cu の酸化状態を考慮した過渡的な実験をおこなった。

Table 5.6 Experimental conditions for the standard SCR.

Condition	Standard SCR (Arrhenius)	Standard SCR (Overall)	Standard SCR (Transient)
NO [ppm]	150		
NH ₃ [ppm]	150		300
O ₂ [%]	10		0 or 10
H ₂ O [%]	10		0
N ₂	Balance		
Flow rate [L/min]	22.6		
Catal. size [mm]	φ22.0 × 30.5		
Catal. coat amount [g/L]	100		
Cell density [cpsi]	600		
Temperature [°C]	150 – 600	120 – 180	170

5.5.1.2 Standard SCR 反応の反応解析

触媒温度 150°C から 600°C の範囲における Standard SCR 反応特性を図 5.17 に示す。触媒種によらず N₂O 濃度は検出限界値以下であった。H-SSZ-13 では、Standard SCR 条件において触媒前後で NO と NH₃ 濃度に変化が無かったことから Standard SCR 反応、NH₃ 酸化反応、および NO 酸化反応は起こらないことが分かった。一方、Cu-SSZ-13 では触媒温度 150°C において Standard SCR 反応がわずかに進行し NO と NH₃ が触媒入口濃度に対して 7 ppm 減少した。触媒の温度上昇に伴い反応率が上昇し、350°C で NO 転化率が最大となった。それ以上の温

度域では NH₃ 酸化反応の影響により触媒下流の NO 濃度が増加し、600°C でおよそ 110 ppm となった。また、500°C 以上で NO₂ が生成され、600°C で最大で 12 ppm となった。これは NO 酸化によるものであると考えられる。

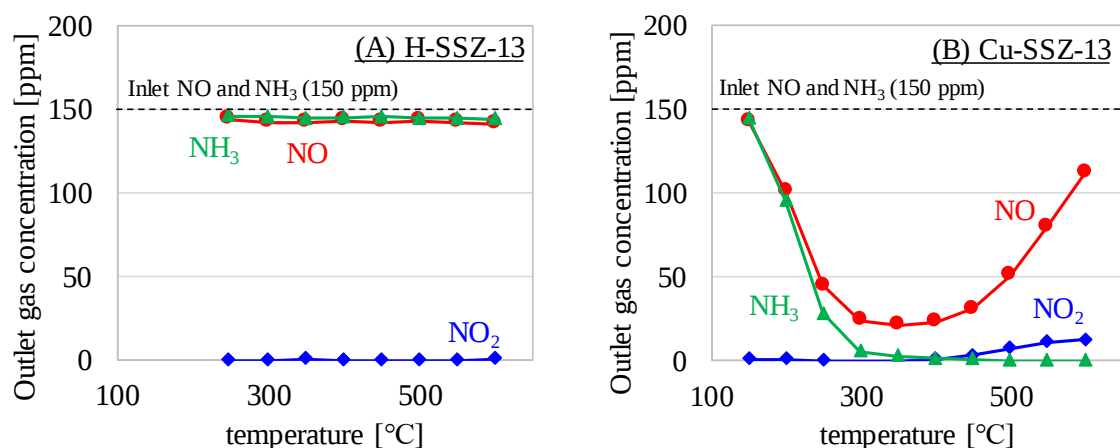
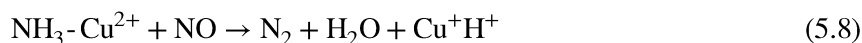
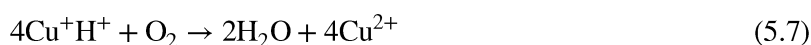


Fig. 5.17 Outlet gas concentration at the standard SCR condition with the (A) H-SSZ-13 and (B) Cu-SSZ-13. Conditions: 150 ppm NO, 150 ppm NH₃, 10% O₂, 10% H₂O in N₂ balance.

次に Standard SCR 反応の反応点を確認するために、NH₃-TPD と同様の実験をおこなった。はじめに 30 分間 300 ppm NH₃ を供給し、続いて 30 分間 N₂ パージを実施した。その後 NO を供給し、反応点に吸着した NH₃ と反応させたのちに触媒を昇温した。結果を図 5.18 に示す。H-SSZ-13 では NO と NH₃ は反応しないため、NO 供給直後に触媒入口条件と同等の 150 ppm NO が触媒下流より検出された。一方、Cu-SSZ-13 では NO は触媒に吸着した NH₃ と反応するため、NO 供給後ゆるやかに濃度が上昇しておよそ 10 分後に 150 ppm となった。NO 供給後に触媒温度を上昇させたところ、H-SSZ-13 および Cu-SSZ-13 で 400°C 付近に 1 つの NH₃ 脱離ピークが確認された。NH₃-TPD の結果より、これは Brønsted 酸点への吸着した NH₃ であると考えられる(5.2.2 章参照)。したがって Standard SCR 反応において NO は Cu-SSZ-13 の Cu 上に吸着した NH₃ のみと反応することが示唆された。このとき反応に寄与した Cu は前処理で O₂ により酸化された状態(Cu²⁺)であるため、Cu レドックス反応に従い以下の反応式を得た。



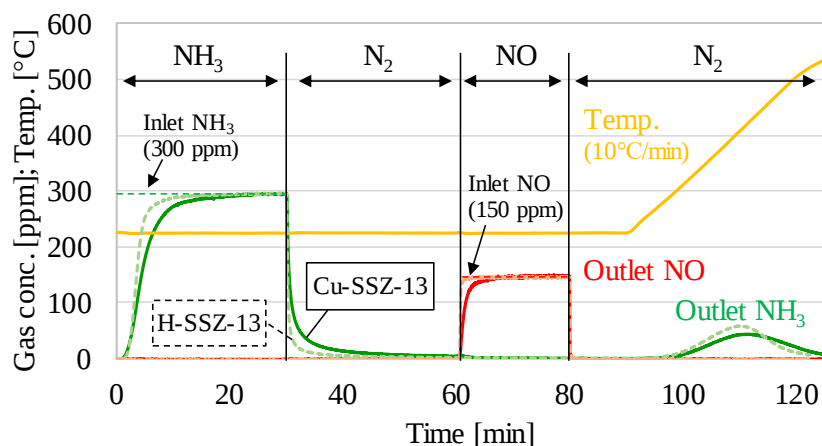
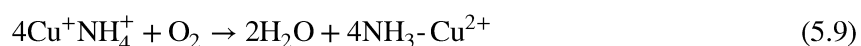


Fig. 5.18 Catalyst temperature and outlet gas concentrations during the transient standard SCR condition.

Solid curves show the results of Cu-SSZ-13 and dotted curves are H-SSZ-13.

続いて O₂ による Cu 酸化過程の有効性を検討するために、NH₃ と NO を反応させた後に O₂ による再酸化過程を経ずに再び NH₃ と NO を供給した場合と、再酸化過程の後に NH₃ と NO を供給した場合の NO 反応量を比較した。実験時の触媒温度とガス濃度の履歴を図 5.19, NH₃ 反応量を図 5.20 に示す。再酸化処理を施さなかった場合には、はじめの NO 反応量(図 5.20(A)の(a))に対して 2 度目の NO 供給時の NO 反応量(図 5.20(A)の(b))が低下したが、O₂ 再酸化処理を施すと 2 度目の NO 供給時の NO 反応量(図 5.20(B)の(c))が増加した。このことから、(5.7)式に表される O₂ による Cu の再酸化過程は Standard SCR 反応中の Cu レドックスサイクルの一部として機能していることが分かった。さらに NH₃ 吸着後の O₂ 再酸化が有効であったことから、(5.9)式で示すように Cu は NH₃ 吸着後にも酸化可能であることが示唆された。Cu-SSZ-13 を対象に反応速度を計測しアレニウスプロットを描いた結果を図 5.21 に示し、Standard SCR 反応の活性化エネルギー 67.5 kJ/mol を得た。



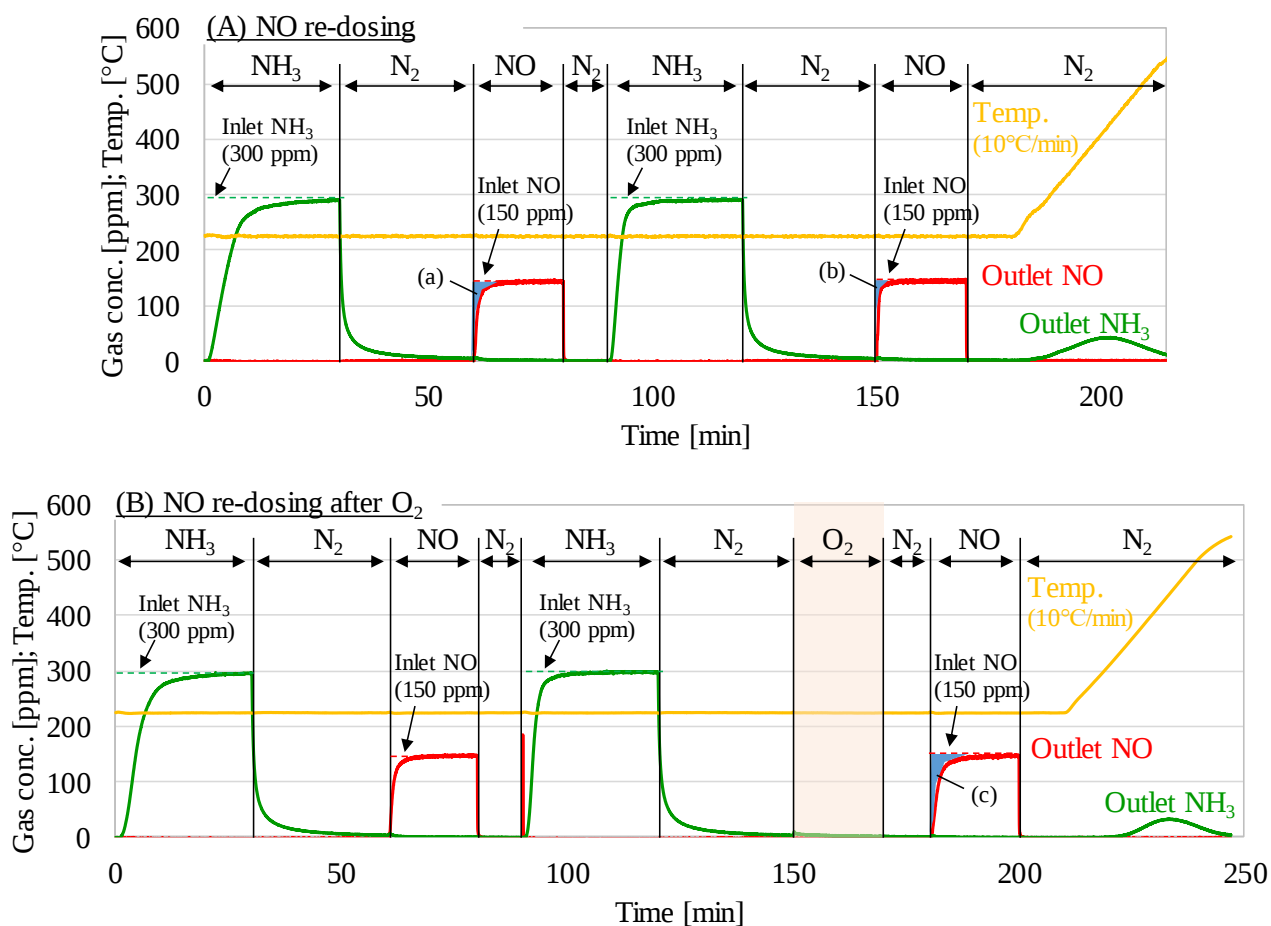


Fig. 5.19 Catalyst temperature and outlet gas concentrations during the transient standard SCR conditions with (A) NO re-dosing and (B) NO re-dosing after O_2 .

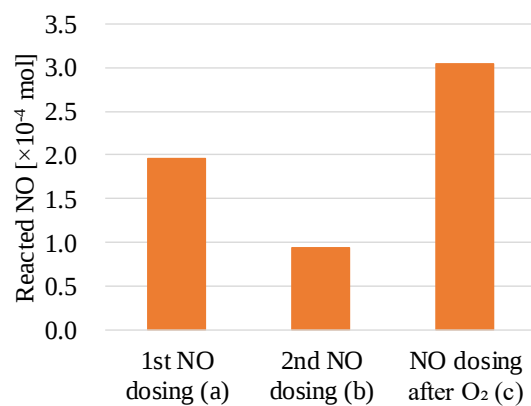
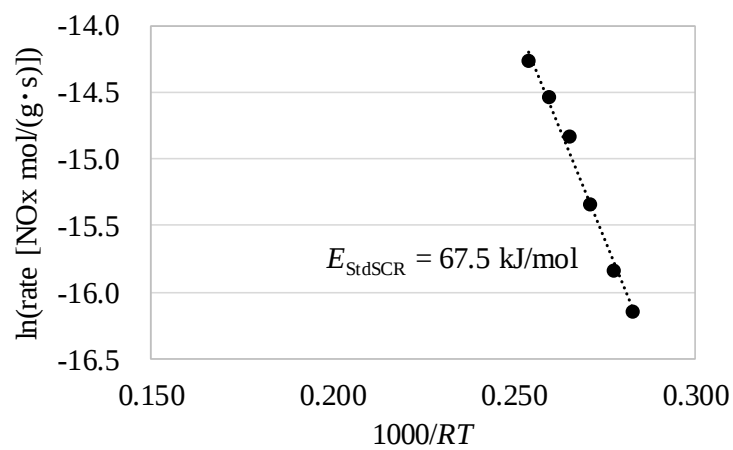


Fig. 5.20 Reacted NO during NO dosing.


