

# 触媒による空気と水の清浄化

神谷 裕一

私たちが快適に暮らすために、清浄な空気は欠かせません。今の日本では、清浄な空気はただで、しかも何処でも簡単に手に入ると誰もが思っています。しかし、今から40年程前はどうかでしょう？戦後、日本は工業の急速な発展を優先したために、工場の排気ガスによって空気はひどく汚れていました。また、自動車やトラックの排気ガスも、以前は都市部の大気をひどく汚染していました。最新式のバスやトラックは、以前のように黒煙を上げて走っているのでしょうか？今では交通量の多い街中でも、排気ガスによって咳き込むようなことは無いはずですが。このように、日本の大気汚染はここ数十年で大きく改善されてきましたが、これは工場や自動車の排気ガスをその場で化学的に浄化しているからです。この化学反応による空気の浄化には、“触媒”と呼ばれる機能性材料が大いに活躍しています。空気を浄化する触媒技術は日進月歩で進化しており、日本は触媒技術で世界のトップを走っています。本講義では、どのような触媒技術によって空気が清浄化されているのか紹介します。

窒素酸化物は、大気汚染物質の一つであり、これらを吸入すると呼吸器系に障害を及ぼします。光化学的な作用により光化学オキシダント（光化学スモッグの原因物質）になったり、雨にとけ込んで酸性雨となり地上に降り注ぎます。1970年代に都市部で光化学スモッグが頻繁に発生し、窒素酸化物による大気汚染が社会問題になりました。窒素酸化物の発生源は、ボイラーやエンジンなどの燃焼装置です。800℃以上の高温で物を燃焼させると、空気中の窒素ガス ( $N_2$ ) と酸素ガス ( $O_2$ ) が反応して窒素酸化物（その発生機構からサーマルノックスと呼ばれる）が発生します。ボイラーやエンジンがある限り、サーマルノックスの発生を回避することはできませんので、何らかの方法で無害な物質へと浄化しなければなりません。

ボイラーなどの固定発生源の排ガス中に含まれる窒素酸化物は、アンモニア選択触媒還元法と呼ばれる方法で浄化されています。少し化学的な話になりますが、ご辛抱ください。窒素酸化物には、窒素原子 (N) と酸素原子 (O) が 1:1 もしくは 1:2 で化合した一酸化窒素 (NO) と二酸化窒素 ( $NO_2$ ) があり、合わせて  $NO_x$  (ノックス) と呼ばれています。 $NO_x$  は無害な窒素ガス ( $N_2$ ) へと分解するのが最良です。この分解反応を化学の目で眺めてみると、 $NO_x$  を「何か」と反応させて  $NO_x$  から酸素原子 (O) を引きはがすこととなります。その「何か」にとっては、酸素原子 (O) を受け取る反応とすることとなります (式1)。



※「何か」=燃えるもの

「何か」が酸素原子 (O) を受け取る、式1の反応は「何か」にとっては燃えることに相当します。つまり、「何か」は燃えるものでなければなりません。ここで問題なのは、排気ガスの中には  $NO_x$  の数千倍もの高濃度で酸素ガスが存在しているということです。「何か」は燃えるものでなければ

なりません、NO<sub>x</sub> と反応する前に酸素ガスで燃え尽きてはいけません。NO<sub>x</sub> とだけ反応する「何か」は、あるのでしょうか？現実には、そのような「何か」はありません。しかし、“触媒”が存在する場合だけは、その「何か」は存在します。それは、アンモニア (NH<sub>3</sub>) です。ここで、触媒について簡単に説明します。触媒とは、少量で化学反応が進む速さを著しく増加させ、それ自身は化学反応で無くなったり、変化したりしない物質のことです。固定発生源のボイラーから煙突の途中に、蜂の巣（ハニカム）状に成形した触媒（ここでは、酸化バナジウムを酸化チタンの表面に化学的に固定化したものです）が設置されています。ここを排気ガスが通るときに、排気ガスに混ぜられた NH<sub>3</sub> と NO<sub>x</sub> が反応して、窒素ガス (N<sub>2</sub>) と水 (H<sub>2</sub>O) に分解する反応が起きます (図 1)。

