

光触媒を用いた新しいNO_x除去技術

京都大学大学院工学研究科分子工学専攻 寺村謙太郎, 田中庸裕, 船引卓三

近年、窒素酸化物(NO_x)の排出は酸性雨や光化学スモッグの原因となるため厳しく規制されている。その代表的な発生源としてよく知られているのは移動発生源の一つである自動車であるが、固定発生源と呼ばれる工場、発電所、船舶などで使われる大型ボイラー及びゴミ焼却炉等から排出されるNO_xの排出量も自動車から排出される排出量に匹敵するため、大気環境に対し深刻なダメージを与える危険性が問題視されてきた。現在、固定発生源より排出されるNO_xの大部分は1970年代に日立製作所・ハブコック日立・三菱油化(現、三菱化学)の三社によって共同開発されたアンモニアを還元剤として用いた選択接触還元法(Selective Catalytic Reduction: NH₃-SCR)により分解除去されている。この反応の利点として、(1)NO転化率90%以上という高い脱硝率(2)主生成物の無害性(ほぼ窒素のみ)(3)触媒の共存するSO_xや水蒸気に対する高い耐被毒性(4)過剰酸素雰囲気下での駆動などが挙げられる。特に固定発生源では触媒をオープンシステムで使用するため、多量の水蒸気の下や酸素過剰雰囲気下における条件でも駆動する触媒の開発が求められており、実際この技術を用いたプラントは世界中に広がっている。

この脱硝技術の問題点としてはガス温度の低下による再加熱が挙げられる。汚染ガスは約1000度程度で排出され汚染物質除去過程へと導入される。もし、この温度を保持することが可能であれば十分な触媒駆動温度(600度程度)が達成されるはずである。ところが、排ガス中にはNO_x以外にも様々な環境汚染物質(ばいじん、SO_x、ハロゲン化合物)が含まれており、これらの物質を先に除去するにあたって脱硝過程でのガス入口温度は著しく低下する。例えば、高濃度のハロゲン化合物やSO_xが含まれているダークなガス中のNO_x除去に関しては触媒の失活を抑制するため、脱硝過程の前に脱ハロゲン過程及び脱硫過程を設置する。脱ハロゲン過程や脱硫過程は水酸化マグネシウムや水酸化カルシウムの水溶液を吹き付けるアルカリ系湿式法にて行われるため、ガス温度の低下は必至であり、脱硝過程での再加熱は免れられないものとなっている。そこで触媒駆動温度の低温化が望まれており、様々な研究がなされているが、現在のところ高い脱硝率を達成する低温駆動触媒は見出されていない。

我々は常温常圧での反応を達成する手段として『光触媒』に着目した。様々な光触媒に対してアンモニアを還元剤として用いた選択接触還元反応を行ったが、中でも光触媒としてよく知られている二酸化チタンが高いNO_x除去率を示すことを見出した。アンモニア1000ppm、NO1000ppm、酸素を含むガスを空間速度4000~16000h⁻¹で触媒層に流通させ、触媒をキセノンランプで照射したところ、約80%のNO_x除去率が得られた。条件の設定次第では100%の除去率を達成できることもすでに確認しており、光脱硝技術は実用化も視野に入れることが可能な段階に入ったと考えられる。

光触媒反応と言えば、加熱による触媒駆動コストとの比較がよく議論されているが、光照射装置の能力向上により光照射に必要な電力は少なくなる傾向にある。また、効率のよい電荷分離及び量子効率の向上を目指した触媒開発もなされており、非常にポテンシャルの高い反応プロセスであろう。本反応系は光照射装置と触媒のみで構成されているため、装置設置の省スペース化が可能である。設置スペースに制限がある船舶、ごみ焼却所、小型ボイラーなどへの積極的利用が予想される。さらに常温常圧で反応が進行し、光照射のオン・オフにより反応開始・停止が可能であるため、加熱による火事や爆発の危険性がない。安全性という面でもこの光脱硝技術は十分に達成できる要素を秘めている。

光触媒反応は半導体への光照射による正孔と電子の創製により反応が開始され、これらの酸化・還元電位が反応を支配すると考えられている。この反応系においては二酸化チタンへのアンモニアの吸着が最も重要であり、吸着アンモニアが正孔を捕獲することにより、長寿命の電荷分離が実現されるものと思われる。本触媒は耐水性にも優れており、現在低濃度SO_xやハロゲン物質等に対する失活試験を実施している。

