

大気環境の改善に関する最新研究情報とその動向分析

—酸化窒素の排出抑制技術—

伊藤 朋恭*, 青柳 裕美*

要 約

排気ガス中のノックス（酸化窒素）を除去することは、大気環境の改善策の一つとして重要である。そのために、移動発生源であるガソリンエンジン車には三元触媒を用いる接触還元法が、また大型固定発生源である工場ボイラー等にはアンモニアを還元剤とする選択的接触還元法が、既存の技術として現在使用されている。しかし、燃費の良さなどから重要性が増しつつあるディーゼルエンジン車や希薄燃焼方式ガソリン車に対しては、これまで優秀なノックス対策技術が開発されていない。これらの移動発生源に対する排気ガス中のノックス処理法に関して、最新2年半の世界における研究開発情報を検索した結果、306件の研究情報を抽出することができた。その内容を整理・分析して全体を吸収・吸着法、分解法、酸化法、還元法の四つに分類した。そのなかで圧倒的に多くの研究が集中しているのが還元法である。とりわけ注目をあびている方法は、ゼオライト系の触媒Cu/ZSM-5上で、燃料自身を還元剤としてノックスを窒素ガスに変換する接触還元法である。実用化までにはまだ解決すべき問題点があるが、この方法は今後の移動発生源対策に大きな役割を果たすことが期待される。

1 はじめに

窒素の氧化物にはいろいろな種類がある。温暖化やオゾン層破壊などの全地球的規模での環境問題に関係するのは一酸化二窒素 N_2O であり、酸性雨や光化学スモッグ等のやや局所的な大気環境問題に関係するのは一酸化窒素 NO と二酸化窒素 NO_2 である。環境問題を取り扱う場合、この3者のうち NO と NO_2 を一緒にしてしばしばノックス NO_x

と言う表現が使われる。本稿でも両者を区別する必要がないときは主にノックスと言う表現を用いる。通常のノックスではその主体は NO なので、本稿でもノックスの実質的内容は NO として取り扱う。一酸化二窒素は主として自然界で生成し大気中に定常的に存在する気体であるのに対し、ノックスはもともと大気中にはあまり存在しないで主とし

*大妻女子大学 社会情報学部

て人類活動により発生する物質である¹⁾。本稿で取り上げるのもこの人工起源のノックスである。

ノックスは石油や石炭等のいわゆる化石燃料を燃焼させる過程で生じる。したがって自動車を運転するとか、ガスレンジで調理をするなどの個々人の日常生活においても直接発生していることになる。ノックスのうち酸性雨や健康障害に強く関わるのはNO₂であり、NOの影響は相対的に少ない^{2,3)}。化石燃料の燃焼によって直接発生するのは大部分NOであるが、このNOは大気中で比較的容易に酸化されてNO₂に変化してしまう⁴⁾。したがって窒素の酸化物に起因する大気環境問題の解決には、燃焼によって生成・排出されるNO自身の量を低減させることが必須である。

大気中の二酸化窒素NO₂の濃度に関して、我が国では「1時間値の1日平均値が0.04 ppmから0.06 ppmのゾーン内またはそれ以下であること」という環境基準を設け、対策の目標としている⁵⁾。大気中濃度の測定は、一般的な大気汚染の状況を把握するために設けられた「一般環境大気測定局(一般局)」と、道路周辺における状況を把握するために沿道に設置された「自動車排出ガス測定局(自排局)」の両者で行われている。1970年度の測定開始以降NO₂については残念ながら濃度はほぼ横ばいのまま推移している⁵⁾。1993年度のデータでは、一般局1143局と自排局236局の平均値は各々0.017 ppmと0.034 ppmとなっている。NO₂濃度が環境基準の上限である0.06 ppmを超えた局の割合は、一般局では4.4%であるが自排局では32.9%である。特に大都市地域においては環境基準未達成局の割合が極めて多い。このような状況を行政面から規制する措置として、1992年度に新たに「自動車から排出される窒素酸化物の特定地域における総量の削減等に関する特別措置法」(自動車NO_x法)が施行された⁶⁾。政府はこの法律の実施により、2000年度までに汚染度の高い関東など6都府県の市町村内の測定局の90%が環境基準を達成できようであろうと見込んでいる。

これまでもノックスの生成・排出を押さえるさまざまな努力が積み重ねられてきた。発電所その他の産業活動の活発化や自動車保有台数の飛躍的

増大にもかかわらず、大気中のノックス濃度が過去25年間増加しなかったのはその努力の一つの表れである。とは言え大気中のノックス濃度を低減するには、各種発生源からのノックス排出量をより一層削減することが至上命令である。

本稿では、先ず第2章でノックスの排出削減に関して従来から用いられている既存の対策技術について概観し、それを分析することによって現在残されている問題点について整理した。その基盤に立って第3章において、主として自動車からのノックス排出を触媒を用いて抑制する研究に着目し、その最新の研究情報を網羅的に調査し、個別に分析した。そして第4章で最新の研究動向について総合的な分析を行い今後の向かうべき方向性を探った。

