

博士（工 学） 角 屋 聰

学 位 論 文 題 名

エタノールを還元剤としたディーゼルエンジン
排ガス用脱硝システムの研究

学位論文内容の要旨

ディーゼルエンジン機関をはじめとするリーン燃焼エンジンは、エネルギー効率に優れており、 CO_2 の削減が可能となることから地球温暖化防止の観点からも、今後の普及が期待されている。しかし、これらの燃焼機関からは NO_x をはじめとする有害成分が排出されており、世界各地で厳しいエミッション規制が進められている。有害成分を低減する対策として、これまでにエンジンの燃焼技術の改良や触媒を用いる方法が検討されてきたが、今後の厳しい規制に対応できる方法は未だに見出されていない。

本研究では、エタノールを還元剤として用いる NO_x 除去における $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒の高い脱硝性能に着目し、これを用いてリーン燃焼排ガス、とくに、定置式ディーゼルエンジン排ガス中の NO_x を除去する脱硝システムの開発を目的とした実用化研究を行った。

本論文は全 9 章から構成されている。

第 1 章では、世界的規模で強化されつつあるディーゼルエンジン排ガス規制に対応できるリーン NO_x 還元技術の開発の重要性について述べるとともに、これまでの脱硝技術に関する研究と開発の動向を概説し、本研究の目的と構成について述べた。

第 2 章では、 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 系触媒を用いた脱硝システムの実用化のために、ハニカム担持 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒を種々調製し、脱硝反応に対するアルミナ担体、銀原料、触媒の焼成温度の影響及びハニカム基材のセル密度の脱硝性能への影響を検討し、ハニカム担持触媒調製法の最適化を行った結果について述べた。

第 3 章では、ハニカム担持 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒を用いて NO_x 、 O_2 、水蒸気及び SO_2 濃度の脱硝性能への影響を検討し、エタノールを還元剤として用いることにより、 SO_2 存在下においても 80% 以上の高い脱硝率がえられることを明らかにした。とくに、水蒸気存在下、743K 以下の温度域において脱硝性能が促進されることを明らかにし、本法は既報の炭化水素を還元剤として用いた脱硝法には見られない優れた特徴を有することを明らかにした。また、赤外分光法を用いて反応中間体の生成と反応性を検討し、脱硝性能に対する水蒸気の影響や酸素の役割を明らかにした。

第 4 章では、実際のディーゼルエンジンを用いてハニカム担持 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒の性能を評価し

た結果、セル密度 200 cell/inch² 以上のハニカム基材に被覆した触媒が、空間速度(S.V.) = 50,000/h の条件で 80 %以上の脱硝率を示すことが明らかにした。しかし、反応副生成物として CO 及び炭化水素 (HC) が高濃度で生成し、実用上の問題であることが判明した。

第5章では、前章で明らかになった問題点を解決するために、NO_xだけでなく、CO および HC の排出を低減する触媒システムの検討を行った。Ag/Al₂O₃ 触媒上で、エタノールによる NO_x 還元を行った結果、CO や HC のほかに、アセトアルデヒドやアンモニア、および、シアン化合物が副生成物として生成することが認められた。これらの有害成分の酸化除去を試み、Pt/Al₂O₃-TiO₂ 触媒を Ag/Al₂O₃ 触媒下流に連結して試験を行った結果、CO、アセトアルデヒド、アンモニアなどの有害成分については著しい低減効果が得られたが、脱硝率は大きく低下した。一方、Ag/Al₂O₃ 触媒と Cu/Al₂O₃ 触媒及び Pt/Al₂O₃-TiO₂ 触媒を連結した触媒システムは、ディーゼルエンジン排ガス中の NO_x だけでなく、CO、HC 及び各種有害成分のトータルエミッションを高い効率で低減することができることが明らかとなり、この触媒システムの最適化を行った。

第6章では、実用的な条件下で高い脱硝性能を示すことが確認された Ag/Al₂O₃ 触媒のエンジン排ガス下における耐久評価を行った。その結果、600h のテストの間に脱硝率は経過時間とともに低下した。耐久評価後の触媒を様々な角度から分析し、性能劣化の原因を検討した結果、脱硝率の低下は SO₂ より、むしろ触媒に蓄積されるエンジンオイルからのアッシュによることを見出した。

第7章では、脱硝性能の低下の主要原因と考えられるオイルアッシュの対策として触媒の改良を行い、アッシュ成分を增量したエンジンオイルを用いて加速耐久試験を行った。その結果、Ag/Al₂O₃ 触媒を θ -Al₂O₃ で被覆した触媒では、873K のエンジン排ガス下の加速耐久試験においても脱硝性能の低下はほとんど認められず、この改良触媒によりオイルアッシュによる活性劣化が抑制されることを見出した。

