

第1章 序論

1.1 亜酸化窒素 (N₂O) ～地球環境への負荷～

亜酸化窒素 (N₂O) は化学的に安定であり、通常の大気中濃度においては人体等に対する影響はなく、環境汚染物質としては注目されていなかったため、排出実態、低減化対策については未解明な点が多い。しかしながら、赤外線吸収から推定される N₂O 1分子当たりの地球温暖化ポテンシャル^{a)}は CO₂ の 180～320 倍であり、近年の地球温暖化問題に対する認識の高まりにより温室効果ガスとして注目されるようになってきた。さらに、N₂O は、その化学的安定性のため成層圏まで到達し、そこで光化学反応によってオゾン分解反応を起こすオゾン破壊ガスでもある。

1.1.1 地球温暖化への影響

温室効果は、地球外への赤外線放射 (中心波長 : 4～30 μm 付近) が大気中の気体に吸収されることによって生じ、この波長領域に吸収をもつ気体は全て温室効果に寄与すると考えられる。N₂O は 4.50, 7.78, 17.0 μm などの赤外線吸収バンドを有し、赤外線に対する吸収効率が高く、同量の CO₂ が増加した場合に比べて約 200 倍もの温度上昇がある。また、N₂O の大気中の寿命は約 120 年と長く、Table 1.1-1 に示すように 100 年後における 1分子当たりの地球温暖化ポテンシャル^{a)}は CO₂ の 320 倍に達すると推定されている。

a) 地球温暖化ポテンシャル (GWP: Global Warming Potential)

気体による温暖化への潜在能力を相互に比較するために用いる指標である。

大気下層の温室効果気体濃度が変化すると赤外線の吸収量が増加し、その結果、圏界面 (対流圏と成層圏の境界) で放射平衡が崩れ正味の放射量が生じる。これを放射強制力という。温室効果は、直接的にはこの放射強制力に依存する。温室効果は、また、その気体が大気中に放出されてから何らかの原因で大気中から除去されるまでの時間に関係する。これらの量を用いて地球温暖化ポテンシャルは次式で定義される。

$$GWP(x) = \frac{\int_0^{\tau} a_x \cdot x(t) dt}{\int_0^{\tau} a_r \cdot r(t) dt}$$

ここに、分子の a_x は単位質量の温室気体を大気中に放出した時生じる放射強制力、 $x(t)$ は大気中に瞬間的に注入した温室効果気体の濃度減衰率である。時間 t は時間地平線と呼ばれる積分時間である。分母は、同様の計算を二酸化炭素について行ったものである。

Table 1.1-1

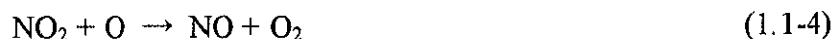
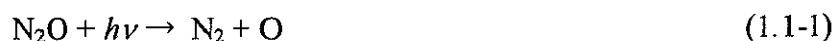
代表的な温室効果気体の地球温暖化ポテンシャル

種類	化学式	GWP ($\tau=100$ 年)
二酸化炭素	CO ₂	1
特定フロン (一部)		
CFC ₁₁	CFCl ₃	4000
CFC ₁₂	CF ₂ Cl ₂	8500
代替フロン (一部)		
HCFC-141 b	C ₂ FH ₃ Cl ₂	1700
HFC-134 a	CH ₂ FCF ₃	1300
メタン	CH ₄	24.5 ± 7.5
亜酸化窒素	N ₂ O	320
六フッ化硫黄	SF ₆	24900

IPCC 第二次報告 (1995) より抜粋

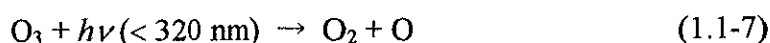
1.1.2 オゾン層への影響

成層圏に到達した N₂O は、(1.1-1)式のように太陽光によって分解されるのをきっかけにオゾン (O₃) を次々に分解する。太陽光の光分解を受け N₂O から変化した一酸化窒素 (NO) が O₃ と反応して、二酸化窒素 (NO₂) と O₂ を生成する ((1.1-3)式)。続いて NO₂ が O 原子と反応してまた NO にもどり ((1.1-4)式)、NO が消滅することなくオゾンとの反応を繰り返す。



このように、N₂O 1分子が何回もオゾンと反応する可能性があり、少量でも大量のオゾンを分解することが懸念されている。

<オゾンの役割>



大気中のオゾンは成層圏にその大部分が存在し、太陽光線中の紫外線を受け、(1.1-5)~(1.1-6)式の反応により生成・分解を繰り返すことによって波長 320 nm 以下の紫外線を吸収している。