2 既存のノックス対策技術

2.1 ノックスの特性

ノックスの発生源は大きく2大別できる。一つは発電所、工場、事業所、家庭等の固定発生源である。家庭を除いてこれらの数や場所、稼働時間の把握は可能であり、またノックス排出量も把握し易いのでノックス対策を施しやすい。もう一つは自動車、船舶、航空機等の移動発生源である。このうち船舶と航空機に関しては、それぞれ港と空港で実態がつかめるためノックスの排出量についてもほぼ見当がつけられる。しかし自動車は身近にありながら、意外に排出の実態をとらえにくい。その上、ガソリンエンジンやディーゼルエンジンなどエンジンの種類や大きさによってノックス排出量が異なるので、ノックス対策が複雑になってくる⁷⁾。

一方、ノックスの成因についても窒素の供給源の違いによって2大別できる。フューエルノックス(燃料由来)とサーマルノックス(空気由来)である⁸⁾。フューエルノックスは燃料自身に含まれている窒素成分が燃焼することにより生成するものであり、サーマルノックスは空気中の窒素と酸素が高温で直接反応して生成するものである。フューエルノックスの生成を抑制するためには、窒素分の少ない燃料を使用すればよい。つまり、燃料中

の窒素分を使用前にあらかじめ低減させる方策を講じればよい（前処理技術）。また、サーマルノックスを減少させるには、原理的には燃料の燃焼温度を下げるとか、燃焼時の酸素濃度を低下させるなどすればよい（燃焼技術）。実際には、フェューエルノックスの生成量はサーマルノックスの生成量に比べてかなり少ないと言われており、現在はサーマルノックスの対策へ関心が集中している。また、フェューエルノックスとサーマルノックスのいずれの場合にも、燃焼中に生成したノックスを実際に大気中へ放出するまでの間に除去すれば、大気汚染の軽減に寄与できる（後処理技術）⁸⁾。燃焼装置の改良などの燃焼技術の開発と合わせて、この後処理技術の開発が従来から盛んに行われている。後処理技術としては、生成したノックスを他の無害な物質に変換してから大気中へ放出する方策がとられており、無害な物質へ変換するのに有効な触媒システムの開発が中心となる。

この章ではサーマルノックスの排出削減に関して、これまで現実に採用されてきた既存の技術的対応策について後処理技術を中心に簡単にまとめる。従来の対応策は発生源により異なるので、ここでは固定発生源、移動発生源（ガソリンエンジン）、移動発生源（ディーゼルエンジン）に分けてまとめる。そして現状における問題点を簡単に整理してみる。

2.2 固定発生源対策—選択的接触還元法

固定発生源のうち、発電所や工場のボイラーなどで生成するノックスは量的に多く、排気ガス中のノックス除去の重要性が強く認識されており、1970年頃から各種の後処理技術の開発が行われた。

考え方としてはノックスはNOを主体とする窒素の酸化物であるから、還元して通常の窒素ガスN₂に変えてから大気中へ排出すればよい。しかし固定発生源からの排気ガス中にはノックス以外に酸素ガスO₂も含まれている。しかもその濃度はノックスが数百ppm程度であるのに対して、酸素ガスは数%程度と言われている。したがって通常の方法で還元すると、圧倒的に酸素ガスが還元されノックスは大部分そのまま放出されてしまう。そこ

で酸素ガスが過剰な条件のもとでもノックスのみを選択的に還元できる触媒システムが必要となる。この後処理技術は選択的接触還元法（SCR法）と呼ばれており、現在実用化されているのは、酸化バナジウムV₂O₅を主体とした触媒を用いてアンモニアNH₃で還元する方法である⁸⁻¹⁰⁾。この反応により高い効率でノックスを除去することができる。反応温度が200℃以下になると、排気中に共存するイオウの酸化物がアンモニアと反応して触媒の性能を劣化させる、などと言う問題点は残されているにせよ、この技術は大規模な固定発生源対策としてすでに確立されていると言えよう。この技術は我が国で開発されたものであり、世界をリードする役割を担うことができた¹¹⁾。

2.3 移動発生源対策（ガソリンエンジン）—三元触媒法

小型自動車にはガソリンを燃料とするガソリンエンジン車が多い。この自動車からもノックス、一酸化炭素CO、未燃焼燃料HCなどの大気汚染物質が放出される。その防止にこれまでエンジン自体、つまり燃焼技術、の改良も行われてきているが、やはり中心は後処理技術である^{7,12)}。我が国のガソリン自動車に対する排気ガス規制は世界に先駆けて最も厳しく経過してきており、したがってガソリン自動車に対する後処理技術も我が国で開発された方法が現在世界的に実用化されている⁷⁾。三元触媒法と呼ばれるこの方法は、排気ガス中のノックス、一酸化炭素、未燃焼燃料の三悪を触媒を用いて同時に除去するシステムである。ちなみに、三元触媒の三元とはこの3成分を意味している。

3成分を同時に除去するためには一酸化炭素と未燃焼燃料は酸化して二酸化炭素に変え、ノックスは還元して窒素ガスに変えることが必要である。つまり酸化と還元と言う相反する反応を同時に推し進めなければいけない。この点がガソリンエンジンの排気ガス対策の難しさの中心である¹²⁾。

ガソリン自動車では空気と燃料の混合比、つまり空燃比が14.7（空気が14.7倍）の混合ガスをエンジンに送り燃焼させる。理論空燃比と呼ばれるこの状態ではガソリンが過不足なく完全に燃焼し、燃