 Fig. 5.21 Arrhenius plots for the standard SCR over Cu-SSZ-13. Conditions: 150 ppm NO, 150 ppm NH₃, 10% O₂, 10% H₂O in N₂ balance.

5.5.2 NO₂ SCR 反応

5.5.2.1 実験条件

H-SSZ-13 および Cu-SSZ-13 を用いて NO₂ SCR 反応の反応性解析をおこなった。試験条件を表 5.7 に示す。NO₂ SCR 反応条件下で触媒活性および反応パラメータを取得し、NO₂ SCR に関する反応スキームを構築した。本実験条件では NO₂ と NH₃ の反応により NH₄NO₃ が生成、堆積する可能性があり、さらに NH₄NO₃ による計測機器の損傷を防ぐため、高 SV かつ NH₄NO₃ の融点である 200°C 以上の温度域で実験を実施した。

Table 5.7 Experimental conditions for the NO₂ SCR.

Condition	NO ₂ SCR (Arrhenius)	NO ₂ SCR (Overall)	NO ₂ SCR (Transient)
NO ₂ [ppm]	150		
NH ₃ [ppm]	150		300
O ₂ [%]	10		0
H ₂ O [%]	10		0
N ₂	Balance		
Flow rate [L/min]	34.7		22.6
Catal. size [mm]	φ20.3 × 20.0		φ22.0 × 30.5
Catal. coat amount [g/L]	100		
Cell density [cpsi]	600		
Temperature [°C]	260 – 280, 430 – 470	250 – 600	230

5.5.2.2 NO₂ SCR 反応の反応解析

触媒温度 250°C から 600°C における NO₂ SCR 反応活性を図 5.22 に示す。NO₂ SCR 条件では H-SSZ-13 および Cu-SSZ-13 両方で NO₂ 還元が確認された。なお、Cu-SSZ-13 では 500°C 以上で NO 濃度が上昇したが、これは Cu 上での NO₂ 熱分解反応により NO が生成されたことが原因である。

Cu-SSZ-13 は低温から NO₂ SCR が進行し、NO₂ 熱分解反応が生じるまでの間で NO_x 転化率が高くなった。一方、H-SSZ-13 では、NO₂ と NH₃ の反応量比(NO₂:NH₃)は 3:4 となり(1.8)式で

表される NO_2 SCR 反応の量論比と一致した(図 5.23(A)参照). Cu-SSZ-13 においても, NO が生成される 450°C までの温度域で NO_2 と NH_3 の反応量比は NO_2 SCR 反応の量論を維持したことから(図 5.23(B)参照), NH_3 と NO_2 共存下では主として(1.8)式の NO_2 SCR 反応が生じ, 高温域では Cu 上で NO_2 の熱分解反応も並行して起こることが分かった. 反応点を解析するために, NH_3 を吸着させた触媒へ NO_2 を供給し, その後触媒温度を上昇させることで反応せずに残った NH_3 を脱離させた. 結果を図 5.24 に示す. H-SSZ-13 と Cu-SSZ-13 で, NO_2 供給後の触媒昇温過程で NH_3 の脱離が認められないことから, NO_2 は Cu および Brønsted 酸点上へ吸着した NH_3 と NO_2 SCR 反応の量論比で反応することが示唆された.

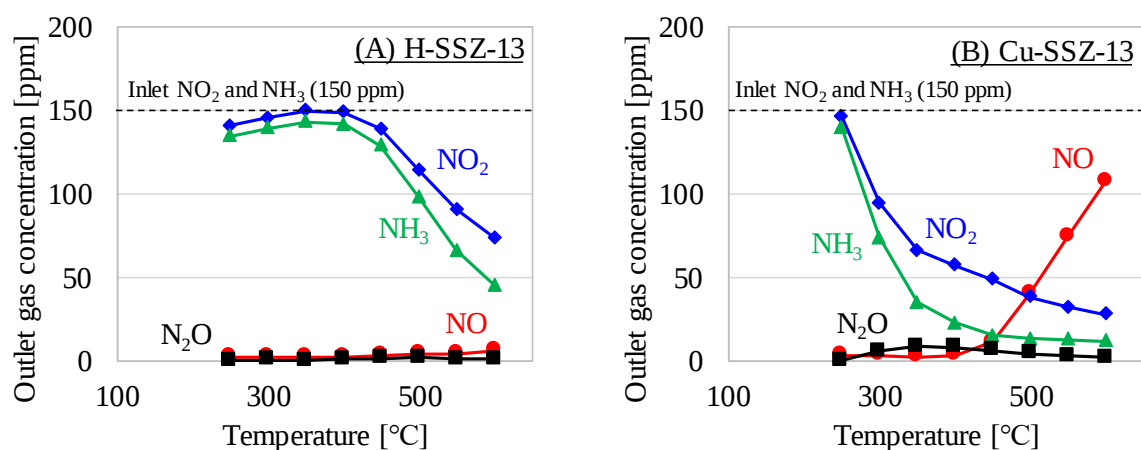


Fig. 5.22 Outlet gas concentration at the NO_2 SCR condition with the (A) H-SSZ-13 and (B) Cu-SSZ-13. Conditions: 150 ppm NO_2 , 150 ppm NH_3 , 10% O_2 , 10% H_2O in N_2 balance.

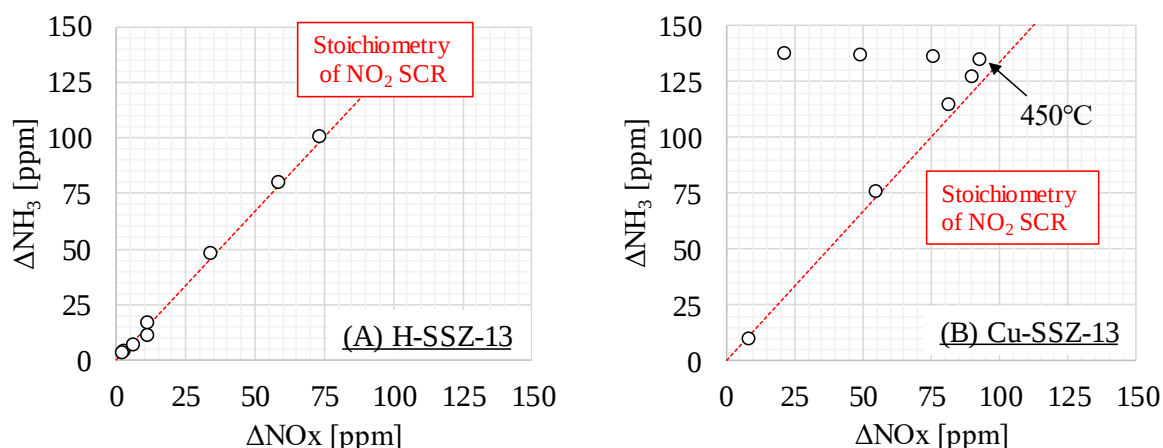


Fig. 5.23 Reacted NO_x vs NH_3 with the (A) H-SSZ-13 and (B) Cu-SSZ-13 at the NO_2 SCR condition. Dotted line shows the stoichiometry of the NO_2 SCR.

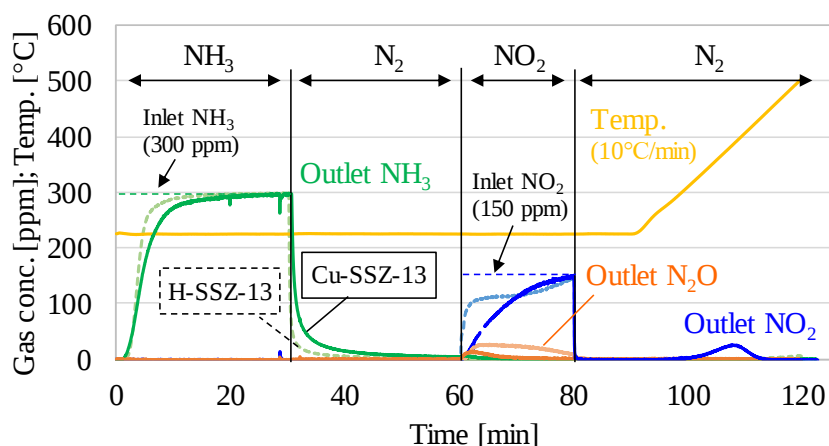
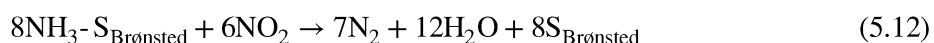
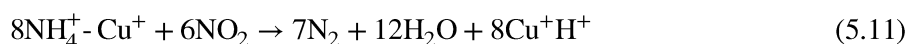
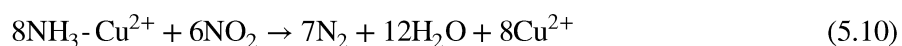


Fig. 5.24 Catalyst temperature and outlet gas concentrations during the transient NO₂ SCR condition. Solid curves show the results of Cu-SSZ-13 and dotted curves are H-SSZ-13.

続いて、強い酸化剤としての特性をもつ NO₂ と Cu⁺へ吸着した NH₃ と反応について調べた。Cu²⁺を1価(Cu⁺)へ還元するために、あらかじめ NH₃ と NO を反応させた後に NH₃ と NO₂ を順に供給した結果を図 5.25 に示す。Cu⁺へ吸着した NH₃ と NO₂ の反応挙動は、図 5.24 の結果と同じであり、NO₂ は Cu の酸化状態に関わらず Cu へ吸着した NH₃ と反応可能であることが示唆された。

アレニウスプロットから NO₂ SCR 反応の活性化エネルギーを求めると、それぞれ H-SSZ-13 は 129.2 kJ/mol, Cu-SSZ-13 では 125.1 kJ/mol となり、いずれの触媒においてもほぼ同じ値が得られた(図 5.26)。したがって H-SSZ-13 と Cu-SSZ-13 における NO₂ SCR 反応の反応メカニズムは同等で、NO₂ は Cu の酸化状態や反応点によらず、触媒上へ吸着した NH₃ と反応可能であることが示唆された。

以上より NO₂ SCR に関して以下の(5.10)-(5.12)式を得た。ただし反応速度は Cu-SSZ-13 >> H-SSZ-13 であることに留意する必要がある。



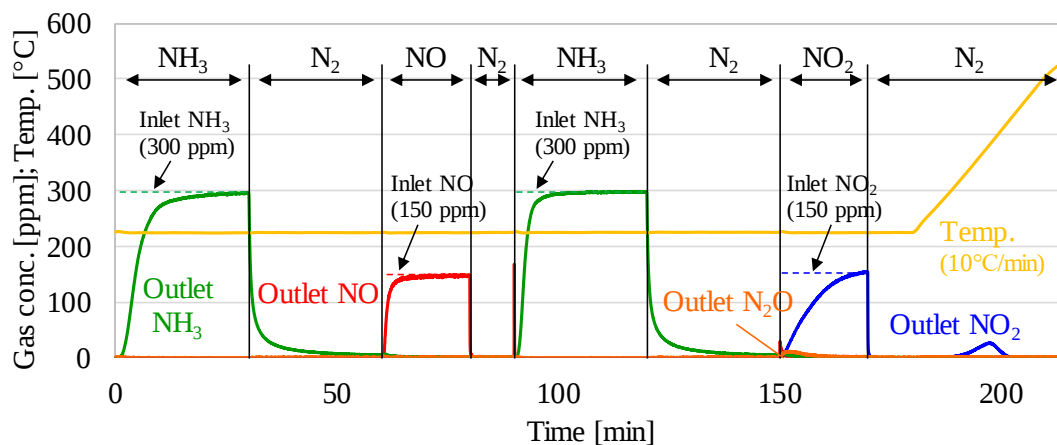


Fig. 5.25 Catalyst temperature and outlet gas concentrations during the transient NO₂ SCR condition with the reduced Cu-SSZ-13 (Cu⁺).

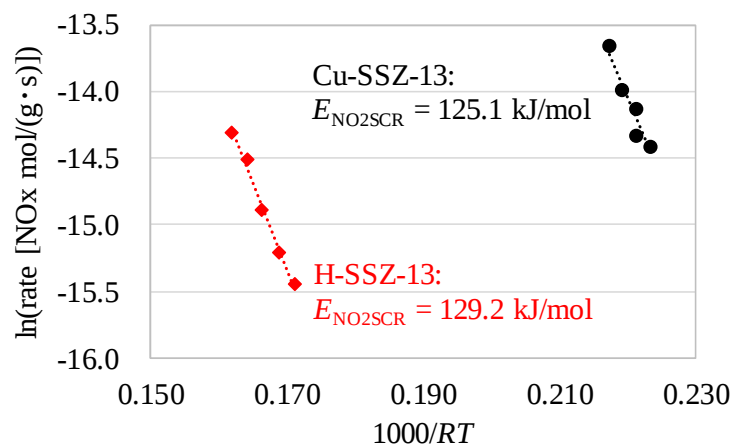


Fig. 5.26 Arrhenius plots for the NO₂ SCR over H-SSZ-13 and Cu-SSZ-13. Conditions: 150 ppm NO₂, 150 ppm NH₃, 10% O₂, 10% H₂O in N₂ balance.

5.5.3 Fast SCR 反応

5.5.3.1 実験条件

H-SSZ-13 および Cu-SSZ-13 を用いて Fast SCR 反応の反応解析をおこなった。試験条件を表 5.8 に示す。Fast SCR 条件では、NO、NO₂、NH₃ が共存するため Fast SCR 反応と Standard SCR 反応および NO₂ SCR 反応の切り分けが難しい。また反応速度が非常に速く、過渡的な変化を追うことができないため Fast SCR 反応に関する過渡的な実験はおこなわず、温度に対する反応特性と活性化エネルギーの算出のみ実施した。

Table 5.8 Experimental conditions for the fast SCR.