大気中の N_2O 濃度は、産業革命以前には 285 ppbv であったが、Fig.1.1-1 に示すように今世紀に入ってから上昇し始め、現在約 310 ppbv に達し、年率約 0.2~0.3% の割合で増加が続いている。現在の濃度レベルにおいては、温暖化への寄与は CO_2 、 CH_4 、フロンに次いで 4 番目であり、オゾン層破壊への寄与についても大気中に残存するフロンほど大きくはない。しかしながら、最近の急激な濃度上昇は、温暖化とオゾン層破壊の双方を助長する危険性があることから、他の環境破壊ガスと同様に、今後の濃度推移を十分注視するとともに、その発生源の特定や発生メカニズム、および大気中での挙動の解明等を行い適切な削減対策を講じる必要がある。

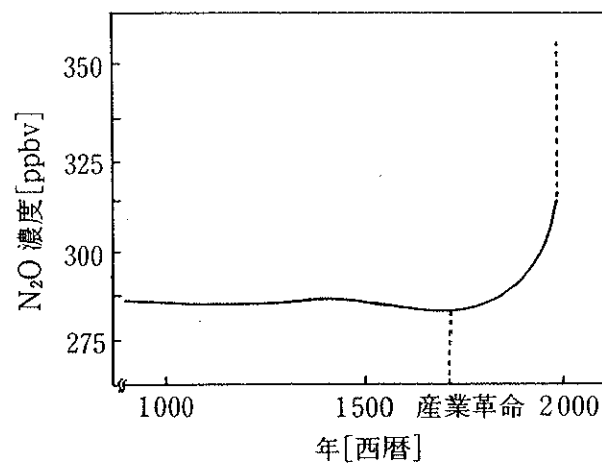
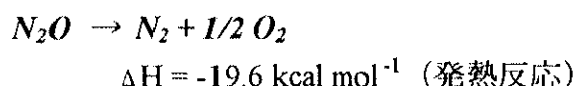


Fig.1.1-1 大気中の亜酸化窒素濃度の変動

1.2 N₂O 分解触媒の研究動向

亜酸化窒素 (N₂O) を窒素と酸素に分解する反応は、発熱反応であり、エネルギーの追加を必要とせず熱力学的 (化学平衡論的) には大変有利である。従って、高活性触媒を開発し、人為的発生源での N₂O 分解反応に適用することができれば、追加の CO₂ 発生を伴わずに温暖化ガスの排出量を低減することが可能となる。



これまでの N₂O 分解のための触媒反応の研究は、反応速度式、反応次数、反応メカニズム (LH 型、ER 型等) といった基礎的・学術的な検討¹⁻⁶⁾がほとんどであり、N₂O が環境汚染物質であるとの認識が浅かった (あるいは全く認識されていなかった) ために、実用触媒の開発という観点からは研究されてこなかった。

1990 年代に入り、N₂O は地球温暖化ガスとして認識されるようになり、反応メカニズムなどの基礎的研究に加えて、N₂O 分解反応のための高活性触媒の研究が盛んになってきた (周知のとおり、公的には規制されていないので、NO_x(x = 1 or 2)ほど研究が盛んなわけではないが、1997 年・京都で開催された気候変動に関する国際連合枠組条約第 3 回締約国会議 (COP3) でも排出抑制対象に挙げられたように、いずれは低減対策を講じなければならない。また、最近の試算によると、N₂O を削減することが、我が国に割り当てられた削減目標「二酸化炭素換算での総排出量を 1990 年比で 6%削減する」のクリアに大きく貢献することがわかっている。)。その結果、単独の N₂O あるいは酸素共存下では、250~300°C で定常的に完全分解する高活性触媒が見つかってきた⁷⁻¹³⁾。N₂O 分解反応は高温ほど活性が高くなるので、低温定常活性を示す触媒が開発されれば、それだけ適応温度領域が広くなり、技術的対応の選択肢も広くなるわけである。

さらに、排ガス中の N₂O は、その発生源や燃焼条件等によって、発生濃度・共存ガス組成とその濃度・排気温度等が著しく異なるため、N₂O 分解のための触媒開発には用途を十分考慮する必要がある。N₂O 発生源の中で触媒技術が活かされると考えられるのは、燃焼施設 (石炭燃焼、汚泥処理、廃棄物処理施設などからの排ガス)、自動車 (リーンバーン雰囲気および老朽化した三元触媒からの排ガス) 等であることから、触媒開発は、できる限りこれらの排ガス条件下 (あるいはそれに近い条件下) で行われるべきである。Table 1.2-1¹⁴⁾ に、各発生源での排ガス条件を示す。実用化に向けての研究がほとんど進んでいない現段