焼効率は最大で排ガス中の酸素濃度はちょうどゼロになる。三元触媒法では、空燃比をウインドウと呼ばれる「理論空燃比 $\pm 0.5\%$ 」の非常に狭い範囲内に常時保つことにより、酸化と還元を同時に行うことができる^{7,12)}。そのための触媒として白金とロジウムを主体とする貴金属が使われており、空燃比の制御には高精度の電子制御方式が採用されている。この方法により3成分の排出量を、無処理のときに比べて10分の1程度に抑えることができる。

2.4 移動発生源対策（ディーゼルエンジン）

ディーゼルエンジンは燃費のよさと寿命の長さからバスやトラックの大型車で用いられており、一部の中・小型車でも採用されている。ディーゼルエンジンからの排気ガスでは一酸化炭素と未燃焼燃料については環境目標を達成しており特に問題はない。問題はノックス、黒煙および浮遊粒子状物質（SPM）である。しかしながら本稿で問題にしているノックス対策として、ガソリンエンジンで使われている三元触媒法を導入することはできない。なぜなら、ディーゼルエンジンでは空気が大過剰の状態で供給されており、排気ガス中に酸素ガスが10%程度も含まれているからである。三元触媒は酸素ガスが5%程度存在するだけでも活性がゼロになってしまう⁸⁾。

これまで実施されてきたノックスに関する段階的規制強化に対しては、主に燃焼技術自身の改善で対処してきている¹³⁾。しかしディーゼルエンジンの本質的側面としてノックスを減らそうとすると黒煙が多くなり、黒煙を減らそうとするとノックスが増えるという性質がある。1988年の中央公害対策審議会の答申に見られるように、現在ノックスの排出量に関しても大幅な低減を計る必要に迫られている⁶⁾。しかし実用化可能な有効なノックス低減対策がこれまで開発されていないのが実状である。

2.5 既存のノックス対策技術のまとめ

これまで見てきたように従来のノックス削減対策は、ノックスそのものの生成量を減少させるた

めの燃料の転換や燃焼技術の改善とあいまって、生成した排気ガス中のノックスを触媒存在下で除去する後処理技術が中心となっている。具体的には、大規模な固定発生源ではアンモニアを還元剤とする選択的接触還元法として用いられており、移動発生源の一つであるガソリンエンジン車では、三元触媒を用いる別の技術が採用されている。

移動発生源については、燃費等の面から従来のガソリンエンジンとは異なるエンジンへの需要が高まりつつある。ディーゼルエンジンと、この章では触れなかった希薄燃焼方式のガソリンエンジン（リーンバーンエンジン）などがそれである^{10,14)}。しかしこれらのエンジンは、従来のガソリンエンジンとは異なりいずれも理論空燃比より空気過剰側で使用されるため、ノックス対策として三元触媒を用いることができない。

以上から従来からのノックス対策技術で立ち後れているのは、ディーゼルエンジンを中心とする移動発生源対策であることが分かる。ただ、自動車一台あたりのノックスの排出量は、規制のなかった1973年以前を100%として、ガソリン乗用車で8%（主に三元触媒法）、主要ディーゼル車で45%程度（主に燃焼技術の改良）まで削減されている⁹⁾。しかし第1章で述べたように大気中のノックス濃度はこの間ほとんど減少していない。その理由としては、①自動車交通量の飛躍的増加、②ディーゼル車の割合の増加、③自動車の長寿命化に伴う新しい規制適合車への代替の遅れ、などが考えられる。

上記の主旨により、本稿では移動発生源からのノックスの排出削減に関する最新の対策技術情報に注目することにした。その中心はディーゼルエンジン車であり、特に後処理技術に関する情報に焦点を当てることにする。もちろん関連する周辺技術情報についても重要なものについては網羅するように心がけた。

3 最新のノックス対策技術研究情報

3.1 研究情報の調査法

世界で現在進行中の最新の研究情報を把握するために、学術論文・報告の二次情報源として定評

があるISI社（Institute for Science Information社）のCurrent Contents（以下C.C.と略称）を用いて検索・抽出を行った。C.C.は毎週発行されており、その発行直前に出版された世界中の学術雑誌等に掲載されている論文（主要な報告等を含む）の一覧が収録されている。実際に検索対象としたのは、下記の部門と発行期間のCD-ROM版であり、一部フロッピーディスク版も併用した。この部門のC.C.の場合、収録対象となる学術雑誌等の数は、例えば1994年のフロッピーディスク版では860誌である。

部門：Physical, Chemical and Earth Science 部門

期間：1993年1月～1995年6月（2年半）

C.C.に収録されている項目は、各論文の著者名、題目、雑誌名、頁、キーワード、要旨等（いずれも英語）である。前章で触れたように、既存のノックス対策技術で立ち後れが目立つのはディーゼル車を中心とする移動発生源対策であり、特にその後処理技術が関心の的である。いかにして必要な論文を見落とすことなく、しかも unnecessary 論文を含むことなく、C.C.から抽出するかが問題である。試行錯誤を重ねた結果検索条件式としては、下記のように単純にノックスないしは一酸化窒素をあらわす物質名を使うことにした。（*はワイルドカード）