Condition	Fast SCR (Arrhenius)	Fast SCR (Overall)
NO [ppm]	75	
NO ₂ [ppm]	75	
NH ₃ [ppm]	150	
O ₂ [%]	10	
H ₂ O [%]	10	
N ₂	Balance	
Flow rate [L/min]	H: 34.7, Cu: 46.3	34.7
Catal. size [mm]	$\phi 20.3 \times 20.0$	
Catal. coat amount [g/L]	100	
Cell density [cpsi]	600	
Temperature [°C]	260 – 280, 430 – 470	250 – 600

5.5.3.2 Fast SCR 反応の反応解析

図 5.27 に触媒温度 250°C から 600°C での Fast SCR 反応特性を示す。NO₂ SCR 反応同様に H-SSZ-13 と Cu-SSZ-13 の両方で NO_x が還元されたが、その反応量は Cu-SSZ-13 が H-SSZ-13 を大きく上回った。H-SSZ-13 では 500°C まで、Cu-SSZ-13 では 350°C までの温度範囲で NO、NO₂、および NH₃ の反応量比(NO:NO₂:NH₃)は概ね 1:1:2 となり(図 5.28 参照)、(1.7)式で示される Fast SCR 反応の当量比で反応していることが分かった。H-SSZ-13 では 550°C 以上におい

て NO₂ の減少量が NO をわずかに上回ったが、これは高温域で NO₂ SCR 反応の選択性が上昇したためであると考えられる。また Cu-SSZ-13 において高温域で NO 濃度が増加したが、これは NO₂ の熱分解反応により NO が生じたことが原因である。アレニウスプロットより活性化エネルギーを求めたところ、それぞれ H-SSZ-13 では 69.8 kJ/mol、Cu-SSZ-13 では 66.6 kJ/mol と NO₂ SCR 同様に両者で同等の値が得られた(図 5.29 参照)。

以上の結果より、H-SSZ-13 と Cu-SSZ-13 で Fast SCR 反応の反応メカニズムに大きな違いは無く、(5.12)-(5.14)式で示される反応によって触媒上へ吸着した NH₃ と反応する。ただし反応速度は NO₂ SCR 反応と同様に Cu-SSZ-13>>H-SSZ-13 となった。

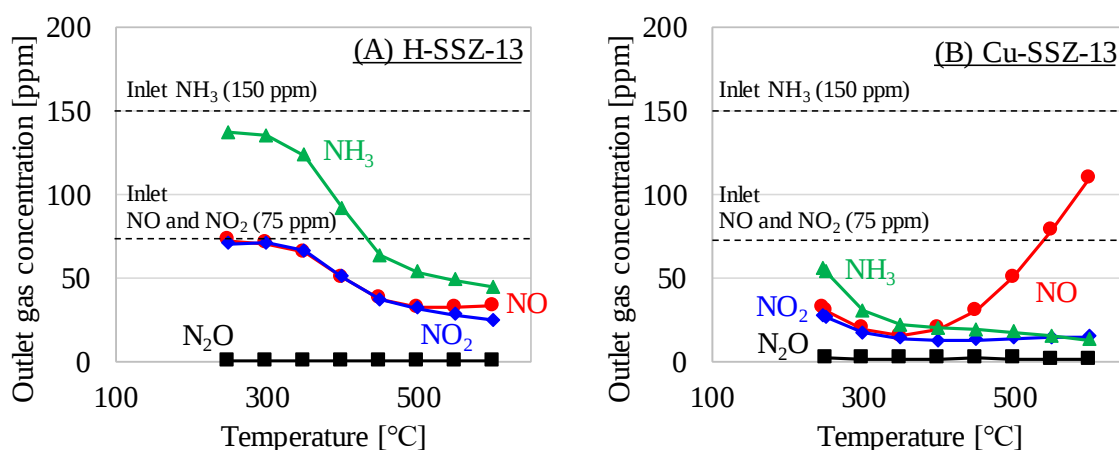
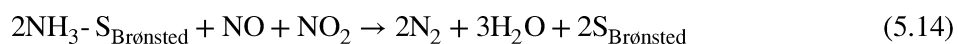
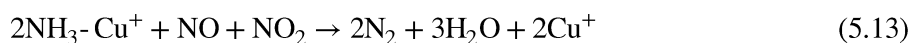
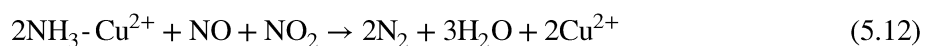


Fig. 5.27 Outlet gas concentration at the fast SCR condition with the (A) H-SSZ-13 and (B) Cu-SSZ-13. Conditions: 75 ppm NO, 75 ppm NO₂, 150 ppm NH₃, 10% O₂, 10% H₂O in N₂ balance.

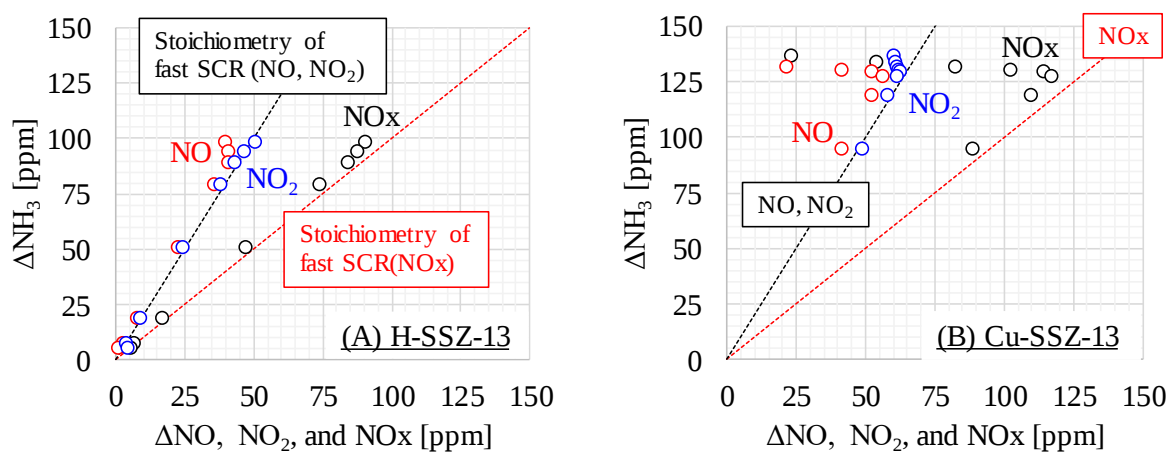


Fig. 5.28 Reacted NO, NO_2 , and NO_x vs NH_3 with the (A) H-SSZ-13 and (B) Cu-SSZ-13 at the fast SCR condition. Dotted line shows the stoichiometry of the fast SCR.

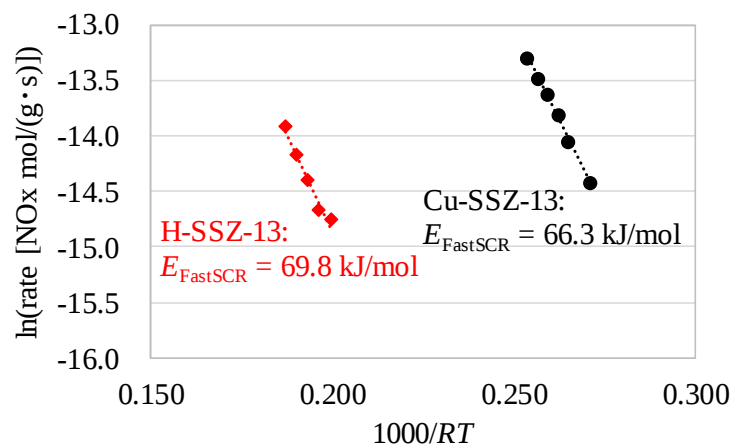


Fig. 5.29 Arrhenius plots for the fast SCR over H-SSZ-13 and Cu-SSZ-13. Conditions: 75 ppm NO, 75 ppm NO_2 , 150 ppm NH_3 , 10% O_2 , 10% H_2O in N_2 balance.

5.5.4 SCR 反応の詳細な反応メカニズムの検討

これまでに Standard SCR 反応, NO₂ SCR 反応, および Fast SCR 反応について反応解析をおこない, H-SSZ-13 と Cu-SSZ-13 について(5.6)-(5.14)式で表される総括的な反応スキームを同定した. NO₂ SCR と Fast SCR では, それぞれ H-SSZ-13 と Cu-SSZ-13 で同等の活性化エネルギーが得られたことから, 各反応は Cu の有無に関わらず同等の反応メカニズムで進行することが示唆された. しかし, H-SSZ-13 に比べて Cu-SSZ-13 は非常に速い反応速度を有しており, その理由を明らかにするために, 先行研究から NO₂ の関わる反応について仮定を立て, 各反応物に対する感度分析をおこない詳細な検討をおこなった.

NO₂ SCR 反応および Fast SCR 反応条件では NO₂ と NH₃ が反応し NH₄NO₃ が生成される. また NH₄NO₃ は 200°C 以上で熱分解し N₂O となることが広く知られており^[62-64], これらの反応は(1.17)-(1.18)式で表現される. さらに近年の研究では, NH₄NO₃ と NO による NO₂ 生成反応や((5.15)式), N₂O と NH₃ による脱硝反応((5.16)式)が報告されており^[59, 62, 67], これらの反応をまとめると図 5.30 の反応スキームとして表すことができる.

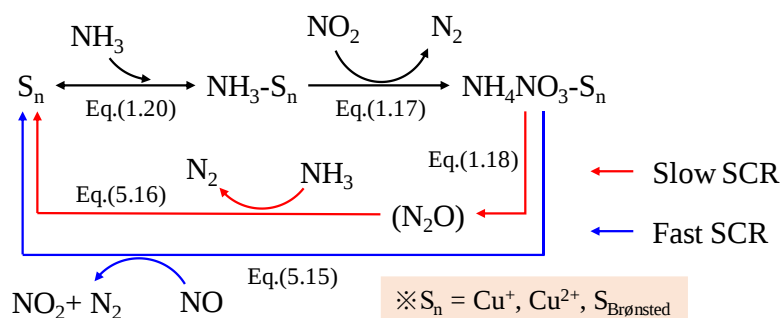
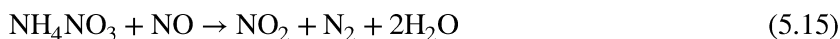
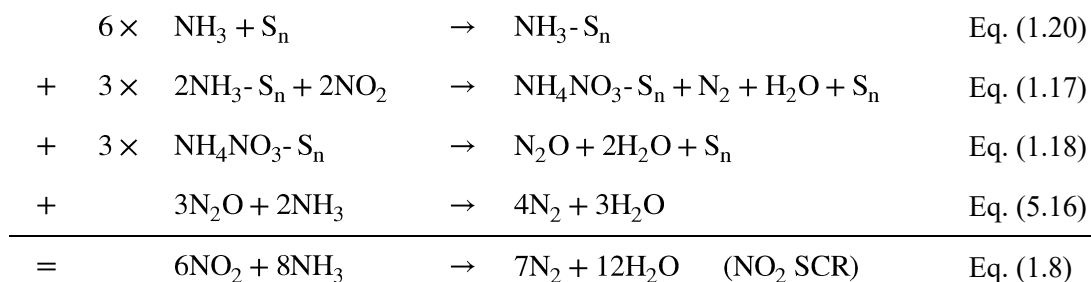
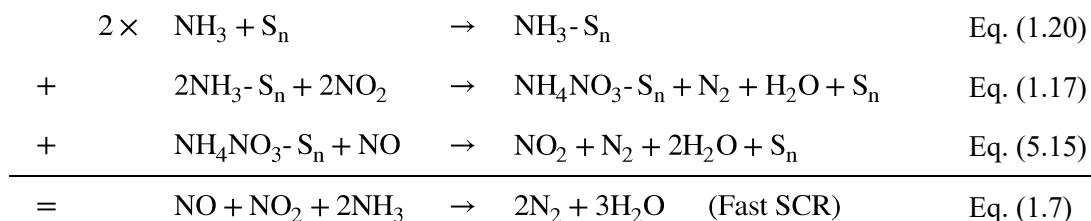


Fig. 5.30 Schematic scheme of the NO₂-related-reactions.

ここで, 赤矢印で示される経路に関わる反応を足し合わせると, 以下で示すように NO₂ SCR 反応の総括反応式となる. したがって NO₂ SCR 反応は, 触媒上へ吸着した NH₃ と NO₂ の反応により生成した NH₄NO₃ が熱分解し, そこから生じた N₂O と NH₃ が反応し N₂ を生成する反応として考えることができる.



同様に、青矢印で示される反応経路は以下のように Fast SCR 反応の総括反応となる。よって Fast SCR 反応は、NH₄NO₃ 生成までは NO₂ SCR 反応と同じ反応経路をたどり、そこから NO が直接 NH₄NO₃ と反応して N₂ を生成する反応として説明できる。



そこで、H-SSZ-13 と Cu-SSZ-13 を対象に様々な NO₂/NO_x 比で実験を実施し、上記の反応スキームに基づき Cu の有無による反応速度の違いとその要因について考察した。

5.5.4.1 実験条件

H-SSZ-13 と Cu-SSZ-13 を用いて、Fast SCR 反応における NO と NO₂ の反応次数を取得した。H-SSZ-13 では、さらに NH₃ と O₂ の反応次数を取得した。実験条件を表 5.9 に示す。Cu-SSZ-13 上で生じる Fast SCR 反応は非常に反応速度が速いが、転化率を下げるために触媒温度を低下させると NH₄NO₃ が析出し分析計へ損傷を与える可能性があるため、ガス流量を増加させ高 SV とすることで反応率を下げ、拡散律速とならない低転化率の領域で反応パラメータを得た。基準濃度は、それぞれ 75 ppm NO, 75 ppm NO₂, 150 ppm NH₃, 10% O₂, 10% H₂O (N₂ バランス)とし、そこから目的とする化学種の濃度を変更して実験を実施した。

Table 5.9 Experimental conditions for the analyses of the fast SCR.