階では、まず主な共存ガス成分（O₂, HC, NO_x, SO_x, H₂O, HCl, CO₂ など）の影響を個別に明らかにすることが必要である。通常、上述した共存ガス成分は、N₂O 分解触媒に対して阻害作用を有するが、一部の触媒¹⁵⁻¹⁹⁾については、酸素過剰下でも炭化水素類（CH₄, C₃H₆ など）の共存効果により N₂O 分解活性が向上することが報告されているので、炭化水素などの還元剤を用いた N₂O の選択還元分解を図ることも検討する必要がある。そして、これら実用面での研究の積み重ねにより、共存ガスがどのように触媒に作用して活性を低下あるいは向上させているかを解明することができれば、各用途に応じた耐久性のある高活性触媒を効率的に開発することができるであろう。

Table 1.2-1 N₂O 発生源の排ガス条件（濃度単位は%での表示を除き ppm）

発生源	温度 (°C)	N ₂ O	NO _x	O ₂	H ₂ O	CO	SO ₂
アジピン酸製造	200-300	30-50 %	0.7 %	4 %	2-3 %	300	—
硝酸製造	180-200	300-3000	300-3000	2-4 %	2-3 %	—	—
三元触媒	25-800	0-1000	0-2000	0-1000	ca. 10 %	0-4000	20-100
流動層燃焼	700-900	50-500	50-500	2-10 %	ca. 10 %	10-1000	2000
汚泥焼却		0-600					
NSCR		30-150					
FCC 触媒の再生		?					
アンモニアの燃焼		200-500					

一方、N₂O の削減対策は、場合によっては、温暖化ガスである CO₂ や CH₄、有害ガスであるアンモニアや NO_x の排出量を増加させる（これを「トレードオフ」という）ことがある。N₂O の削減対策にあたっては、N₂O の削減だけでなく、他の温暖化ガスや規制対象物質の排出抑制、熱、エネルギーの有効利用を含めた最適な対策を選定する必要がある。

1.3 N₂O 分解触媒の研究開発課題

1.3.1 高性能触媒の開発

N₂O 分解触媒を自動車へ適用する場合には、高 SV、低 N₂O 濃度、広い温度領域で分解性能を発揮する必要がある、特に低温でも作動する高活性触媒が要求される。

単成分の N₂O 分解反応については、これまでの研究から、活性の高い成分として Rh⁷⁻¹³⁾, Ru^{7, 20-22)}, Co^{7, 23, 24)}, Cu⁷⁾などが挙げられ、これらをゼオライト、ハイドロタルサイト、アルミナ等にイオン交換あるいは含浸担持した触媒が高活性であると考えられる。同時に、N₂O 分解触媒は、金属と酸化物との相互作用や金属の表面構造、担体（金属と担体との相互作用による金属微粒子の構造および電子状態の変化、金属-担体界面の役割などが考えられるが、この担体効果の本質は定かではない）によって大幅に活性が変化することもわかってきた。ゆえに、これらの効果の本質を明らかにすることができれば、触媒の複合化や担体の選択によって高性能触媒を開発する場合の有力な指針となる。

1.3.2 排ガス中の共存成分の影響解明

O₂, NO_x, SO_x, H₂O, HCl などの排ガス成分は、N₂O 分解触媒に対して阻害作用を有することが確認されている。O₂, NO_x, H₂O はどの発生源からも共通して排出されるが、SO_x, HCl の濃度は発生源の種類によってかなり異なる（例えば、自動車排ガスでは、SO_x, HCl の濃度はそれほど高くはない。）ので、これらのガス成分の影響を個別に明らかにしておく必要がある。金属あるいは酸化物や担体の種類によって活性低下の大きいものと小さいもの、活性低下のないものがあるが、全ての触媒について共存ガス成分の影響を調べ耐久性の高い触媒を開発するのは非常に困難である。そこで、効率的に耐久性の高い触媒を開発するためには、上記の共存ガス成分がどのように触媒に作用して活性を低下させているかを解明することが重要となる。

さらに、(1.2)項で述べたように、一部の触媒については、酸素過剰下でも炭化水素類 (CH₄, C₃H₆ など) の共存効果により N₂O 分解活性が向上することが報告されているので、炭化水素類を添加して N₂O の還元分解を図ることも検討する必要がある。

上記の排ガス成分の阻害作用を解決（解明）できたとしても、実用触媒として使用するためには、さらに触媒性能の長期的安定性（触媒寿命）を確保する必要がある。触媒寿命には、触媒の水熱安定性、触媒に対するオイル、ダスト、重金属の影響等が関係してくるので、これらについても検討しておく必要がある。