第8章では、実際にコーチェネレーションシステムとして稼働している A 重油 (S<1 wt%) 燃料のディーゼルエンジンを用いて、エタノールを還元剤とした Ag/Al₂O₃ 系脱硝システムの耐久実証試験を行った。その結果、コーチェライトハニカムに担持した θ -Al₂O₃ で被覆した Ag/Al₂O₃ 触媒は、約 200ppm の SO₂ を含むエンジン排ガス条件下でも、5600 h の耐久試験において安定で高い脱硝率を示すことが明らかになった。また、メタルハニカムに担持した θ -Al₂O₃ 被覆 Ag/Al₂O₃+Cu-Pt/Al₂O₃ 触媒を用いると、NO_x ばかりでなく副生する CO および含窒素化合物が著しく低減されることを実証するとともに、コーチェライトハニカムの場合に問題となった経過時間に伴う圧力損失増加が抑制されることを明らかにした。

第9章では、本研究の総括と今後の課題について述べた。

学位論文審査の要旨

主査教授 竹澤暢恒

副査教授 伊藤博徳

副査教授 千葉忠俊

副査教授 服部英

学位論文題名

エタノールを還元剤としたディーゼルエンジン 排ガス用脱硝システムの研究

ディーゼルエンジン機関をはじめとするリーン燃焼エンジンは、エネルギー効率に優れており、 CO_2 の削減が可能となることから地球温暖化防止の観点からも、今後の普及が期待されている。しかし、これらの燃焼機関からは NO_x などの有害成分が排出されており、厳しいエミッション規制が進められている。有害成分を低減する対策として、エンジンの燃焼技術の改良や触媒を用いる方法が検討されているが、今後の厳しい規制に対応できる方法は未だに見出されていない。

本論文は、エタノールを還元剤として用いる NO_x 除去における $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒の高い脱硝性能に着目し、これを用いてリーン燃焼排ガス、とくに、定置式ディーゼルエンジン排ガス中の NO_x を除去する脱硝システムの開発を目的としたもので、その主要な成果は次の点に要約される。

1. ハニカム担持 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒を種々調製し、脱硝反応に対するアルミナ担体、銀原料、触媒の焼成温度及びハニカム基材のセル密度の脱硝性能への影響を詳細に検討し、ハニカム担持触媒の最適調製条件を明らかにした。

2. ハニカム担持 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒を用いて NO_x 、 O_2 、 SO_2 及び水蒸気濃度の脱硝性能への影響を検討し、エタノールを還元剤として用いることにより SO_2 存在下においても 80%以上の高い脱硝率が得られること、特に、743K 以下の温度域においては、水蒸気の存在により脱硝性能が向上することを明らかにした。また、赤外分光法を用いて反応中間体の生成と反応性を検討し、脱硝性能に対する水蒸気の影響や酸素の役割を明らかにした。

3. 実際のディーゼルエンジンを用いてハニカム担持 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒の性能を評価した

結果、セル密度 200 cell/inch² 以上のハニカム基材に担持した触媒が、空間速度(S.V.) = 50,000/h のエンジン排ガス下でも 80 %以上の脱硝率を示すことを実証した。一方、エタノールによる NO_x 還元に伴い、CO や炭化水素 (H C) のほかに、微量のアセトアルデヒドやアンモニア、および、シアン化合物が副生成物として生成することを見い出し、これらの有害成分の除去を試みた結果、Ag/Al₂O₃ 触媒と Cu/Al₂O₃ 触媒及び Pt/Al₂O₃-TiO₂ 触媒を連結した触媒システムを用いることによって、ディーゼルエンジン排ガス中の NO_x だけでなく、CO、HC 及び各種有害成分のトータルエミッションを高い効率で低減することができることを明らかにした。

4. エンジン排ガス下において Ag/Al₂O₃ 触媒の耐久試験を行い、脱硝率が経過時間とともに低下し、触媒劣化が進行することを明らかにした。また耐久試験後の触媒の状態分析を行い、触媒劣化は排ガス中の SO₂ に起因するのではなく、エンジンオイルからのアッシュ、特にリン成分によることを明らかにした。これをもとに触媒の改良を行い、リン成分を増量させたエンジンオイルを用いて加速耐久試験を行った結果、Ag/Al₂O₃ を θ -Al₂O₃ で被覆した触媒が極めて高い耐久性を示すことを明らかにした。

5. 上記の結果をもとにコーチェネレーションシステムとして稼働している A 重油 (S<1 wt%) を燃料とするディーゼルエンジンを用いて、ハニカムに担持した θ -Al₂O₃ 被覆 Ag/Al₂O₃ 触媒の耐久実証試験を行い、約 200ppm の SO₂ を含むエンジン排ガス条件下、5600h 後においても、安定で高い脱硝率が得られることを明らかにした。また、ハニカム担持 θ -Al₂O₃ 被覆 Ag/Al₂O₃ + Cu-Pt/Al₂O₃ 触媒を用いることによって、実排ガス中の NO_x ばかりでなく副生する CO、HC および各種有害成分を高効率で除去できることを明らかにした。

これを要するに著者は、エタノールを還元剤とするディーゼルエンジン排ガスの NO_x 除去に対して、優れた性能を持つ高耐久性複合触媒システムを開発したもので反応工学および環境触媒工学に対して寄与するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。