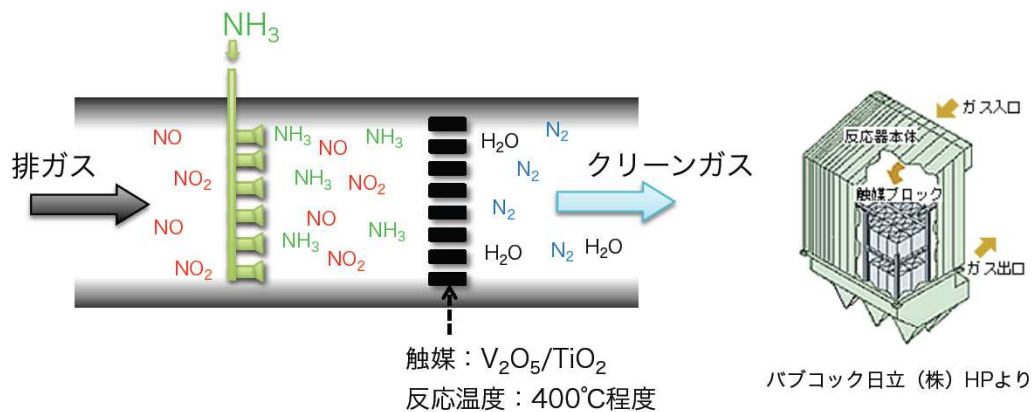


図 1 固定発生源からの NO<sub>x</sub> を浄化する脱硝装置

触媒の表面に NH<sub>3</sub> が先に吸着し、NO<sub>x</sub> は触媒表面に吸着した NH<sub>3</sub> と極めて高速に反応します。そのため、NH<sub>3</sub> は酸素ガスよりも NO<sub>x</sub> と優先的に反応し、酸素が存在する条件下でも NO<sub>x</sub> は効果的に分解されます。アンモニア選択触媒還元法は日本発祥の誇るべき触媒技術で、世界では 1000 基以上が稼動しています。最近では、小型の加熱炉やゴミ焼却炉にも用途が拡大しています。

アンモニア選択触媒還元法は優れた NO<sub>x</sub> 浄化技術ですが、自動車やトラック（移動発生源と呼びます）から出される排気ガスの浄化には使えません。安全性の観点から、自動車やトラックにアンモニアを積む事が出来ないからです。ガソリン自動車とディーゼル自動車（トラック）では方法が若干、異なりますが、いずれも自動車に搭載された触媒コンバーターによって排気ガスは浄化されています。ガソリン自動車の排気ガスには、一酸化炭素 (CO) や燃え残ったガソリン（炭化水素、HC）がほんの少しですが含まれています。CO や HC はどちらもガソリンの「燃え残り」なので、「燃えるもの」です。そのため、NO<sub>x</sub> と反応する「何か」(式 1) になることができます。ガソリン自動車の排気ガスにも高濃度で酸素ガスが含まれているので、CO や HC が NO<sub>x</sub> とだけ反応するような仕組み、つまり触媒が必要になってきます。ガソリン自動車の排気ガス処理には、白金-パラジウム-ロジウム合金を主成分とする触媒（三元触媒と呼ばれる）が使われています。この浄化法では高性能な触媒が欠かせないのは当然ですが、排気ガスに含まれる一酸化炭素 (CO) や HC も大気汚染物質なので、NO<sub>x</sub> と CO と HC とが過不足無く反応して排気ガスに残らないようにしなければなりません。そのため排気ガスに含まれるそれぞれの量を、厳格に保つことが鍵となっています。触媒コンバーターの前後には、リアルタイムで排気ガスの組成を測定するためのセンサが備えられています。

センサからの情報はコンピューターにフィードバックされ、エンジンに送り込まれる燃料の量が運転者の気付かないところで自動的に制御され、排気ガス中のNOx とCO とHC の濃度が常に最適になるよう保たれています (図2)。つまり、自動車全体を一つのシステムと捉え、排気ガスを浄化しています。

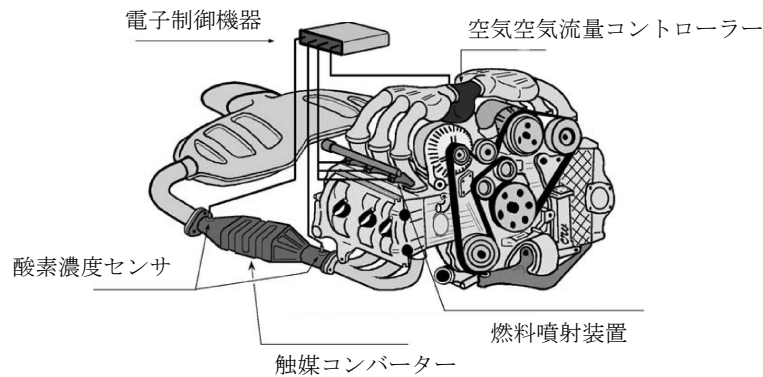


図2 ガソリン自動車の排ガス処理システム

[R. D. Monte, J. Kasper, Top. Catal. 28 (2004) 47.]

ちなみに、三元触媒はガソリンに鉛が含まれると、上手く機能しなくなります。1970年代にガソリンの無鉛化が進められた背景には、三元触媒がガソリン自動車に搭載されるようになったことも関係しています。三元触媒には希少金属が使われています。排気ガス規制がますます厳しくなっている中で、一台の自動車に使われる希少金属の量は増え続けており、資源の枯渇が心配されるようになってきました。また、希少金属の価格高騰を招いています。これらの希少金属を使わない三元触媒の開発が、活発に進められています。