Condition	H-SSZ-13	Cu-SSZ-13
NO [ppm]	25-150	
NO ₂ [ppm]	25-150	
NH ₃ [ppm]	75 - 200	
O ₂ [%]	3-15	
H ₂ O [%]	10	
N ₂	Balance	
Flow rate [L/min]	34.7	37.1
Catal. size [mm]	φ20.3 × 20.0 (Honeycomb)	φ20.0 × 11.0 (Honeycomb)
Catal. coat amount [g/L]	100	
Cell density [cpsi]	600	
Temperature [°C]	350	210, 230

5.5.4.2 実験結果

はじめに H-SSZ-13 の結果について図 5.31 に示す．極めて低い転化率となる領域で実験を実施したため，微小な反応量の変化が反応次数に大きく影響する．本研究に用いた分析計の NO 濃度の分解能は 1 ppm であり，NO_x 反応量を基準に反応次数を算出すると誤差が大きくなる可能性があるため，濃度分解能が 0.1 ppm の NH₃ の反応量を用いて反応次数を算出した．

図 5.31 より，H-SSZ-13 の Fast SCR 反応において O₂ 濃度を変更しても反応速度は変化せず，ゼロの反応次数が得られたことから，O₂ は Fast SCR 反応に影響を与えないことが分かった．続いて NO と NO₂ の反応次数を取得したところ，NO₂ の反応次数 0.30 に対して NO は 0.98 と大きな値となったことから，図 5.30 に示した反応経路において，NO が関わる反応が Fast SCR 反応の反応速度決定に重要であることが示唆された．つまり Fast SCR 反応においては NH₄NO₃ 生成反応((1.17)式)に比べて，NH₄NO₃ と NO による反応((5.15)式)の寄与が大きく，(5.15)式が Fast SCR 反応の律速段階となっていると考えられる．また気相 NO 濃度に対する反応次数が概ね一次となったことから，NO は見かけ上 ER 機構(Eley-Rideal 機構)により気相の状態と NH₄NO₃ と反応していると考えられる．NH₃ の Fast SCR 反応に対する反応次数は -0.74 と負の値となったことから，過剰な NH₃ 供給は Fast SCR 反応の反応速度を低下させる

原因になる．一般に，NH₃ と NO₂ は触媒上に吸着して反応するとされており^[58,117]，(1.17)式は厳密には吸着した NH₃ と NO₂ による反応であると考えられる．H-SSZ-13 を用いて NO₂-TPD 試験を実施した結果を図 5.32 に示す．触媒昇温時に NO₂ はほとんど脱離しておらず，H-SSZ-13 への NO₂ 吸着能は非常に弱いことが分かる．したがって NH₃ は NO₂ と競争的に触媒へ吸着するが，NH₃ 吸着能は NO₂ より高く，NH₃ 分圧が高いほど NO₂ 吸着を阻害し，NO₂ 分圧が高くなるにつれて多くの NO₂ が触媒上へ吸着するため反応速度が上昇したと考えられる．

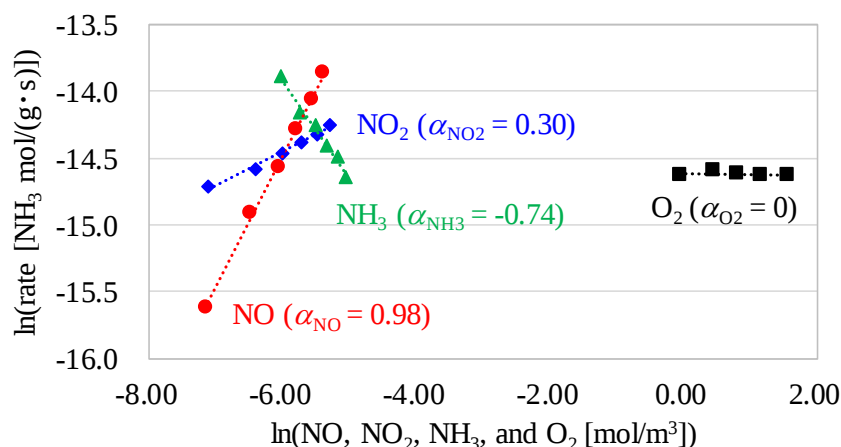


Fig. 5.31 Reaction orders of NO, NO₂, NH₃, and O₂ with respect to the fast SCR (H-SSZ-13).

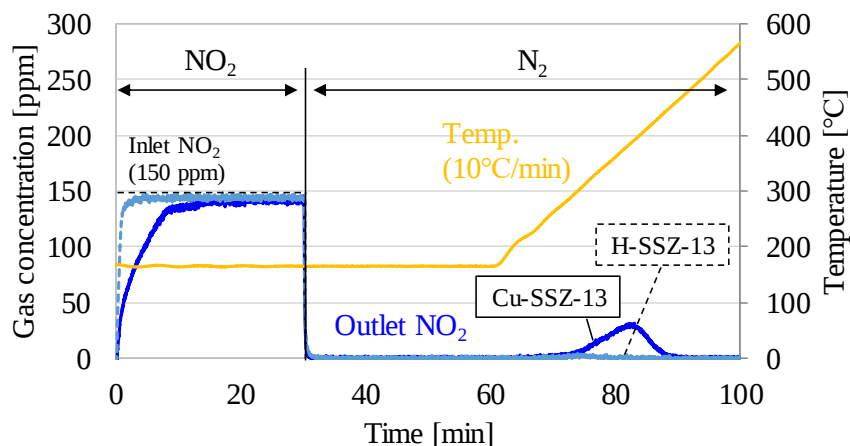


Fig. 5.32 Catalyst temperature and outlet gas concentrations during the NO₂-TPD experiment for the H-SSZ-13 and Cu-SSZ-13.

続いて Cu-SSZ-13 の結果を図 5.33 に示す。Fast SCR 反応の NO 反応次数は 0.68 となり、H-SSZ-13 の NO 反応次数 (= 0.98) より小さい値となった。また NO₂ に関して、NO₂ 濃度の上昇に伴い Fast SCR 反応の反応速度が上昇し、NO₂/NO_x = 0.5 となる Fast SCR 反応の当量条件のときに最大の反応速度となった。一方、それ以上の NO₂ 濃度では反応速度が低下した。この理由として、NO₂ リッチな条件では NO₂ SCR 反応が生じている可能性が考えられ、Fast SCR 反応の反応次数を算出する際には低 NO₂ 濃度側から Fast SCR 反応の当量となるまでの間の反応速度を使用した。上記の方法で反応次数を算出したところ NO₂ の反応次数 0.52 を得た。H-SSZ-13 では NO₂ の反応次数が 0.30 であったことから、Cu-SSZ-13 では Fast SCR 反応において NO₂ の関わる反応が、H-SSZ-13 に比べてより重要なステップとなることが示唆された。Cu-SSZ-13 では H-SSZ-13 では生じない Cu レドックス反応を伴う SCR 反応が起こることが明らかとなっており、Cu の再酸化には O₂ に加えて高い酸化力を持つ NO₂ も寄与することが多数報告されている((5.17)式)^[45-54]。このことから Cu-SSZ-13 において NO₂ は、NH₄NO₃ 生成を経由する反応と Cu レドックス反応を経由する反応の 2 つの SCR 反応に寄与するため、H-SSZ-13 に比べて反応次数が高くなったと考えられる。また(5.17)式を(5.1)式および(5.8)式とあわせると以下のように Fast SCR 反応の総括反応となる。NH₃ の反応次数は NO₂ と同様の傾向を示し NO_x: NH₃ = 1.0 となる条件で最大となった(低濃度側で算出した反応次数は 0.35)。図 5.34 に NO₂-TPD 試験時の H-SSZ-13 と Cu-SSZ-13 の NO₂ 脱離特性を示す。Cu-SSZ-13 は H-SSZ-13 に比べてより高い NO₂ 吸着能を有するため、NH₃ と NO₂ の競争吸着のバランスにより Fast SCR 反応の当量付近で反応速度が最大になったと考えられる。O₂ の反応次数は H-SSZ-13 と同じくゼロとなった。第 4 章の結果において、Cu-SSZ-13 で生じる Standard SCR 反応は高い O₂ 感度を有したが Fast SCR 反応条件では O₂ に感度がみられなかったことから、NO₂/NO_x = 0.5 においては Fast SCR 反応が支配的に進行し、NO と NH₃ による Standard SCR 反応の影響は無視できるほど小さいことが明らかとなった。

以上をまとめたものが図 5.34 である。Fast SCR 反応では、NH₄NO₃ を経由する反応と Cu レドックス反応を伴う反応の 2 種類存在が存在し、H-SSZ-13 では前者のみ、Cu-SSZ-13 では両者の反応が生じていることが示唆された。このとき H-SSZ-13 と Cu-SSZ-13 の Fast SCR 反応の活性化エネルギーが同等であったことから、NH₄NO₃ 経由の Fast SCR 反応のメカニズムは同じで Cu は NO₂ のストレージとして機能している可能性が考えられる。したがって Cu-SSZ-13 では、Fast SCR 条件において 2 種類の Fast SCR 反応の経路をたどり、また NO₂ ストレージとして機能することで、H-SSZ-13 に比べてより速い反応速度を有することが示唆された。

NO₂ SCR 条件においても, Cu が NO₂ ストレージとして機能したため反応速度は H-SSZ-13 << Cu-SSZ-13 となったと考えられる.

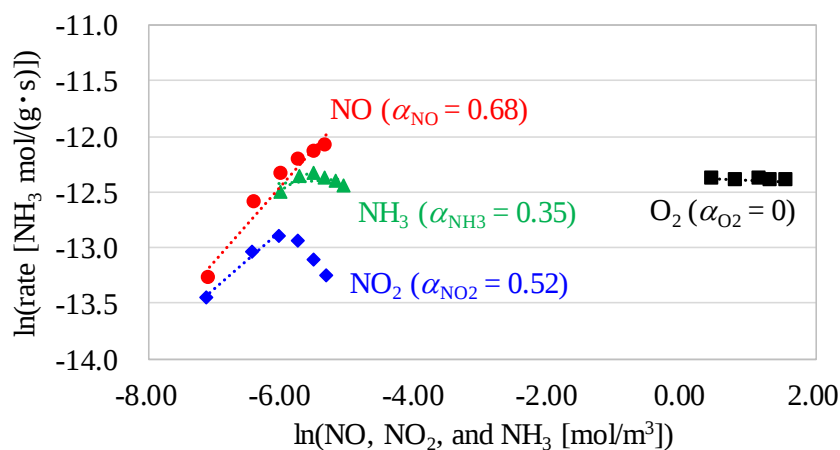
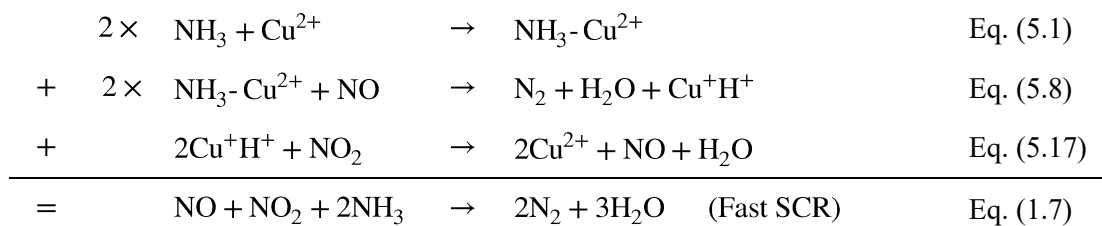
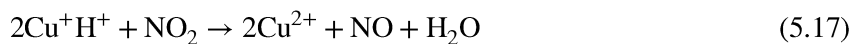
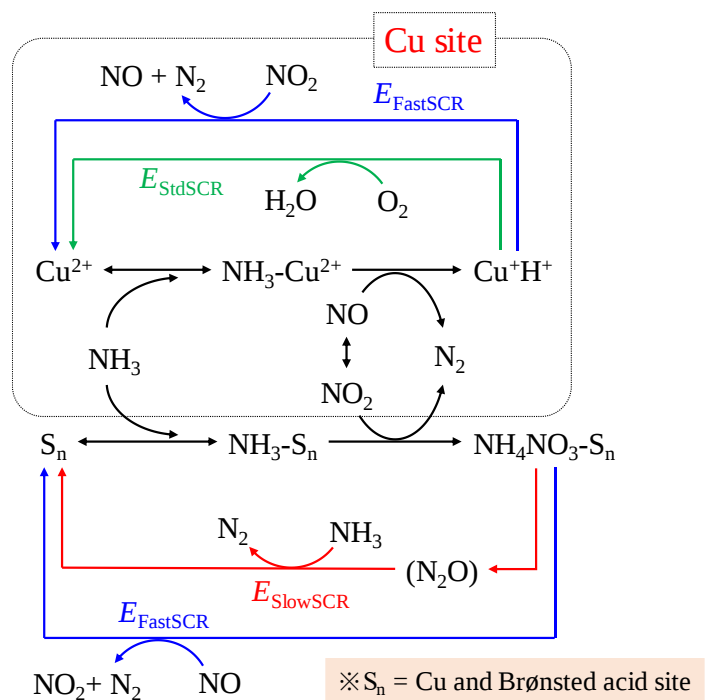
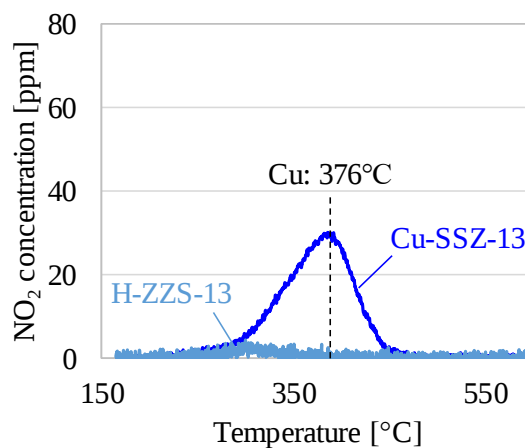


Fig. 5.33 Reaction orders of NO, NO₂, NH₃, and O₂ with respect to the fast SCR (Cu-SSZ-13).