検索条件1：Nitric Oxide *

検索条件2：Nitrogen Oxide *

検索条件3：NO *

この3つの条件を“OR”で結合して、これらの文字が題目またはキーワードに含まれている論文をすべて抽出した。ただし、当然のことながらこの検索条件の下では、直接関係のない余分な論文が多数抽出されることになる。そこで、抽出されたすべての論文の著者名、題目、雑誌名をプリンターに出力し、その内容を逐一目で確認しながら目的に該当する論文だけを直接選択した。題目だけでは判断がつかない論文については、要旨を打ち出して判断の材料に供した。重点的に選択したのはディーゼルエンジン自動車のノックス除去技術（特に後処理技術）に関する論文であるが、重要なものについてはディーゼル車以外の一般的なノックス除去技術に関する報告も取り入れている。

なお、後処理技術対策に関しては触媒が果たす役割が大きい。日本の触媒学会が刊行している和文の専門誌「触媒」には、しばしば関連する論文・記事が掲載される。しかしその内容すべてが必ずしもC.C.に収録されていないので、「触媒」誌掲載の論文についても必要に応じて補足した。

3.2 研究情報の分類

上記の方法にしたがって最終的に抽出された最新の論文306件すべてについて、論文の要旨をもとに内容を分類した。必要に応じて原論文を入手してさらに詳しくその内容を調査した。その結果、後処理の方法にしたがって全体を「吸収・吸着法」、「分解法」、「酸化法」、および「還元法」の4つに分類することができた。これらノックスの後処理に際しては、触媒、特に固体状の触媒を用いて反応を進めることが非常に多い。そこで、上記4つの大分類を、触媒使用の有無によってさらに細分化した。この場合、単純に固体触媒を用いる方法を接触法と呼び、触媒の存在下光エネルギーを利用して行う方法を光触媒法と呼ぶ。したがって、例えば還元法は接触還元法と光触媒還元法などとなる。このようにして後処理法を合計11に区分することができた。検索に用いた分類番号と共に後処理法の分類区分を表1に示す。

触媒を用いる場合、用いる触媒の種類によって研究を分類し、その傾向を探ることも重要である。実際に抽出された論文の内容を検討し、触媒については貴金属触媒、ゼオライト触媒など6種類に分類することにした。また還元法においては、ノックスを還元するために使用する還元剤の種類によってもその内容を分類した方が便利である。したがって、メタン、アンモニアなど用いた還元剤の種類によってさらに11種類に分類した。接触還元法の場合を例として、触媒と還元剤によるこれらの分類区分を、各分類の分類番号と共に表2に示す。

抽出された全論文について、マイクロソフト社の表計算ソフト「EXCEL 95」を用いてデータベース化した。データベースの項目としては、「文献番号」、「筆頭著者名」、「著者名」、「題目」、「雑誌名」、

表1 後処理法の分類と検索結果

後処理法		分類番号	抽出件数	
吸収・吸着法	固体中	11	7	8
	その他	12	1	
分解法	接触分解法	21	43	50
	光触媒分解法	22	7	
	その他	23	0	
酸化法	接触酸化法	31	1	4
	光触媒酸化法	32	2	
	その他	33	1	
還元法	接触還元法	41	241	244
	光触媒還元法	42	0	
	その他	43	3	
総件数				306

表2 触媒と還元剤による分類と検索結果 (接触還元法)

還元剤(分類番号)		触媒(分類番号)						抽出件数
		貴金属 (1)	酸化物 (2)*	アルミナ (3)	ゼオライト (4)	その他 (5)	無触媒 (6)	
炭化水素	メタン(1)	3	3	1	12	0	0	19
	プロペン(2)	6	5	3	18	0	0	32
	その他(3)	7	14	9	40	0	0	70
	一酸化炭素(4)	16	9	4	8	4	0	41
	水素(5)	16	5	1	4	1	0	27
	アンモニア(6)	2	45	5	6	14	0	72
	メタノール(7)	0	1	4	1	0	0	6
	炭素(8)	0	0	0	0	0	0	0
	パーティキュレート(9)	0	2	0	1	0	0	3
	電氣的還元(10)	1	1	0	0	1	0	3
	その他(11)	1	1	1	1	0	0	4
	合計件数	52	86	28	91	20	0	277

* アルミナを除く

「巻」, 「年」, 「頁」, 「後処理法による分類」, 「触媒による分類」, 「還元剤による分類」の11項目を設定した。このデータベースを用いて, 全306件の論文を後処理の方法によって11種類に分類し検索・抽出した結果も表1に併記してある。表1によると, 接触還元法を扱っている報告が241件もあり圧倒的に多い。次に多いのが43件の接触分解法である。少なくとも件数の面からは, 接触還元法と接触分解法に研究者達の関心が集まっていることがわかる。

以下では, データベースで分類された結果をもとにその内容の特徴について各処理法に分けて考

察し, 最新の研究情報についての動向を探ることとする。

3.3 吸収・吸着法

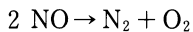
吸収・吸着法は, 発生したノックスを他の物質中へ吸収させる, あるいは固体表面に吸着させるなどして, 大気中への放出を減らす後処理技術の一方法である。ノックスは酸性の気体であるから, アルカリ性の物質には一般によく吸収されたり反応したりする。関係する報告件数は全体で8件であり少ない。主として固定発生源からのノックス

