

空気と水をキレイにする触媒化学

神谷 裕一

きれいな空気は、ただで手に入ると私たち日本人は思っています。しかし、今を遡ること40年、日本の空は曇っていました。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が、特に都市部の大気をひどく汚していました。しかし、今、私たちの目の前を走っているバスやトラックは、以前のように黒煙を上げているのでしょうか？ 現在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”できれいにしてから環境中に排出しているからです。この排気ガスの浄化には、“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排気ガスが清浄化されているのか紹介します。

窒素酸化物 (NO_x, ノックスと呼ばれる) 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。窒素酸化物は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) を作り、また雨に溶けこむと酸性雨となって地上に降り注ぎます。1970年代には都市部で光化学スモッグが頻発し、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°C以上の高温で物を燃焼させると、空気中の窒素 (N₂) と酸素 (O₂) が反応して窒素酸化物 (その発生機構からサーマル (熱による) ノックスと呼ばれる) が発生します。ボイラーやエンジンを使う限り、サーマルノックスの発生は不可回避なので、何らかの方法で排気ガス中の窒素酸化物を無害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気ガス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 (NO_x) 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 (NO₂) があります。これら NO_x は無害な窒素 (N₂) 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) を引き抜くことになります。逆にその「何か」は、NO_x から酸素原子 (O) を受け取ることになります (式1)。



※「何か」=燃えるもの

「何か」は酸素原子 (O) を受け取るので、「何か」の立場で考えると式1の化学反応は「何か」が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 (O₂) 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、大量に含まれる酸素ガスで燃え尽きてはいけません。NO_x 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”と呼ばれる物質（固体）がその場に存在する場合のみ、その「何か」は存在します。それは、アンモニア（ NH_3 ）です。ここで、触媒について簡単に説明します。触媒とは、少量で化学反応の速度を速くする物質のことです。ボイラーの排気ガスを出す煙突の途中に、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_3 と NO_x が反応して、窒素ガス（ N_2 ）と水（ H_2O ）に分解する反応が起きます（図1）。

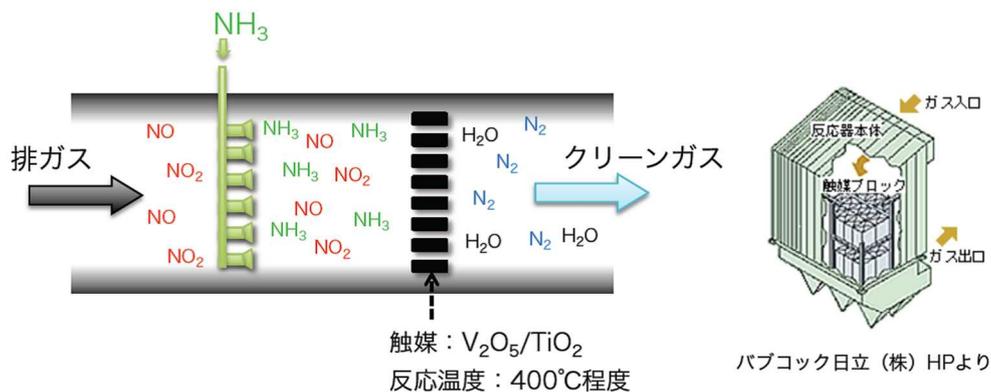


図1 固定発生源からの NO_x を浄化する脱硝装置

触媒の表面に NH_3 が先に吸着し、そこに NO_x がやってくると NO_x は NH_3 と速やかに反応して分解されます。このアンモニア選択触媒還元法は日本発祥の世界に誇るべき触媒技術で、世界で 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_x 分解技術ですが、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。なぜなら、安全性の観点から自動車やトラックにはアンモニアが積めないからです。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_x 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 NO_x よりも高濃度の酸素ガスが含まれているので、 CO や HC が NO_x とだけ反応するような仕組み、つまり触媒が必要になります。ガソリン自動車の排気ガス浄化には、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_x 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センサーが備えられています。センサー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 NO_x 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。