 Fig. 5.34 Schematic scheme of the NO₂-related-reactions over Cu-SSZ-13.

 Fig. 5.35 NO₂-TPD curves for the H-SSZ-13 and Cu-SSZ-13.

5.6 第 5 章のまとめ

本章では、NH₃-SCR モデルへ展開するための予測式を含まない反応スキームの構築を目的として、Cu レドックス反応を含む詳細な SCR 反応や SCR 触媒上で生じる副反応の反応式を実験的に同定した。H-SSZ-13 と Cu-SSZ-13 の 2 種類のハニカム触媒を用いて各反応点で起こる反応を解析し、感度解析の結果とあわせて反応スキームを構築した。本章で得られた知見は以下である。

1. H-SSZ-13 には Brønsted 酸点、Cu-SSZ-13 には Brønsted 酸点と Cu に起因する NH₃ 吸着点の 2 つが存在する。昇温脱離法により求めた NH₃ 脱離の活性化エネルギーは、NH₃-SCR モデル内の Temkin 型吸着の活性化エネルギーと一致する。
2. Cu-SSZ-13 では、N₂ への NH₃ 酸化と NO への NH₃ 酸化の 2 種類の NH₃ 酸化反応が生じる。また NO 酸化と NO₂ 熱分解の平衡反応(NO・NO₂ 平衡反応)も起こり、この反応の活性化エネルギー差は NO と NO₂ の標準生成エンタルピー差と一致する。
3. H-SSZ-13 は NH₃ 酸化反応および NO・NO₂ 平衡反応に対して触媒作用を示さず、NO_x 還元反応のみに寄与する。
4. Standard SCR 反応は、2 価の Cu へ吸着した NH₃ と NO が反応し、N₂ を生成する反応であり、Cu-SSZ-13 のみで生じる。このとき Cu は、NO による 2 価から 1 価へ還元と、O₂ による 1 価から 2 価への再酸化といった酸化還元反応(Cu レドックス反応)を伴う。
5. H-SSZ-13 と Cu-SSZ-13 では NO₂ SCR 反応および Fast SCR 反応が生じる。これらの反応の活性化エネルギーは H-SSZ-13 と Cu-SSZ-13 で近い値であり、Cu の有無によらず反応メカニズムは同等であることが示唆された。
6. Fast SCR 反応には、①NH₄NO₃ を経由する反応と、②NO₂ が Cu レドックス反応内の Cu 再酸化へ寄与する反応の 2 種類が存在し、H-SSZ-13 では①のみ、Cu-SSZ-13 では①と②の反応が生じることが示唆された。
7. NO₂/NO_x = 0.5 の条件下では Fast SCR 反応のみが生じており、NO₂ SCR 反応や Standard SCR 反応の影響は無視できるほど小さい。
8. H-SSZ-13 に比べて Cu-SSZ-13 の NO₂ 吸着能が高く NO₂ ストレージとして機能するため、Fast SCR 反応および NO₂ SCR 反応の反応速度は H-SSZ-13 << Cu-SSZ-13 となると考えられる。

第 6 章 結論および今後の研究の展開

6.1 結論

ディーゼルエンジンのエミッション規制強化に伴い高効率な SCR 触媒の需要が増加しており、開発工数削減の観点からモデルベース開発が注目を集めている。これまでに、SCR 触媒上で起こる反応を組み合わせた総括反応モデルや各反応に焦点を当てた詳細反応モデルが報告されている。数値解析モデルを用いた触媒活性予測には、各反応に対応する反応パラメータの同定が重要である。しかし、これまでに報告されている数値解析モデルには素反応レベルの詳細反応や予測式が含まれており、実験的な反応パラメータの取得が困難であるという課題がある。そのため反応パラメータの同定手法として、最適化ツールによるパラメータフィッティングが一般的に用いられている。

一方、本研究では実スケールのハニカム触媒を用いた反応メカニズム解析による反応スキームの構築をおこないこれらの反応パラメータを実験的に取得することで、合わせこみの無い数値解析モデル(NH₃-SCR モデル)の構築を目的とした。排出ガスに含まれる O₂ や H₂O の感度解析により、これらの化学種が触媒活性に与える影響を考慮し、広範なエンジン運転領域へ適用可能な数値解析モデルを構築した。さらに、副反応を含む SCR 触媒上で生じる各反応に焦点を当てた反応解析をおこない、実験結果と矛盾の無い反応スキームを提唱した。各章の概要は以下の通りである。

第 1 章では、これまでの排出ガス規制の遷移に伴う排気後処理システムの動向をまとめ、後処理システムに採用されている様々な触媒の役割について概説した。また排気後処理システムのモデルベース開発に向けた研究内容とその課題について述べ、本研究の目的と本論文の構成を定めた。

第 2 章では、本研究に用いた実験装置や化学反応の解析手法、構築した数値解析モデルの内容について説明した。

第 3 章では、ハニカム触媒を対象とした NH₃-SCR モデル構築の初期検討として、Standard SCR 反応および NH₃ 酸化反応に関する反応解析を実施した。また反応解析から得られた知見を基に反応スキームを構築し、NH₃-SCR モデルによる計算を実施して、本モデルの整合性を

検証した。本章で得られた知見は以下の通りである。

1. 異なるセル密度(400 cpsi, 600 cpsi)を有するハニカム触媒においては、触媒表面積が異なるにも関わらず Standard SCR 反応における触媒活性が同等となる。これは触媒コート層内でのガス拡散が十分に速く、見かけの触媒反応速度に対してコート層内のガス拡散影響は無視できるほど小さいためである。
2. 異なる触媒コート量(100 g/L, 150 g/L)を有するハニカム触媒においては、低温域では触媒コート量の比と同等の触媒活性の違いあり、Standard SCR 反応条件では触媒コート量 150 g/L のハニカム触媒の NO 転化率が高くなる。一方、触媒コート量に比例して NH₃ 酸化の反応速度も増加するため、高温域では NO 転化率が逆転し、コート量 100 g/L のハニカム触媒の NO 転化率が高くなる。
3. 空間速度(SV)が 45,000 /h から 296,000 /h の範囲では、触媒活性はガスの触媒接触時間に比例し、触媒コート層境界膜拡散は触媒反応速度に影響を与えないことが明らかとなった。
4. Standard SCR 反応および NH₃ 酸化反応は O₂ 濃度に応じて反応速度が変化し、O₂ 濃度が上昇するにつれて速い反応速度となる。O₂ 濃度が上昇するにつれて速い反応速度となる。Standard SCR 反応および NH₃ 酸化反応における O₂ の各反応次数は 0.63-0.75 および 0.70-1.51 であり、NH₃ 酸化反応はより高い O₂ 感度を有する。
5. Cu-ZSM-5 上には、それぞれ 250°C, 310°C, および 500°C 付近に NH₃ 脱離ピークを持つ 3 つの NH₃ 吸着点を持つ。このうち 250°C の脱離ピークが Cu に起因するものであると考えられる。
6. 触媒温度 200°C では、Standard SCR 反応の反応速度は NH₃ 吸着量に比例して増加し、触媒上の NH₃ が飽和吸着量となる直前で最大となる。また飽和吸着量へ達した NH₃ は反応阻害物質として働き、反応速度を減少させる。
7. 触媒温度 200°C において、NH₃ が飽和吸着量に達するまでの間は NH₃ 吸着脱離反応が Standard SCR 反応の律速段階となる。
8. NH₃ 吸着脱離反応、Standard SCR 反応、および NH₃ 酸化反応を考慮した NH₃-SCR モデルはハニカム触媒の幾何特性を正しくモデル化しており、150°C から 600°C の範囲で Standard SCR 反応条件における NO および NH₃ 転化率を正しく予測する。
9. 触媒コート量 150 g/L の高温域において、モデル計算は実験結果より高い NO 転化率を示し、NH₃ 酸化反応のさらなる反応解析が必要であることが示唆された。

第 4 章では、 NH_3 -SCR モデルの適用範囲拡大を目的として、ハニカム状 Cu-SSZ-13 触媒を用いた感度解析をおこない、反応スキームへ展開した。はじめに、排出ガス中に含まれる O_2 と H_2O に着目し、これらの化学種が SCR 反応へ与える影響を調査した。続いてこれらの影響を考慮した NH_3 -SCR モデルを構築し、その整合性を検証した。

1. O_2 は Standard SCR 反応と NH_3 酸化反応に対して正の反応次数を持ち、 O_2 濃度が高いほど反応速度が上昇する。
2. H_2O は Standard SCR 反応に対して負の反応次数を持ち反応を阻害する。一方、 NH_3 の N_2 への酸化に対しては負の反応次数を持つが NO への酸化に対しては正の反応次数を持ち、 NH_3 酸化反応は N_2 への酸化と NO への酸化で反応メカニズムが異なると考えられる。
3. O_2 と H_2O の反応次数を考慮した NH_3 -SCR モデル((4.2)-(4.4)式)は、Standard SCR 反応と NH_3 酸化反応条件における触媒活性を正しく予測する(相関係数 $R^2 > 0.974$)が、高温域での Standard SCR 反応の触媒活性の予測精度が低下した。この理由は、 H_2O と NH_3 の触媒上への競争吸着によるもので、 H_2O 濃度が高いほど触媒上へ吸着可能な NH_3 量は少なくなる。また、 H_2O は NH_3 の脱離ピーク温度に影響を与えない。
4. H_2O と NH_3 の競争吸着を Langmuir 型の吸着式((4.11), (4.12)式)で表現した NH_3 -SCR モデルは、 H_2O の反応阻害影響を反応次数で表したモデルに比べて、特に高温域の触媒活性の予測精度が向上する。

第 5 章では、 NH_3 -SCR モデルへ展開するための予測式を含まない反応スキームの構築を目的として、Cu レドックス反応を含む詳細な SCR 反応や SCR 触媒上で生じる副反応の反応式を実験的に同定した。H-SSZ-13 と Cu-SSZ-13 の 2 種類のハニカム触媒を用いて各反応点で起こる反応を解析し、感度解析の結果とあわせて反応スキームを構築した。本章で得られた知見は以下である。

1. H-SSZ-13 には Brønsted 酸点、Cu-SSZ-13 には Brønsted 酸点と Cu に起因する NH_3 吸着点の 2 つが存在する。昇温脱離法により求めた NH_3 脱離の活性化エネルギーは、 NH_3 -SCR モデル内の Temkin 型吸着の活性化エネルギーと一致する。
2. Cu-SSZ-13 では、 N_2 への NH_3 酸化と NO への NH_3 酸化の 2 種類の NH_3 酸化反応が生じる。また NO 酸化と NO_2 熱分解の平衡反応($\text{NO} \cdot \text{NO}_2$ 平衡反応)も起こり、この反応の活性化エネルギー差は NO と NO_2 の標準生成エンタルピー差と一致する。
3. H-SSZ-13 は NH_3 酸化反応および $\text{NO} \cdot \text{NO}_2$ 平衡反応に対して触媒作用を示さず、 NO_x 還

元反応のみに寄与する。

4. Standard SCR 反応は、2 価の Cu へ吸着した NH_3 と NO が反応し、 N_2 を生成する反応であり、Cu-SSZ-13 のみで生じる。このとき Cu は、NO による 2 価から 1 価へ還元と、 O_2 による 1 価から 2 価への再酸化といった酸化還元反応(Cu レドックス反応)を伴う。
5. H-SSZ-13 と Cu-SSZ-13 では NO_2 SCR 反応および Fast SCR 反応が生じる。これらの反応の活性化エネルギーは H-SSZ-13 と Cu-SSZ-13 で近い値であり、Cu の有無によらず反応メカニズムは同等であることが示唆された。
6. Fast SCR 反応には、① NH_4NO_3 を経由する反応と、② NO_2 が Cu レドックス反応内の Cu 再酸化へ寄与する反応の 2 種類が存在し、H-SSZ-13 では①のみ、Cu-SSZ-13 では①と②の反応が生じることが示唆された。
7. $\text{NO}_2/\text{NO}_x = 0.5$ の条件下では Fast SCR 反応のみが生じており、 NO_2 SCR 反応や Standard SCR 反応の影響は無視できるほど小さい。
8. H-SSZ-13 に比べて Cu-SSZ-13 の NO_2 吸着能が高く NO_2 ストレージとして機能するため、Fast SCR 反応および NO_2 SCR 反応の反応速度は $\text{H-SSZ-13} \ll \text{Cu-SSZ-13}$ となると考えられる。