の除去を念頭においての研究であり、吸収法が6件、吸着法が2件となっている。吸収法に関しては、吸収剤が固体と液体の報告が各々5件と1件である。

最も件数の多い固体を吸収剤とする報告では、複合酸化物がノックスの吸収剤として有望である。Eguchiらの研究では、マンガンとジルコニウム系の複合酸化物は、比較的低温でも吸収能があり、また二酸化炭素や水分が共存しても吸収能が低下しないなどの特徴がある¹⁵⁾。Saitoらはいずれもイットリウムを含む4種類の複合酸化物についてノックスの吸収能を比較し、Y-Sr-Co-O系複合酸化物が最も高い能力を持つことを示した¹⁶⁾。ノックスは、この物質の表面にまず吸着し、次いで酸化されて硝酸イオンNO₃⁻として固体内部に吸収されていくと考えられる。

3.4 分解法

ノックスの主体はNOであるから、分解して窒素ガスN₂と酸素ガスO₂、つまり空気に変えるのが最も単純で安全な無害化の方法である⁸⁾。



分解法と呼ばれるこの方法は、移動発生源への適用も容易であり以前から研究が進められてきた。しかし残念ながら、ディーゼルエンジンのように排気ガス中に酸素ガスが共存する状態のもとでは、この分解反応を効率よく安定に促進できる触媒がこれまで見つからなかった。

今回の検索結果によると、分解法は50件であり還元法に次いで多くの研究が現在進行中である。分解法は接触分解法と光触媒分解法とに分かれるが、前者は通常の固体触媒を用いる分解法であり、後者は光のエネルギーを使って触媒存在のもとに分解する方法である。50件中、光触媒分解に関する報告は7件である。例えば、Anpoら¹⁷⁾およびMatsukaら¹⁸⁾の研究によると、金属イオンを交換したゼオライト系の触媒は、室温程度の低温においても紫外線の作用下でノックスを窒素と酸素ガスへ分解することができる。なお、ゼオライト自身の特徴については次節を参照されたい。

分解法中、圧倒的多くの43件の報告があった接触

分解法については、使用された触媒を銅イオン交換ゼオライト系とその他の触媒系に分けて述べる。

3.4.1 接触分解—銅イオン交換ゼオライト触媒系

ゼオライトは、主にケイ素SiとアルミニウムAlの酸化物から成るアルミノケイ酸塩であり、その結晶は特有の網目構造を有する¹⁹⁾。この網目構造によって、反応分子は大きさや形状の差でふり分けられ吸着または脱離が可能となる。またゼオライトは、その中のケイ素とアルミニウムの原子数の比率に応じて、ナトリウムやカルシウムなどの金属イオンを含む。これらの金属イオンは比較的容易に他の金属イオン、例えば銅イオンなどと置き換えることができる。これらの理由で、ゼオライトは合成ガソリンの製造を始めとして現在多くの触媒反応に用いられている²⁰⁾。ゼオライトには、A型、X型、Y型、ZSM-5型など多数の種類があるが、なかでもZSM-5が最も多く触媒研究に使用されている。

CampaらはZSM-5内における銅イオンの交換率がノックスの分解に与える影響を調べ、交換率が80%から100%へ増加すると、分解速度が約100倍も大きくなることを見出した²¹⁾。またMorettiらは、ゼオライト中のケイ素とアルミニウムの比率（ケイ素／アルミニウム比）が増えるとノックスの分解速度が促進されることから、ノックスの分解は触媒表面で2個の銅イオンが隣接して存在する場所で起きると考えている²²⁾。そして触媒反応に有効に利用される銅イオンの割合は、ケイ素／アルミニウム比などのゼオライトの構造と銅イオンの交換率によって決まると考えている^{22, 23)}。

同様に、Leeらもケイ素／アルミニウム比および銅イオンの交換率とともに分解能力が向上することを見出し、さらにゼオライト以外の物質に銅を付加してもノックスの分解が起きないことを確認した²⁴⁾。これをもとに彼らは、従来から言われている銅イオンCu⁺あるいはCu²⁺のみではなく、酸化銅自身CuOも分解活性を示すと主張している。しかしこの点について、ZhangらはCuOの形でゼオライトの表面に付加された銅は分解反応に不活性

であると報告している²⁵⁾。Cu⁺あるいはCu²⁺がなぜ触媒として有効であるかについてもいろいろ研究されており、ZSM-5中の銅イオンは容易にCu⁺とCu²⁺の間を可逆的に変化しやすく、それに伴ってノックスが還元されるとする説が有力である²⁶⁾。

3.4.2 接触分解—その他の触媒系

銅イオン交換ゼオライト系以外のノックス分解反応用触媒としては、白金やパラジウムなどの貴金属触媒も従来から知られている。一般にはこれらの貴金属を酸化物やゼオライトなどのセラミックスの表面にのせて使用するが、酸素が共存すると活性が低下し、さらに500℃程度まで温度が下がると活性が大幅に落ちるといわれている⁸⁾。そこで第2あるいは第3の成分を加えることによって、貴金属触媒のこうした欠点を改善する試みがいくつか報告された。佐口らは、高温でのみ活性が高い白金触媒に関して、第2成分添加の効果を調べ鉛の添加が有効であることを見出した²⁷⁾。また、Wuらはパラジウム触媒の場合、金あるいは銀を加えて合金にすると分解活性が向上すると報告している。しかし反応温度は800℃以上と高い²⁸⁾。