ディーゼルエンジンが動くためには、原理的に燃料に対して過剰量の空気が必要です。そのため、ディーゼル自動車の排気ガスには、ガソリン自動車のような燃料の燃え残り（一酸化炭素 (CO) や炭化水素 (HC)）がほとんど残っていません。つまりディーゼル自動車の排気ガスは、三元触媒ではNOx は浄化できません。別の方法が必要です。また、ディーゼル自動車の排気ガスには粒子状物質（ススと可溶性有機成分、硫酸塩から構成される）も多く含まれ大気汚染を引き起こすので、それも除去しなければなりません。NOx の除去には、NOx 吸蔵還元触媒が実用化されています。この触媒にはNOx を吸蔵する成分（硫酸バリウム）が含まれています (図3)。NOx 吸蔵成分は、排気ガスからNOx を一時的に吸着除去します。しかし、NOx 吸蔵量には限界がありますので、吸蔵量が限界に達すると、NOx が排気ガスから排出されるようになります。触媒に吸蔵されたNOx を、何らかの方法で定期的に分解しなければなりません。NOx 吸蔵還元触媒が搭載されたディーゼル自動車では、運転中のある時間間隔で瞬間的に燃料が過剰な条件になるよう、エンジンは自動的に制御されています。この瞬間では、排気ガス中に一酸化炭素 (CO) や炭化水素 (HC) が残ります。NOx 吸蔵還元触媒の優れたところは、このタイミングを見計らって自然にNOx がNOx 吸蔵成分から放出されるところです。放出されたNOx は、触媒上で三元触媒と同じように一酸化炭素 (CO) や炭化水素 (HC)

と反応して窒素ガス (N<sub>2</sub>) と水 (H<sub>2</sub>O) に分解されます。

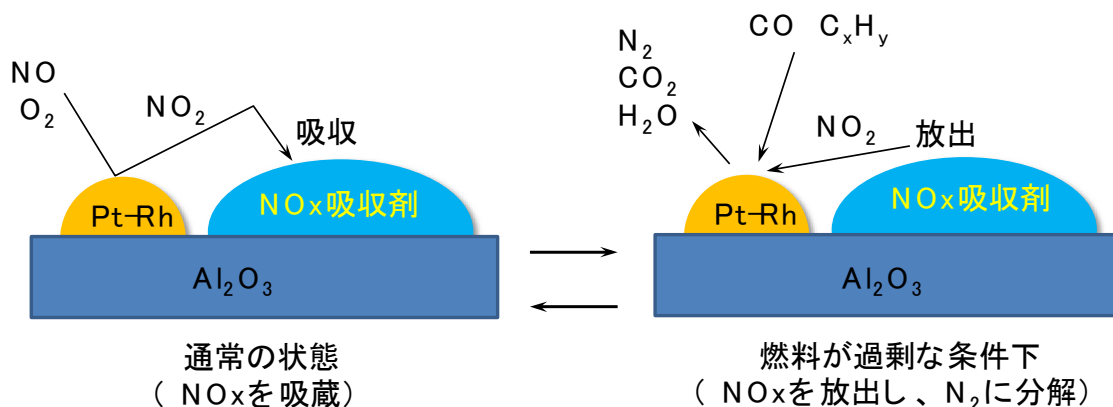
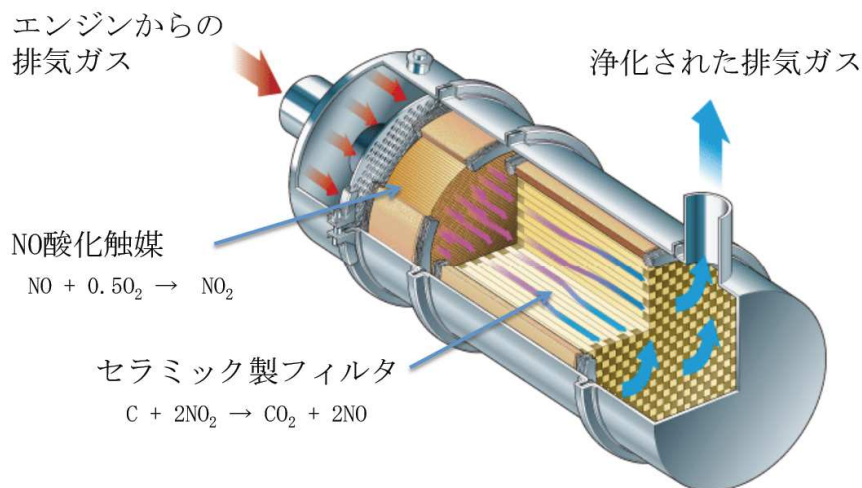


図3 NO<sub>x</sub>吸蔵還元触媒の作動原理 (模式図)

一方、粒子状物質は、排気ガスの通り道に設置されたセラミック製のフィルタで濾しとられます。セラミック製フィルタは使い続けると目詰まりを起こしますので、フィルタに捕捉された粒子状物質を定期的に燃やしてフィルタから除去しなければなりません。実際には、自動車が走行した状態で連続的に捕捉された粒子状物質を燃焼し、フィルタを再生しています (図4)。このフィルタの再生にも、触媒が重要な役割を果たしています。



<http://www.jmj.co.jp/diesel/crt.html>

図4 ディーゼル自動車の排気ガスを浄化する連続再生式浄化装置  
(ジョンソン・マッセイ HP より)