本研究を総括すると、実験的な知見に基づいて構築した NH_3 -SCR 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、また本研究で提唱した詳細な反応スキームを組み合わせることで、今後のモデルベース開発において高精度な数値解析モデルの構築へ寄与することが期待される。

6.2 今後の研究の展開

本研究の成果として、実排ガスに含まれる共存ガスとして O_2 や H_2O 影響を考慮した NH_3 -SCR モデルを構築した。しかし、排出ガス中にはこれらに加えて触媒被毒作用のある炭化水素や硫黄分が含まれている。図 6.1 に実排ガス中の炭化水素をガスクロマトグラフにより同定した結果を示し、この実排ガスを用いた SCR 触媒活性の評価結果を図 6.2 に示す。炭化水素が含まれないモデルガス条件と比較して、実排ガス条件では明らかに脱硝性能が低下しており、実際に炭化水素は触媒被毒影響を有することを確認した。より高効率な触媒開発を目指すにあたっては、このような排出ガス中の炭化水素による被毒作用を考慮する必要がある。また、異なるゼオライト構造を有する触媒へ C_3H_6 を含むモデルガスを供給した際の Standard SCR 条件における触媒活性を図 6.3 に示す。ゼオライト種の違いにより触媒の炭化水素被毒耐性が異なるが、これはゼオライトの細孔径の違いによる分子篩効果によるものである。図 6.4 に各触媒の細孔径と炭化水素の分子サイズの関係を示す。Cu-ZSM-5 の細孔径は C_3H_6 の分子径より大きいため、小細孔を持つ Cu-AFX に比べて C_3H_6 共存時の触媒活性が大きく低下する。本影響をゼオライト構造の幾何パラメータとして NH_3 -SCR モデルへ組み込むことで、実車の排出ガス条件における触媒活性予測が飛躍的な向上が期待できる。

また本研究で詳細な反応スキームを提唱したが、今後は本反応スキームに対応した反応パラメータを取得することで、過渡的かつ広範な触媒活性予測が可能となる。Cu レドックス反応を考慮した計算例を図 6.5、考慮した反応速度式を表 6.1 に示す。Cu の状態を考慮することにより、過渡的な条件での触媒活性を正しく予測することが可能となる。前述の実排ガス影響とあわせて、本研究が今後の排気後処理システムの開発工数削減と触媒効率向上へ貢献することが期待される。

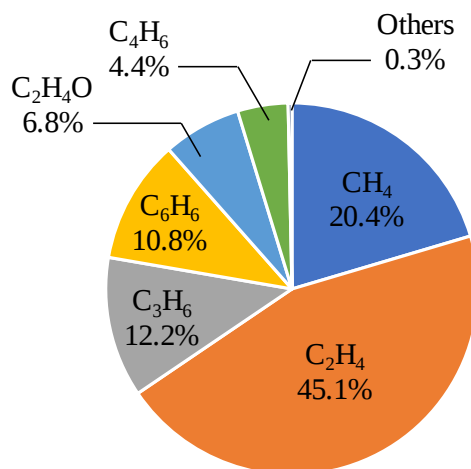


Fig. 6.1 Hydrocarbons in engine exhaust (THC = 150 ppm).

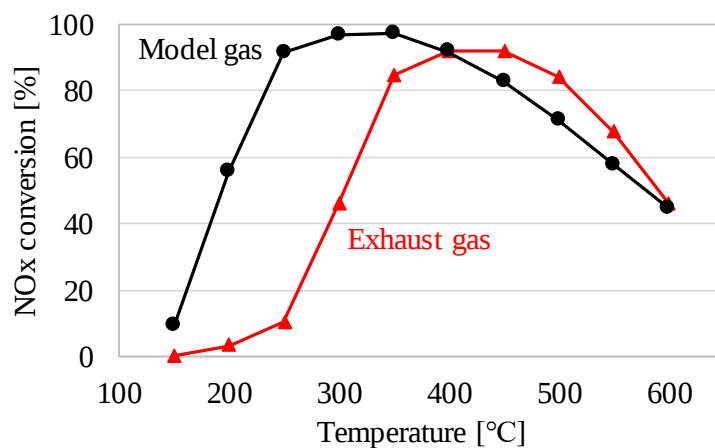


Fig. 6.2 NOx conversions at the standard SCR condition in exhaust gas. Conditions: 370 ppm NO, 10 ppm NO₂, 390 ppm NH₃, 10% O₂, 8.3% H₂O, 150 ppm THC in N₂.

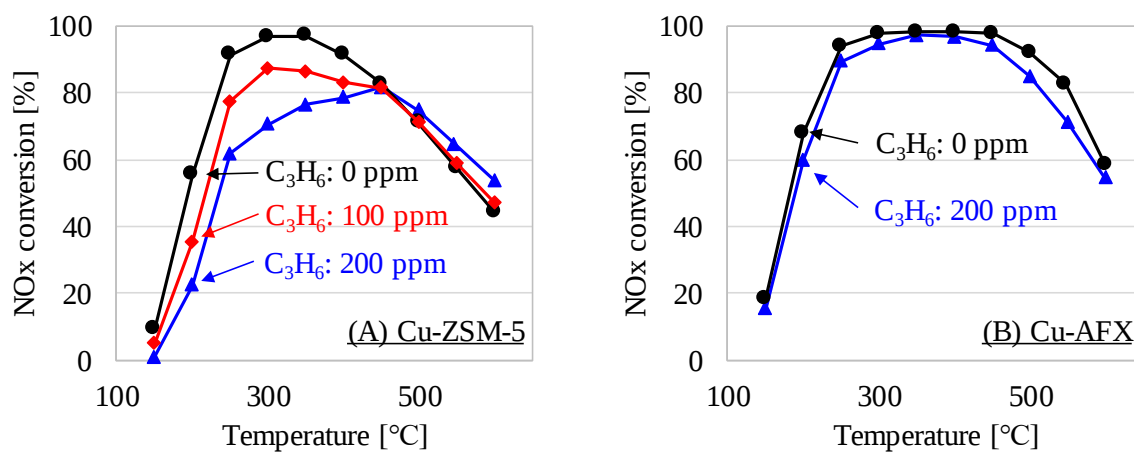


Fig. 6.3 NOx conversions at the standard SCR condition in several C₃H₆ concentrations with (A) Cu-ZSM-5 and (B) Cu-AFX. Conditions: 300 ppm NO, 330 ppm NH₃, 10% O₂, 2% H₂O, 0 - 200 ppm C₃H₆ in N₂ balance.

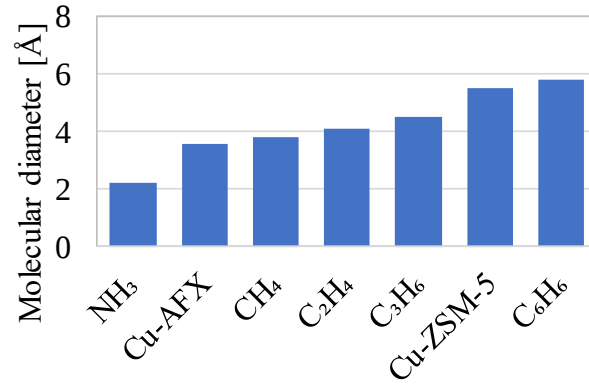


Fig. 6.4 Diameter of molecules and zeolite micropore.

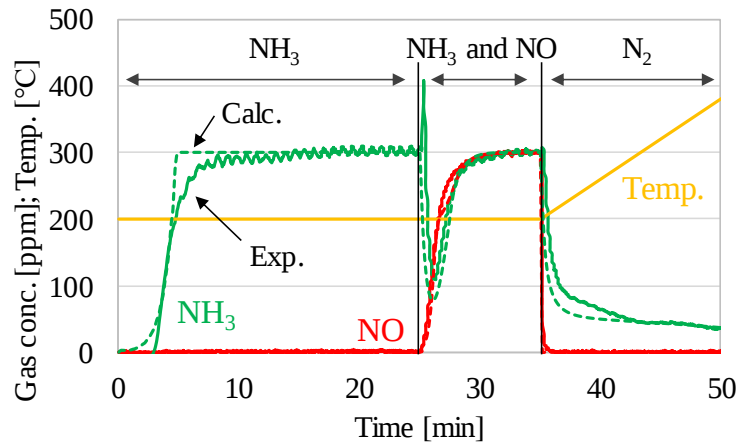


Fig. 6.5 Experimental and calculated results during the transient standard SCR condition.

Table 6.1 Reactions and rate expressions for the Cu redox scheme.

Reaction	Reaction rate
NH ₃ ads./des. (Cu ²⁺)	$r_1 = k_{1,f}[\text{NH}_3](1 - \theta_{\text{NH}_3-\text{Cu}^{2+}}) - k_{1,b}[\text{NH}_3]\theta_{\text{NH}_3-\text{Cu}^{2+}}$
NH ₃ ads./des. (Cu ⁺)	$r_2 = k_{2,f}[\text{NH}_3](1 - \theta_{\text{NH}_3-\text{Cu}^+}) - k_{2,b}[\text{NH}_3]\theta_{\text{NH}_3-\text{Cu}^+}$
NO reduction	$r_3 = k_{3,f}[\text{NO}]\theta_{\text{NH}_3-\text{Cu}^{2+}}$
Cu ⁺ re-oxidation	$r_4 = k_{4,f}[\text{O}_2]\theta_{\text{NH}_3-\text{Cu}^+}$

参考文献

- [1] 小川英之ほか, “ディーゼルこそが、地球を救うーなぜ、環境先進国はディーゼルを選択するのか?ー”, ダイアモンド社, 2004.
- [2] 村山正ほか, “動車エンジン工学 [第2版]”, 東京電機大学出版局, 2008.
- [3] United States Environmental Protection Agency (EPA), “Regulations for Emissions from Vehicles and Engines”, <https://www.epa.gov/regulations-emissions-vehicles-and-engines>
- [4] 国土交通省, 環境省, “欧州における検査方法見直しの動向について”, <http://www.mlit.go.jp/common/001121839.pdf>
- [5] International Energy Agency (IEA), “World Energy Balances 2019”, 2019.
- [6] 一般財団法人自動車検査登録情報協会, “自動車保有台数の推移”, <https://www.airia.or.jp/publish/file/r5c6pv000000m1zm-att/r5c6pv000000m201.pdf>
- [7] 経済産業省, 国土交通省, 環境省, “クリーンディーゼル普及推進方策 (クリーンディーゼル普及推進戦略 詳細版)”, <https://www.mlit.go.jp/common/000020857.pdf>
- [8] European Automobile Manufacturers Association (ACEA), “Share of Diesel in New Passenger Cars”, <https://www.acea.be/statistics/tag/category/share-of-diesel-in-new-passenger-cars>
- [9] 国土交通省, “新車排出ガス規制の経緯(4)”, <http://www.mlit.go.jp/common/001185076.pdf>
- [10] Diesel net, “EU: Cars and Light Trucks”, <https://www.dieselnets.com/standards/eu/ld.php#stds>
- [11] C. Favre et al. “New results from a 2015 PEMS testing campaign on a Diesel Euro 6b vehicle”, 11th Integer Emissions Summit & AdBlue® Forum Europe, 2015.
- [12] B. Singh et al. “A Methodology of Making a Real World Driving Pattern (Case Study on Major Indian Cities)”, SAE paper 2018-01-0639, 2018.
- [13] H. Dinodia et al. “A Study on Real Driving Emissions for India – An Experimental Approach”, SAE paper 2018-01-0339, 2018.
- [14] M. P. G. Duckhouse et al. “On Board Fast Measurement of Vehicle NOx Emissions”, SAE Technical Paper 2018-01-0646, 2018.

- [15] X. Tang et al, “Vehicle Exhaust Emission Control-Dynamic Signature Measurement and Analysis – A Method to Detect Emission Testing Irregularities”, SAE Technical Paper 2018-01-0650, 2018.
- [16] M-Y. Kim et al., “High Throughput Vehicle Test for Spatiotemporal Emissions Evaluation”, SAE Technical Paper 2018-01-0642, 2018.
- [17] T. Kamimoto et al., “High Combustion Temperature for the Reduction of Particulate in Diesel Engine”, SAE Paper 880423, 1988.
- [18] 横田治之ほか, “画像計測によるディーゼル噴霧・火炎の研究－第 2 報 噴射圧力, 噴口径, 噴射率パターンが噴霧・燃焼特性に及ぼす影響－”, 第 8 回内燃機関シンポジウム講演論文集, pp. 1-6, 1990.
- [19] 中北清己ほか, “高圧噴射時のディーゼル燃焼解析”, 自動車技術会論文集, Vol.23, No.1, pp. 9-14, 1992.
- [20] 青柳友三, “大型ディーゼルエンジンの燃焼技術の現状と今後の課題”, 自動車技術, Vol. 53, No. 4, 1999.
- [21] 長田英郎ほか, “ボアスコープによる高過給・広域多量 EGR のディーゼル火炎の観察”, 自動車技術会学術講演会前刷集, No. 23-12, 112-20125329, 2012.
- [22] N. Ladommatos et al. “Control of oxides of nitrogen from diesel engines using diluents while minimising the impact on particulate pollutants”, Applied Thermal Engineering, Vol. 18, No. 11, pp. 963-980, 1998.
- [23] 西山大貴ほか, “尿素 SCR システムの NO_x 浄化率向上に関する研究(第 9 報)”, 自動車技術会論文集, Vol.46, No.3, pp. 589-595, 2015.
- [24] R. J. Farrauto et al., “Monolithic diesel oxidation catalysts”, Applied Catalysis B: Environmental 10 (1996) 29-51.
- [25] O. Lepreux et al., “Model-based Control Design of a Diesel Oxidation Catalyst”, IFAC Proceedings Volumes Vol. 42 (2009) 279-284.
- [26] A. Lumar et al., “Reactor System with Diesel Injection Capability for DOC Evaluations”, SAE Technical Paper 2018-01-0647, 2018.