複合酸化物の一種であるペロブスカイト酸化物系も、ノックスの分解触媒として活性があると言われている⁸⁾。しかし抽出された報告のなかには特に重要なものはない。

3.5 酸化法

酸化法の基本的考え方は、反応性の低いノックスを酸化することにより硝酸HNO₃などに変え、アルカリ性の溶液に吸収させて除去しようとするものである。この酸化法に関して抽出された報告は、接触酸化法が1件、光触媒酸化法が2件、無触媒酸化法が1件の合計4件のみである。

光触媒法の2件は、いずれもトンネル内などすでに大気中に放出された後の希薄濃度のノックスの除去をねらった研究であり、チタンの酸化物を触媒として用い太陽光のエネルギーによりノックスを効率よく酸化しようとする試みである^{29,30)}。また移動発生源であるディーゼルエンジンからの排気ガス対策として、二酸化ケイ素の表面にのせた

白金触媒を用いてノックスを酸化する研究も行われた³¹⁾。

3.6 還元法

還元法を用いてノックスを除去する研究報告は244件もあり、他の方法に比較して非常に多くの研究が進行中である。還元法は、ノックスを適当な還元剤を用いて還元し、無害な窒素ガスN₂に変える方法であるが、ほとんどすべてと言える241件が接触還元法、つまり固体触媒を用いて還元する方法である。この接触還元法については件数が非常に多いので、使用する触媒の種類と還元剤の種類によってさらに細分化した抽出内訳件数を表2に併記した。なお、表1による接触還元法の件数が241件であるのに対して、表2の総件数が277件になっているのは、後者では1個の論文で2個所以上に当てはまるケースが存在するためである。

表2によると還元剤としては、メタンCH₄、プロペンC₃H₆等の炭化水素、つまり未燃燃料を念頭においての研究が121件で最も多い。このうちゼオライト系の触媒を用いているのが70件で、ゼオライト触媒—炭化水素の組み合わせが、現在ノックスの後処理対策技術として最も盛んに研究されている部門である。還元剤の使用として次に多いのはアンモニアを用いる研究で72件ある。

以下では、接触還元法に使用された触媒の種類に応じて貴金属触媒系、酸化物触媒系、ゼオライト触媒系、その他の触媒系、の4つに分類して、各々の特徴を整理する。

3.6.1 接触還元—貴金属触媒系

貴金属触媒に関しては、ガソリン自動車を対象とする既存の三元触媒法の性能向上を計った報告が52件あった。三元触媒法でノックスの還元剤として作用しているのは、炭化水素や一酸化炭素と考えられているが、貴金属触媒に関する報告中、この両者を還元剤とする研究例が各々16件あり、水素H₂を用いる研究例とともに多かった。この3者を還元剤とする代表的研究例を各々紹介する。

まず、通常ガソリンエンジン車で還元剤として使用されている炭化水素を、ディーゼル車や希

薄燃焼方式ガソリン車に適応しようとする試みとして、Obuchiらの研究がある³²⁾。彼らは、酸化アルミニウムの表面上に各種貴金属をのせて触媒として用い、プロペン C_3H_6 を還元剤としてディーゼルエンジン車からのノックスの除去性能を比較した。その結果、特に白金とロジウムは $200^{\circ}C$ と $350^{\circ}C$ の間の比較的低温においても、ノックスをよく還元できることがわかった。この触媒の活性と耐久性は、実ディーゼル排気条件下では後述の銅イオン交換ゼオライト触媒Cu/ZSM-5よりも優れている。しかし問題点もある。それはノックスが還元されてできる物質として、窒素ガス N_2 よりむしろ一酸化二窒素 N_2O の方が多くことである。一酸化二窒素については現在特に排出規制値は設けられていないが³³⁾、環境上は温暖化その他で問題がある気体である。

一酸化炭素を還元剤とする研究では、貴金属としてロジウムを用いる研究例が多い。そのうちの一つであるKasparらの研究では、アルミニウムの酸化物上にロジウムをのせた触媒を用い、ロジウム金属の粒子の大きさと触媒性能の関係を調べた³⁴⁾。その結果、一般に粒子の大きさが増加するとノックスの還元が促進されることが判明した。 $230^{\circ}C$ 以上の温度ではロジウムの原子は酸化物の表面上を移動可能であり、原子同士が集合して大きくなり触媒性能が向上する。しかしそれ以下の温度では、むしろ粒子が破壊される方向に動き性能の向上は見られない。したがって触媒の有効性は反応温度に非常に強く依存することになる。

水素を還元剤とする研究ではTomishigeらの報告が興味をひく³⁵⁾。この研究では貴金属であるロジウムに非貴金属のスズを加えた二成分金属触媒を用いている。二成分金属触媒は通常の方法で合成すると表面構造の調整が困難であるが、彼らはスズの蒸気をロジウム粒子上に導いて添加する方法を用いた。この触媒を二酸化ケイ素上にのせて使用すると、水素によるノックスの還元非常に高い活性を示した。 $0\sim 120^{\circ}C$ の低温でも十分反応は進行する。この触媒では2段階に別れて反応が起こり、初期に急速なノックスの分解が、引き続いて還元が進行するとされている。このロジウムスズ系

