



Title	Studies on deNOx Processes for Automotive Vehicles using Ammonia as a Reductant
Author(s)	Saito, Makoto
Citation	大阪大学, 2009, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/27599">https://hdl.handle.net/11094/27599</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	齊 藤 誠
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学 位 記 番 号	第 2 2 9 1 1 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 21 年 3 月 24 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科応用化学専攻
学 位 論 文 名	Studies on deNO <sub>x</sub> Processes for Automotive Vehicles using Ammonia as a Reductant (アンモニアを還元剤とする車載用脱硝プロセスに関する研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教授 町田 憲一 (副査) 教授 今中 信人 教授 山下 弘巳 教授 桑畑 進 教授 井上 豪 教授 大島 巧 教授 林 高史 教授 宇山 浩 教授 平尾 俊一 教授 安藤 陽一 教授 田川 精一

### 論文内容の要旨

本論文はアンモニアを還元剤とする車載用脱硝プロセスに関する研究成果をまとめたものであり、序論・本論3章・および総括から構成されている。

緒言では、本研究全体の背景、目的および意義について述べると共に、具体的に行った各研究課題と目的についても併せて列挙した。

第一章では、ルテニウム系触媒を用いた低圧条件でのアンモニア合成反応を、水素透過膜から成る隔膜反応器を用いて検討した。Ru系触媒はいわゆる「水素被毒」の影響を受け、水素分圧が反応次数に対して負の影響をとることが知られているが、Ag-Pd系合金製水素透過膜と上述のRu系触媒を組み合せることで、水素透過膜を経由して供給された反応性に富む原子状水素により、「水素被毒」の影響を効果的に低減することが可能となり、常圧下でも効率よくアンモニアを製造できる小型反応器の開発に成功した。

第二章では、架橋酸素を有する縮合ピロリン酸スズ塩を担体とした白金触媒を用いてNO<sub>x</sub>の水素選択的還元反応を検討すると共に、In situ赤外分光法を用いて反応中間種を詳細に追跡した。その結果、本リン酸塩系触媒では水素とNO<sub>x</sub>との反応によりアンモニアが並行して生成し、これが還元剤となって残存するNO<sub>x</sub>を逐次還元する二段階反応で脱硝が効率的に進行することを見出した。特に、通常の水素脱硝反応では地球温暖化の原因となるN<sub>2</sub>Oが不可避的に発生するのに対し、反応系中で生成したアンモニアによる脱硝反応が水素のそれと共に同時に進行することでN<sub>2</sub>Oの発生が大幅に低減され、最適条件下では脱硝率が90%を超える(窒素選択性は80%)触媒の開発に成功した。また、アンモニアの生成量と触媒活性が担体の固体酸性に大きく依存することも明らかにした。

第三章では、他の固体酸性担体として硫酸化処理した種々の金属酸化物に合成し、これらの触媒特性を評価した。その結果、ジルコニア、セリア、アルミナなどの表面を硫酸化することで、その脱硝性能を大幅に向上させることに成功した。また、硫酸化処理により担体からの酸素の脱離が促進されることも併せて見出すと共に、触媒上の活性点が局所的に酸素希薄状態におかれることでアンモニアの生成が促進され、これにより良好な脱硝性

能が発現することを明らかにした。

総括では、以上の研究結果を概括すると共に、車載用小型アンモニア合成反応器およびアンモニアを援用した水素脱硝反応用高性能触媒の開発に対して、固体触媒表面の詳細な解析と反応機構の解明に基づいて学術的意義と応用の可能性を総合的に評価、検討した。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、アンモニアを還元剤とする車載用脱硝プロセスに関する研究成果をまとめたものである。主な結果を要約すると以下の通りである。

1. ルテニウム系触媒を用いた低圧条件でのアンモニア合成反応を、水素透過膜から成る隔膜反応器を用いて検討している。Ru系触媒はいわゆる「水素被毒」の影響を受け、水素分圧が反応次数に対して負の影響をとることが知られているが、Ag-Pd系合金製水素透過膜と上述のRu系触媒を組み合せることで、水素透過膜を経由して供給された反応性に富む原子状水素により、「水素被毒」の影響を効果的に低減することが可能となり、常圧下でも効率よくアンモニアを製造できる小型反応器の開発に成功している。
2. 架橋酸素を有する縮合ピロリン酸スズ塩を担体とした白金触媒を用いてNO<sub>x</sub>の水素選択的還元反応を検討すると共に、In situ赤外分光法を用いて反応中間種を詳細に追跡し、評価している。その結果、本リン酸塩系触媒では水素とNO<sub>x</sub>との反応によりアンモニアが並行して生成し、これが還元剤となって残存するNO<sub>x</sub>を逐次還元する二段階反応で脱硝が効率的に進行することを見出している。特に、通常の水素脱硝反応では地球温暖化の原因となるN<sub>2</sub>Oが不可避的に発生するのに対し、反応系中で生成したアンモニアによる脱硝反応が水素のそれと共に同時に進行することでN<sub>2</sub>Oの発生が大幅に低減され、最適条件下では脱硝率が90%を超える(窒素選択性は80%)触媒の開発に成功した。また、アンモニアの生成量と触媒活性が担体の固体酸性に大きく依存することも明らかにしている。
3. 他の固体酸性担体として硫酸化処理した種々の金属酸化物に合成し、これらの触媒特性について評価している。その結果、ジルコニア、セリア、アルミナなどの表面を硫酸化することでその脱硝性能を大幅に向上させることに成功している。また、硫酸化処理により担体からの酸素の脱離が促進されることも併せて見出すと共に、触媒上の活性点が局所的に酸素希薄状態におかれることでアンモニアの生成が促進され、これにより良好な脱硝性能が発現することを明らかにしている。

以上のように、本論文は車載用小型アンモニア合成反応器およびアンモニアを援用した水素脱硝反応用高性能触媒の開発に対して、固体触媒表面の詳細な解析と反応機構の解明に基づいて学術的意義と応用の可能性を総合的に評価、検討し、触媒化学の分野における基礎・応用の両面から重要な知見を与えている。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。