- [27] M. Matsumoto et al., “Mechanism of White Smoke Generation Derived from Hydrocarbons Accumulations on Diesel Oxidation Catalyst”, SAE Technical Paper 2018-01-0641, 2018.
- [28] Y. Kayada et al., “Improvement of CO Oxidation Performance by Controlling Pd State in DOC”, SAE Technical Paper 2018-01-1256, 2018.
- [29] K. S. Price et al., “A Systematic Evaluation of Sulfur Poisoning and Desulfation Behavior for HD Diesel Oxidation Catalysts”, SAE Technical Paper 2018-01-1262, 2018.
- [30] C. Lambert et al., “Application of Urea SCR to Light-Duty Diesel Vehicles”, SAE Technical paper 2001-01-3623, 2001.
- [31] D. H. Moser et al., “Durability of an UF HC Trap/SCR Catalyst System Applied to a 4-Cylinder PZEV Calibrated Vehicle”, SAE Technical Paper 2018-01-0336, 2018.
- [32] X. Hou et al., “NH₃ pulsing adsorption and SCR reactions over a Cu-CHA SCR catalyst”, Catalysis Today 197 (2012) 9-17.
- [33] K. Yoshida et al., “Development of NSR and DiAir System to Achieve Clean Emissions under Transient Cycle”, SAE Technical Paper 2014-01-2809, 2014.
- [34] U. De-La-Torre et al., “Cu-zeolite catalysts for NO_x removal by selective catalytic reduction with NH₃ and coupled to NO storage/reduction monolith in diesel engine exhaust aftertreatment systems”, Applied Catalysis B: Environmental 187 (2016) 419-427.
- [35] A. Konstandopoulos et al., “Growth and Restructuring Phenomena of Deposits in Particulate Filters”, SAE Technical Paper 2018-01-1265, 2018.
- [36] B. Rossomando et al., “Experimental Testing of a Low Temperature Regenerating Catalytic DPF at the Exhaust of a Light-Duty Diesel Engine”, SAE Technical Paper 2018-01-0351, 2018.
- [37] S. Olowojebutu et al., “A Low Order model of SCR-in-DPF Systems with Proper Orthogonal Decomposition”, SAE Technical Paper 2018-01-0953, 2018.
- [38] P. I. Chigada et al., “Impact of SCR Activity on Soot Regeneration and the Converse Effects of Soot Regeneration on SCR Activity on a Vanadia-SCRF®”, SAE Technical Paper 2018-01-0962, 2018.

- [39] E. Tronconi et al., “Interaction of NO_x Reduction and Soot Oxidation in a DPF with Cu-Zeolite SCR Coating”, *Emission Control Science and Technology* (2015) 1: 134.
- [40] Y. Ma et al., “Urea-related reactions and their active sites over Cu-SAPO-34: Formation of NH₃ and conversion of HNCO”, *Applied Catalysis B: Environmental* 227 (2018) 198-208.
- [41] J. R. Theis et al., “The Effects of Sulfur Poisoning and Desulfation Temperature on the NO_x Conversion of LNT+SCR Systems for Diesel Applications”, *SAE International Journal of Fuels and Lubricants*, Vol. 3, No. 1 (2010), 1-15.
- [42] J. S. Choi et al., “Sulfur impact on NO_x storage, oxygen storage, and ammonia breakthrough during cyclic lean/rich operation of a commercial lean NO_x trap”, *Applied Catalysis B: Environmental* 77 (2007) 145-156.
- [43] 山本敏朗ほか, “尿素 SCR システム搭載貨物車の路上走行時における NO_x, NH₃ および N₂O の排出挙動”, *自動車技術会論文集*, Vol.44, No.6, pp. 1489-1496, 2013.
- [44] International Council on Clean Transportation, “Urban off-cycle NO_x emissions from Euro IV/V trucks and buses”, https://theicct.org/sites/default/files/publications/ICCT_WP18_urban_No_x_emissions.pdf
- [45] T. Günter et al., “Structural snapshots of the SCR reaction mechanism on Cu-SSZ-13”, *Chemical Communications* 51 (2015) 9227-9230.
- [46] T. Zhang et al. “Identification of active sites and reaction mechanism on low-temperature SCR activity over Cu-SSZ-13 catalysts prepared by different methods”, *Catalysis Science & Technology* 6 (2016) 6294-6304.
- [47] S. A. Bates et al., “Identification of the active Cu site in standard selective catalytic reduction with ammonia on Cu-SSZ-13”, *Journal of Catalysis* 312 (2014) 87-97.
- [48] H. Sjövall et al., “Identification of adsorbed species on Cu-ZSM-5 under NH₃ SCR conditions”, *Topics in Catalysis* 42-43 (2007) 113-117.
- [49] F. Gao et al, “Understanding ammonia selective catalytic reduction kinetics over CU/SSZ-13 from motion of the Cu ions”, *Journal of Catalysis* 319 (2014) 1-14.

- [50] F. Gao et al., “Effects of Si/Al ratio on Cu/SSZ-13 NH₃-SCR catalysts: Implications for the active Cu species and the roles of Brønsted acidity”, *Journal of Catalysis* 331 (2015) 25-38.
- [51] C. Paolucci et al., “Isolation of the Copper Redox Steps in the Standard Selective Catalytic Reduction on Cu-SSZ-13”, *Angewandte Chemie International Edition* 53 (2014) 11828-11833.
- [52] C. Paolucci et al., “Dynamic multinuclear sites formed by mobilized copper ions in NO_x selective catalytic reduction”, *Science* 357 (2017) 898-903.
- [53] T. V. W. Janssens et al., “A Consistent Reaction Scheme for the Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides with Ammonia”, *ACS catalysis* 5 (2015) 2832-2845.
- [54] M. Bendrich et al., “Unified mechanistic model for Standard SCR, Fast SCR, and NO₂ SCR over a copper chabazite catalyst”, *Applied Catalysis B: Environmental* 222 (2018) 76-87.
- [55] S. A. Stevenson et al., “The Selective Catalytic Reduction of NO₂ by NH₃ over HZSM-5”, *Journal of Catalysis* 208 (2002) 100-105.
- [56] T. C. Brüggemann et al., “Microkinetic modeling of the fast selective catalytic reduction of nitrogen oxide with ammonia on H-ZSM5 based on first principles”, *Journal of Catalysis* 283 (2011) 178-191.
- [57] S. Li et al., “Experimental and Computational Interrogation of Fast SCR Mechanism and Active Sites on H-Form SSZ-13”, *ACS Catalysis* 7 (2017) 5087-5096.
- [58] M. P. Ruggeri et al., “In-situ DRIFTS measurements for the mechanistic study of NO oxidation over a commercial Cu-CHA catalyst”, *Applied Catalysis B: Environmental* 166-167 (2015) 181-192.
- [59] M. Iwasaki et al., “A comparative study of “standard”, “fast” and “NO₂” SCR reactions over Fe/zeolite catalyst”, *Applied Catalysis A: General* 390 (2010) 71-77.
- [60] M. Jabłońska et al., “Copper based catalysts for the selective ammonia oxidation into nitrogen and water vapour—Recent trends and open challenges”, *Applied Catalysis B: Environmental* 181 (2016) 332-351.
- [61] J. Guo et al., “A multiple-active-site Cu/SSZ-13 for NH₃-SCO: Influence of Si/Al ratio on the

- catalytic performance”, *Catalysis Communications* (2019) In Press.
- [62] M. P. Ruggeri et al., “Novel method of ammonium nitrate quantification in SCR catalysts”, *Catalysis Today* 307 (2018) 48-54.
- [63] K. Leistner et al., “Impact of Copper Loading on NH_3 -Selective Catalytic Reduction, Oxidation Reactions and N_2O Formation over Cu/SAPO-34”, *Energies* 10 (2017) 489.
- [64] 山本敏朗ほか, “始動時にガソリン車から排出される N_2O の FTIR 分析—ソーク条件の影響—”, 自動車技術会論文集, Vol.44, No.1, pp. 157-163, 2013.
- [65] L. Xie et al., “Inhibitory effect of NO_2 on the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 over one-pot-synthesized Cu-SSZ-13 catalyst”, *Catalysis Science & Technology* 4 (2014) 1104-1110.
- [66] A. R. Ravishankara et al. “Nitrous Oxide (N_2O): The Dominant Ozone-Depleting Substance Emitted in the 21th Century”, *Science* 326 (2009) 123-125.
- [67] F. Marchitti et al., “Enhancing the Low-T NH_3 -SCR Activity of a Commercial Fe-Zeolite Catalyst by NH_4NO_3 Dosing: an Experimental and Modeling Study”, *Emission Control Science and Technology* (2016) 2: 1.
- [68] R. Daya et al., “Development and Validation of a Two-Site Kinetic Model for NH_3 -SCR over Cu-SSZ-13. Part 1. Detailed Global Kinetics Development Based on Mechanistic Considerations”, *Emission Control Science and Technology* (2018) 4: 143.
- [69] R. Daya et al., “Development and Validation of a Two-Site Kinetic Model for NH_3 -SCR over Cu-SSZ-13. Part 2. Full-Scale Model Validation, ASC Model Development, and SCR-ASC Model Application”, *Emission Control Science and Technology* (2018) 4: 172.
- [70] M. Iwasaki et al., “Transient reaction analysis and steady-state kinetic study of selective catalytic reduction of NO and $\text{NO} + \text{NO}_2$ by NH_3 over Fe/ZSM-5”, *Applied Catalysis A: General* 366 (2009) 84-92.
- [71] L. V. Trandafilovic et al., “A kinetic model for SCR coated particulate filters -Effect of ammonia-soot interactions”, *Applied Catalysis B: Environmental* 241 (2019) 66-80.
- [72] I. Arsie et al., “Development and Experimental Validation of a Control Oriented Model of SCR for

- Automotive Application”, SAE Technical Paper 2018-01-1263 (2018)
- [73] U. De-La-Torre et al., “Steady-state NH₃-SCR global model and kinetic parameter estimation for NO_x removal in diesel engine exhaust aftertreatment with Cu/chabazite”, *Catalysis Today* 296 (2017) 95-104.
- [74] L. Lietti et al., “Transient kinetic study of the SCR-DeNO_x reaction”, *Catalysis Today* 45 (1998) 85-92.
- [75] I. Nova et al., “NH₃-SCR of NO over a V-based Catalyst: Low-T Redox Kinetics with NH₃ Inhibition”, *AIChE Journal* 52 (9): 3222-3233 (2006)
- [76] H. Sjövall et al., “Detailed Kinetic Modeling of NH₃ and H₂O Adsorption, and NH₃ Oxidation over Cu-ZSM-5”, *The Journal of Physical Chemistry C* 2009, 113, 4, 1393-1405.
- [77] L. Olsson et al., “A kinetic model for ammonia selective catalytic reduction over Cu-ZSM-5”, *Applied Catalysis B: Environmental* 81 (2008) 203-217.
- [78] Supriyanto et al., “Global kinetic modeling of hydrothermal aging of NH₃-SCR over Cu-zeolite”, *Applied Catalysis B: Environmental* 163 (2015) 382-392.
- [79] L. Olsson et al., “A kinetic model for sulfur poisoning and regeneration of Cu/SSZ-13 used for NH₃-SCR”, *Applied Catalysis B: Environmental* 183 (2016) 394-406.
- [80] H. Sjövall et al., “A Kinetic Model for the Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃ over an Fe-zeolite Catalyst”, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2010, 49, 39-52.
- [81] S. Shwan et al., “Kinetic modeling of H-BEA and FE-BEA as NH₃-SCR catalysts -Effect of hydrothermal treatment”, *Catalysis Today* 197 (2012) 24-37.
- [82] M. Colombo et al., “Detailed kinetic modeling of the NH₃-NO/NO₂ SCR reactions over a commercial Cu-zeolite catalyst for Diesel exhausts after treatment”, *Catalysis Today* 197 (2012) 243-255.
- [83] K. Oka et al., “Improvement in Selective Catalytic Reduction Model Accuracy for Predicting NO_x Conversion at High Temperature”, SAE Technical Paper 2018-01-0346 (2018)
- [84] S. A. Skarlis et al., “Modeling NH₃ storage over Fe- and Cu-zeolite based, Urea-SCR catalysts for