触媒はロジウムのみ触媒に比べて75倍も活性が高く、スズのような非貴金属の添加により貴金属触媒の性能を大きく変化させることが可能となった。

3.6.2 接触還元一酸化物触媒系

表2より酸化アルミニウムを触媒とする文献が28件、その他の酸化物が86件で酸化物の合計は114件である。多くの研究者の関心が酸化物触媒にあることがうかがえる。還元剤としてはアンモニアを使用した例が50件と最も多く、次に多いのが35件の炭化水素である。

還元剤としてアンモニアを用いる固定発生源用の選択的接触還元では、従来から酸化バナジウム系の酸化物触媒が用いられてきた。この場合チタンの酸化物を混ぜて触媒性能を向上させている。最新の研究動向調査結果でも、この酸化バナジウム一酸化チタン系触媒に、さらに第3の成分としてタングステンあるいはニオブの酸化物を添加して触媒として用いる研究例がかなりある³⁶⁾。これらの研究はいずれも、イオウの酸化物 SO_2 あるいは SO_3 が排気ガス中に共存するときに、酸化バナジウム一酸化チタン系触媒の性能が劣化するのを防止することをねらった研究である。

炭化水素を還元剤に用いる研究は主に移動発生源対策として行われている。排気ガス中に酸素ガスが高濃度で存在する状態、つまり希薄燃焼方式のガソリンエンジン車においても、いくつかの酸化物がノックスを還元する触媒として機能する可能性が指摘されている³⁷⁾。特に、酸化アルミニウムはこの選択的還元に有望であり13件の報告があった。Hamadaの研究によると、酸化アルミニウム触媒はメタノールなどの含酸素有機化合物を還元剤として用いても、炭化水素と同じような効果があると言う³⁷⁾。この場合、酸化アルミニウムはディーゼルエンジン車においても耐久性のあるノックス除去能力を示した。

3.6.3 接触還元一ゼオライト触媒系

ゼオライトは触媒の中でも現在最も関心が高い部門であり、希薄燃焼方式ガソリン車やディーゼルエンジン車を主対象とした研究である。ゼオラ

イト系触媒のなかでは、接触分解法でもよく用いられた銅イオン交換型ゼオライト触媒Cu/ZSM-5が最も多く使われ、還元剤としては主にメタン CH_4 、プロペン C_3H_6 、プロパン C_3H_8 の炭化水素類が用いられている。

Gopalakrishnanらは、プロパンを還元剤として種々のゼオライトを用いて、200~600℃の温度でノックスの還元能力を比較検討した³⁸⁾。その結果、やはり銅イオン交換ZSM-5が最も高い活性を示し、ノックスの流速を速くしてもその95%を還元することができた。さらに特徴的なことは、共存する酸素ガスの影響である。この触媒系は、酸素が存在しない場合ノックスをほとんど還元できないが、1~2%の酸素が存在するとノックスを非常によく還元できた。このことから、この反応には酸素が必要であることがわかり、酸素過剰下での移動発生源排気ガス対策として、銅イオン交換ZSM-5触媒が前途有望であることが証明された。

セリウムイオンで交換したZSM-5触媒についてもいくつかの研究がなされている。Yokoyamaらは、過剰な酸素ガス存在下でプロパンを還元剤とし、各種の希土類元素イオンで交換したZSM-5の触媒能力を比較検討した³⁹⁾。その結果、セリウムイオンで交換した触媒が最も活性が高く、第3成分としてアルカリ土類金属を加えるとさらに活性が高まることがわかった。この触媒はノックスの流速を速くしても優れた性能を示す。反応は、一酸化窒素 NO がいったん酸化されて二酸化窒素 NO_2 となり、次いで NO_2 がプロパンによって還元されて進行すると考えられる。排気ガス中に共存する酸素ガスは、ノックスを酸化する過程で酸化剤として有効に利用されるので、三元触媒とは異なり、触媒機能に悪影響を与えることはない。この考え方は、銅イオン交換ZSM-5の場合にも当てはまるものと思われる。

3.6.4 接触還元—その他の触媒系

貴金属触媒、酸化物触媒、ゼオライト触媒以外のその他の触媒を用いた20件の報告のなかでは、炭素系、特に活性炭を触媒とした研究が多い。この場合の還元剤はアンモニアであり、対象は固定発

生源である。既存の酸化バナジウム系の触媒を用いる場合に必要となる350~450℃よりも、もっと低温で機能する触媒を求める研究である。

その一つの候補が活性炭触媒であり、Ahmedらによると120℃程度の低温でもノックスの還元が可能である⁴⁰⁾。この触媒の場合にも酸素ガスを共存させるとノックスの還元が促進されるので、ノックスがいったん酸素で酸化されてから活性炭により効率よく還元されることがわかる。さらに、この触媒を硫酸で処理すると一段と活性が高まることがわかったが、これは硫酸が酸化剤として振る舞うためと考えられる。このことは排気ガス中に共存するイオウの酸化物が、むしろノックス還元触媒の性能を高める可能性を示すとも言え興味がある。