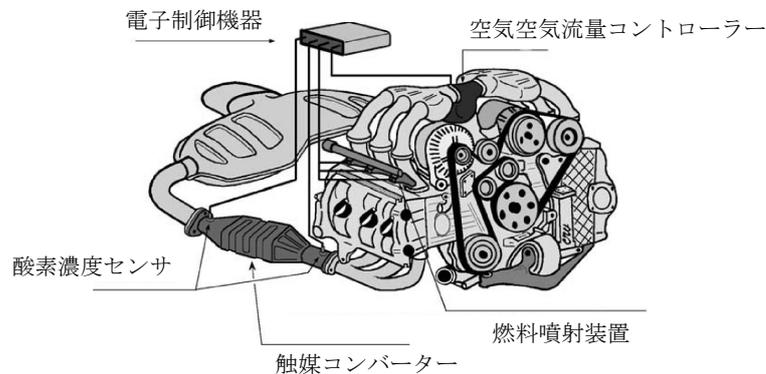


図2 ガソリン自動車の排ガス処理システム

[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中の NO_x は、三元触媒では浄化できません。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、これらも大気汚染物質なので、それらも同時に除去しなければなりません。NO_x の除去には、NO_x 吸蔵還元触媒が実用化されています。この触媒には NO_x を吸蔵する成分（硫酸バリウム）が含まれています（図3）。NO_x 吸蔵成分は、排気ガスから NO_x を一時的に吸着除去します。しかし、NO_x 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、NO_x 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 NO_x を、自動車が走っている状態で定期的に分解しなければなりません。NO_x 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に、エンジンが自動制御されています。この燃料が過剰に噴射された瞬間は、排気ガス中に一酸化炭素 (CO) や炭化水素 (HC) が残ります。NO_x 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ら NO_x を放出するところです。放出された NO_x 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 (N₂) と水 (H₂O) に分解されます。

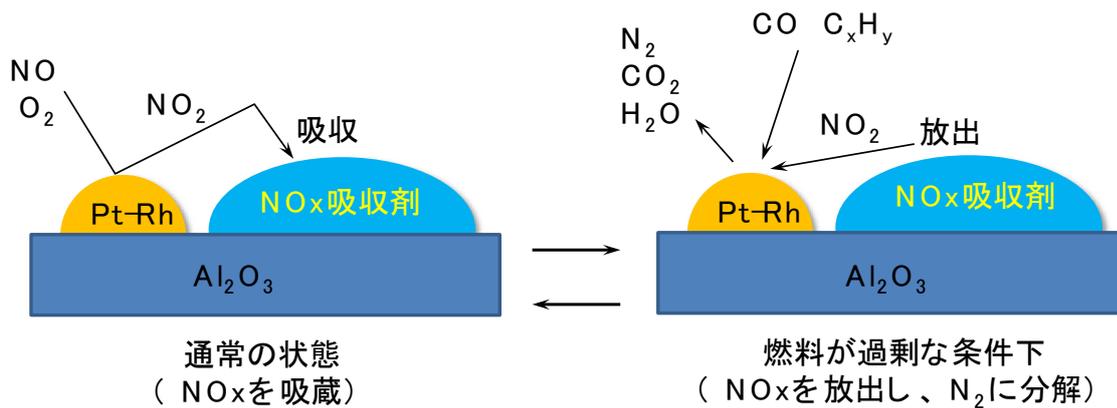
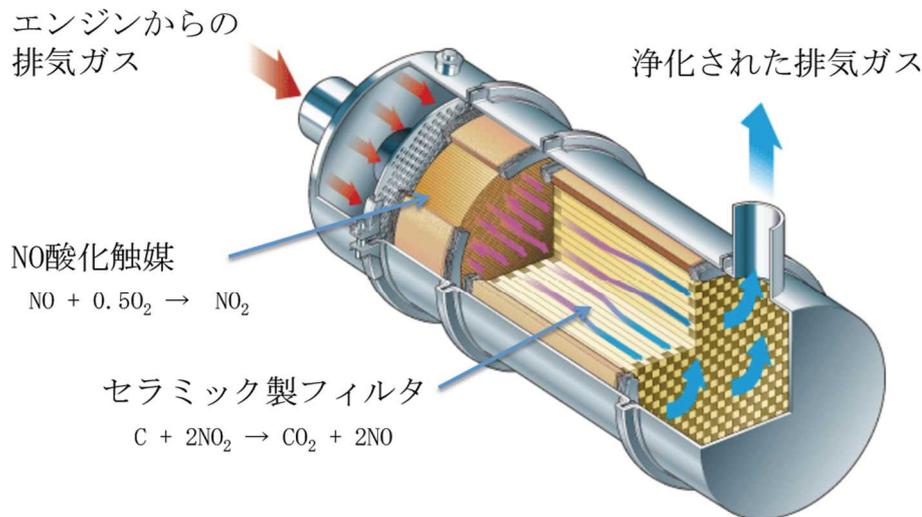


図3 NO_x吸蔵還元触媒の作動原理 (模式図)

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ーで濾しとられます。フィルターは使い続けると目詰まりを起こしますので、フィルターに捕捉された粒子状物質を定期的に燃やしてフィルター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、フィルターを再生しています (図4)。このフィルターの再生にも、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)