- mobile diesel engines”, *Procedia - Social and Behavioral Sciences* 48 (2012) 1672-1682.
- [85] L. Olsson et al., “A multi-site kinetic model for NH_3 -SCR over Cu/SSZ-13”, *Applied Catalysis B: Environmental* 174-175 (2015) 212-224.
- [86] E. Tronconi et al., “Modeling of an SCR catalytic converter for diesel exhaust after treatment: Dynamic effects at low temperature”, *Catalysis Today* 105 (2005) 529-536.
- [87] A. Pant et al., “Kinetic Model of NO_x SCR Using Urea on Commercial Cu-Zeolite Catalyst”, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2011, 50,5490-5498.
- [88] A. Y. Joshi et al., “New insights into the mechanism of NH_3 -SCR over Cu- and Fe-zeolite catalyst: Apparent negative activation energy at high temperature and catalyst unit design consequences”, *Applied Catalysis B: Environmental* 226 (2018) 565-574.
- [89] M. P. Ruggeri et al., “Experimental and modeling study of the impact of interphase and intraphase diffusional limitations on the DeNO $_x$ efficiency of a V-based extruded catalyst for NH_3 -SCR of Diesel exhausts”, *Chemical Engineering Journal* 207-208 (2012) 57-65
- [90] L. Olsson et al., “Detailed kinetic modeling of NO_x adsorption and NO oxidation over Cu-ZSM-5”, *Applied Catalysis B: Environmental* 87 (2009) 200-210.
- [91] H. Sjövall et al., “Detailed kinetic modeling of NH_3 SCR over Cu-ZSM-5”, *Applied Catalysis B: Environmental* 92 (2009) 138-153.
- [92] 慶伊富長, “吸着”, 共立出版, 1965.
- [93] “化学工学便覧 改訂五版”, 丸善, 1988.
- [94] N. Wilken et al., “Heat of adsorption for NH_3 , NO_2 and NO on Cu-Beta zeolite using microcalorimeter for NH_3 SCR applications”, *Catalysis Today* 151 (2010) 237-243.
- [95] Diesel net, “What Are Diesel Emissions”, https://www.dieselnet.com/tech/emi_intro.php
- [96] Y. J. Kim et al., “Effect of CO_2 on the DeNO $_x$ Activity of a Small Pore Zeolite Copper Catalyst for NH_3 /SCR”, *ChemCatChem* 2014, 6, 1186-1189.
- [97] Q. Ye et al., “Activity, propene poisoning resistance and hydrothermal stability of copper exchanged chabazite-like zeolite catalysts for SCR of NO with ammonia in comparison to Cu/ZSM-5”,

- Applied Catalysis A: General 427-428 (2012) 24-34.
- [98] A. Sultana et al., “Selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over different copper exchanged zeolites in the presence of decane”, Catalysis Today 164 (2011) 495-499.
- [99] Y. Zheng et al., “Effects of CO, H₂ and C₃H₆ on Cu-SSZ-13 catalyzed NH₃-SCR”, Catalysis Today 264 (2016) 44-54.
- [100] 原伸宜ほか, “ゼオライトー基礎と応用”, 講談社, 1975.
- [101] 富永博夫, “ゼオライトの科学と応用”, 講談社, 1987.
- [102] 小野嘉夫ほか, “ゼオライトの科学と工学”, 講談社, 2000.
- [103] 辰巳敬ほか, “ゼオライト触媒の開発技術”, シーエムシー出版, 2004.
- [104] S. V. Priya et al., “A Collective Case Screening of the Zeolites made in Japan for High Performance NH₃-SCR of NO_x”, Bulletin of the Chemical Society of Japan 2018, 91, 355-361.
- [105] Y. Amenomiya et al., “APPLICATION OF FLASH-DESORPTION METHOD TO CATALYST STUDIES. I. ETHYLENE-ALUMINA SYSTEM”, Journal of Physical Chemistry 1963, 67, 1, 144-147.
- [106] G. I. Kapustin et al., “Determination of the Number and Acid Strength of Acid Sites in Zeolites by Ammonia Adsorption - Comparison of Calorimetry and Temperature-Programmed Desorption of Ammonia”, Applied Catalysis 42 (1988) 239-246.
- [107] 片田直伸ほか, “アンモニアの昇温脱離を利用するゼオライトの酸性質測定”, Zeolite News Letters 21 (2): 45-52 (2004)
- [108] K. Nakai et al., “Temperature Programmed Desorption measurement <Measurement of energy of desorption and adsorption heat>”, BEL-CAT Application note, CAT-APP-001 (2003)
- [109] “CRC handbook of chemistry and physics 92nd ed.”, Chemical Rubber and CRC Press, 2011.
- [110] Sandia national laboratories, “<https://netlib.sandia.gov/ode/vode.f>”
- [111] R. B. Bird et al., “Transport Phenomena”, John Wiley & Sons, Inc., 1960.
- [112] J. C. Slattery et al., “Calculation of the Diffusion Coefficient of Dilute Gases and of the Self-diffusion Coefficient of Dense Gases”, AIChE Journal 4 (2): 137-142 (1958)
- [113] 古畑朋彦ほか, “高温雰囲気中における尿素熱分解挙動”, 日本機械学会論文集(B編), Vol.

77, No.781, 1858-1867, 2011.

[114] F. Willems et al., “Experimental Demonstration of a New Model-Based SCR Control Strategy for Cleaner Heavy-Duty Diesel Engines”, IEEE TRANSACTIONS ON CONTROL SYSTEMS TECHNOLOGY, VOL. 19, NO. 5, 1305-1313, 2011.

[115] 塚本佳久ほか, “Cu のレドックスを考慮した NH₃-SCR 反応メカニズムに基づく Cu-SCR 触媒の反応性解析とモデリング”, 自動車技術会論文集, Vol.49, No.6, pp. 1211-1216, 2018.

[116] T. Komatsu et al., “Kinetic Studies of Reduction of Nitric Oxide with Ammonia on Cu²⁺-Exchanged Zeolites”, Journal of Catalysis 148, 427-437 (1994)

[117] J. Luo et al., “The Impact of Ammonium Nitrate Species on Low Temperature NO_x Conversion Over Cu/CHA SCR Catalyst”, SAE paper 2017-01-0953, 2017.

以下は本文中の引用は無し.

[118] S. Djerad et al., “Effect of oxygen concentration on the NO_x reduction with ammonia over V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst”, Catalysis Today 113 (2006) 208-214.

[119] P. S. Metlar et al., “Selective catalytic reduction of NO with NH₃ on iron zeolite monolithic catalysts: Steady-state and transient kinetics”, Applied Catalysis B: Environmental 104 (2011) 110-126.

[120] W. S. Kijlstra et al., “Inhibiting and deactivating effects of water on the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia over MnO_x/Al₂O₃”, Applied Catalysis B: Environmental 7 (1996) 337-357.

[121] A. V. Salker et al., “Catalytic behavior of metal based ZSM-5 catalysts for NO_x reduction with NH₃ in dry and humid conditions”, Applied Catalysis A: General 203 (2000) 211-229.

[122] L. Chen et al., “Effect of water vapor on NH₃-NO/NO₂ SCR performance of fresh and aged MnO_x-NbO_x-CeO₂ catalysts”, Journal of environmental sciences 31 (2015) 240-247.

[123] Y. Takamitsu et al., “Effect of Oxygen Concentration in NH₃-SCR Reaction over Fe- and Cu-loaded Beta Zeolite”, Journal of the Japan Petroleum Institute 55 (1) 57-66 (2012).

本論文に関する公刊論文

● 論文

- (1) 永島 渉, 小祝 隆太郎, 柴田 元, 小川 英之, 小橋 好充, 草鹿 仁, 植西 徹, 小倉 賢, 大西 武士, “ゼオライト触媒を用いた NH_3 -SCR 反応モデルの開発”, 自動車技術会論文集 48(2): 299-304, 2017.
- (2) W. Eijima, R. Koiwai, G. Shibata, H. Ogawa, and Y. Kobashi, “Development of an Ammonia-SCR Reaction Computation Model and Experimental Studies of Zeolite Catalysts”, The Ninth International Conference on Modeling and Diagnostics for Advanced Engine Systems (COMODIA2017), International proceedings, 2017.
- (3) 永島 渉, 小祝 隆太郎, 柴田 元, 小橋 好充, 小川 英之, 清水 研一, 草鹿 仁, “アンモニア SCR 用 Cu-ZSM-5 触媒の定常反応モデルの構築”, 自動車技術会論文集 50(2): 323-327, 2019.
- (4) G. Shibata, W. Eijima, R. Koiwai, K. Shimizu, Y. Nakasaka, Y. Kobashi, Y. Kubota, M. Ogura, and J. Kusaka, “ NH_3 -SCR by monolithic Cu-ZSM-5 and Cu-AFX catalysts: Kinetic modeling and engine bench tests”, Catalysis Today 332 (2019) 59-63.
- (5) W. Eijima, G. Shibata, Y. Kobashi, R. Koiwai, H. Ogawa, K. Shimizu, and J. Kusaka, “Kinetic modeling of Ammonia-SCR and Experimental Studies over Monolithic Cu-ZSM-5 Catalyst”, SAE Technical Paper 2019-01-0024, 2019.
- (6) W. Eijima, G. Shibata, N. Shibayama, Y. Kobashi, H. Ogawa, and K. Shimizu, “Kinetic modeling of steady-state NH_3 -SCR over a monolithic Cu-CHA catalyst”, Catalysis Today. (In press)
- (7) 永島 渉, 柴山 直己, 柴田 元, 小橋 好充, 小川 英之, 清水 研一, “モノリス Cu-CHA 触媒を用いた NH_3 -SCR 反応のメカニズム解析と水蒸気影響のモデリング”, 自動車技術会論文集 (掲載決定).

● 講演

- (1) ○永島 渉, 小祝 隆太郎, 柴田 元, 小川 英之, 小橋 好充, 草鹿 仁, 植西 徹, 小倉 賢, 大西 武士, “ゼオライト触媒を用いた NH_3 -SCR 反応モデルの開発”, 自動車技術会 2016 年秋季大会, 札幌, 2016 年 10 月, 口頭.
- (2) ○W. Eijima, R. Koiwai, G. Shibata, H. Ogawa, and Y. Kobashi, “Development of an Ammonia-SCR Reaction Computation Model and Experimental Studies of Zeolite Catalysts”, The Ninth International Conference on Modeling and Diagnostics for Advanced Engine Systems (COMODIA2017), Okayama, July, 2017, oral.
- (3) ○小祝 隆太郎, 永島 渉, 柴田 元, 小川 英之, 清水 研一, 中坂 佑太, 草鹿 仁, “アンモニア-SCR 反応モデルの構築と炭化水素の触媒阻害影響”, 第 28 回内燃機関シンポジウム, 福岡, 2017 年 12 月, 口頭.
- (4) ○永島 渉, 小祝 隆太郎, 柴田 元, 小橋 好充, 小川 英之, 清水 研一, 草鹿 仁, “アンモニア SCR 用 Cu-ZSM-5 触媒の定常反応モデルの構築”, 自動車技術会 2018 年秋季大会, 名古屋, 2018 年 10 月, 口頭.
- (5) ○W. Eijima, G. Shibata, Y. Kobashi, R. Koiwai, H. Ogawa, K. Shimizu, and J. Kusaka, “Kinetic modeling of Ammonia-SCR and Experimental Studies over Monolithic Cu-ZSM-5 Catalyst”, International powertrains, fuels and lubricants meeting, San Antonio, Jan 2019, oral.
- (6) ○W. Eijima, G. Shibata, Y. Kobashi, H. Ogawa, and K. Shimizu, “Kinetic Modeling of Ammonia Selective Catalytic Reduction over Monolith Cu-CHA”, The 17th Korea-Japan Symposium on Catalysis, Jeju, May 2019, poster.
- (7) ○永島 渉, 柴山 直己, 柴田 元, 小橋 好充, 小川 英之, 清水 研一, “モノリス Cu-CHA 触媒を用いた NH_3 -SCR 反応のメカニズム解析とモデリングへの拡張”, 自動車技術会 2019 年秋季大会, 仙台, 2019 年 10 月, 口頭.
- (8) ○Naoki Shibayama, Wataru Eijima, Gen Shibata, Yoshimitsu Kobashi, Hideyuki Ogawa, Ken-ichi Shimizu, “Selective catalytic reduction mechanism and kinetic modeling over a monolithic H-CHA catalyst”, The 9th East Asia Joint Symposium on Environmental Catalysis and Eco-materials, Yancheng, Nov 2019, oral.

謝 辞

本研究の遂行や本論文の作成にあたり、研究や学会発表に関して熱心なご指導、ご指摘をくださり、本論文の主査を引き受けてくださった北海道大学大学院 柴田 元准教授には心より御礼申し上げます。北海道大学触媒科学研究所 清水 研一教授ならび北海道大学大学院 中坂 佑太准教授には、本研究を進めるにあたり解析や実験、論文作成に至るまで終始懇切なるご指導を賜りました。ここに深い感謝の意を表します。本稿の副査をご担当くださった藤田 修教授、田部 豊教授、ならびに小川 英之教授には、有益なご指摘と激励をいただきました。厚く御礼を申し上げます。

本研究は、筆者が北海道大学大学院エネルギー環境システム部門の博士前期課程からの 5 年間における研究成果をまとめたものです。本研究を通じて、北海道大学エンジンシステム研究室 小橋 好充助教ならびに山崎 賢治技術職員には貴重なご助言や数々のご支援を賜りました。謹んで御礼を申し上げます。5 年間で研究室生活を共にした大学院生、学部生の皆様とは、研究に関する議論のみならず、大学外でも登山やツーリング（ドライブ？）など、数多くの交流をさせていただき、充実した研究室生活を過ごすことができました。特に、本研究テーマに共に取り組んだ小祝 隆太郎氏、柴山 直己氏、荒木 啓汰氏とは数多くの苦楽を共有し、また多くのお力添えをいただきました。厚く感謝の意を表します。

自動車内燃機関技術組合 AICE の後処理委員会 福間 隆雄委員長をはじめ、SCR/DPF システムモデル研究 WG 夏目 浩司リーダー、WG 会員の方々、AICE 関係者の方々には、産側の視点から様々なご助言、ご討論を賜りました。深く感謝いたします。

早稲田大学大学院 草鹿 仁教授、トヨタ自動車株式会社 植西 徹様、早稲田大学草鹿研究室の方々、ならびに茨城大学田中研究室の方々には、早稲田大学での講義や研究室生活をはじめ、公私にわたり大変お世話になりました。感謝申し上げます。

最後に、博士後期課程へ進学したいという私の希望を受け入れ、遠方から常に暖かく支えてくれた両親、祖父母、兄弟へ心から感謝致します。

令和 2 年 2 月

永島 渉