4 最新の研究情報の動向分析

以上、吸収・吸着法、分解法、酸化法、還元法に分けて、後処理技術を中心とする最新のノックス対策技術研究情報について見てきた。移動発生源を主要対象としたが、固定発生源についても関連して言及した。四つの方法のうち、吸収・吸着法と酸化法については現在あまり研究が行われていないと言える。

吸収・吸着法では、固定発生源対策を主なねらいとして行われているが、接触還元法などに比べて優れた方法がまだ開発されておらず、実用的展開に至っていない。この方法にあまり研究開発の駆動力が働かない理由の一つは、原理的に吸収・吸着剤がノックスで飽和され、いずれ交換・廃棄等の事後処理が必要となる点にあらう。この点が触媒を用いる他の方法との本質的違いである。吸収・吸着剤に一時的にノックスを吸収して保持し、引き続き他の触媒法と組み合わせて最終的に処理するなどの方法を考えれば、この方法も有用性が出てくると思われる。

酸化法の研究例が少ないのも、この方法がノックスの後処理法として手数を要する点にあらう。考え方としては、ノックスを分解ないしは還元して単純に窒素ガスにする方法の方が優れており、そのうえこの方法では、酸化されてきた生成物をアルカリ性の物質に吸収させて処分するなどの事

後処理も必要である。研究動向調査からみて、今後この方法が適用される可能性があるのは、トンネル内や大型駐車場内など、低濃度ではあるがノックスで汚染されている大気そのものを直接浄化するケースなどであろう。

動向調査結果から見ると、現在研究が重点的に進行中の後処理技術対策は、何といても分解法と還元法、特に後者である。この両方法のうち、固体触媒を使う接触法が284件あり、全抽出論文中の90%以上が接触分解法と接触還元法に集中していることになる。

原理的には分解法が理想的である。その理由は、ノックスを窒素ガスと酸素ガスにするのみで不要な副産物を生成せず、また還元剤等の他の物質を添加する必要もなく、安全で簡便であるからである。この分解反応を進めるためには触媒が必要であるが、触媒として実用化されるためには、長期間安定に作用し共存する他の物質によって性能が劣化しない等の条件が必須である。この条件を満たす実用触媒がこれまで見つからなかった。特に、排気ガス中に共存する酸素ガスやノックスの分解によって生成する酸素ガスが、分解法に有効な触媒の活性を失わせるといわれている⁸⁾。そのためこれまでのノックス対策は、移動発生源、固定発生源のいずれに対しても次善の策である接触還元法を採用してきた。

4.1 移動発生源対策に関する動向分析

自動車からのノックス排出対策はこれまで接触還元法である三元触媒法が中心であった。これは既存のガソリンエンジン車に対しては一応完成した技術である。しかし、現在起きつつある地球規模での環境問題は、ノックス除去のためのさらに有能な触媒システムの開発を求めている。それは以下の事情による。

経済的側面や地球温暖化防止の観点から、ガソリンエンジン車より二酸化炭素の排出量が少なく燃費のよいディーゼルエンジン車に現在比重が移行しつつある。ディーゼル車は、ガソリン車に比べて出力が大きい、寿命が長い、エネルギー効率が良いといった長所も有する。しかしこのディー

ゼル排気ガス中には酸素ガスが10%程度含まれており、そのうえ固体状微粒子や数百ppm程度のイオウの酸化物も含まれている。排気ガスの温度も200~600℃と低い。ディーゼルエンジン以外にも、ガソリン車自身の燃費改善技術の一つとして、従来のエンジンとは異なり、理論空燃比より高い空燃比で運転される希薄燃焼方式（リーンバーン方式）ガソリンエンジンが注目されている。しかし、この場合も排気ガス中の酸素濃度が高い。

すぐ近い将来主流となるであろうこれらのディーゼルエンジンや希薄燃焼方式エンジンでは、残念ながら酸素ガス共存下では活性がなくなる三元触媒法を用いることはできない。固定発生源用に実用化されているアンモニアを用いる選択的接触還元法は、酸素過剰下で使用可能ではあるが、アンモニア自身の有害性のため移動発生源には不向きである。

第3章に記した最新研究情報の分類結果でも、酸素ガス共存下で有効に機能するノックス用触媒システムの開発に非常に多くの報告が集中していることが分かる。その一つの中心がロジウム等の貴金属を使う従来の三元触媒法を改良する試みであり、第2あるいは第3の成分を添加することによって、酸素共存下での接触還元あるいは接触分解を可能ならしめる方法である。しかしまだ問題点は多い。

酸素共存のもとでの移動発生源用ノックス対策として、現在最も研究が精力的に行われているのはゼオライト系、特に銅イオンで交換したCu/ZSM-5触媒を用いる研究である。この触媒については、分解法と還元法の両者の研究が進行中であるが、この動向については以下のように解釈可能であろう。

既述のように、ノックスの除去法としては本来分解法が最も理想的である。しかし酸素共存のもとで分解を進める触媒がこれまで見つからなかった。ところが岩本らの研究によって、銅イオン交換ZSM-5が400~600℃程度の低温でしかも酸素ガス存在下においても、ノックスを分解できることがわかってきた⁸⁾。そのため多くの研究者の関心がこの触媒による接触分解に集まる結果となった。しかし、当初のこの方法では、ノックスの濃度が低

い場合や水やイオウの酸化物が共存すると、ノックスの分解活性が時間とともに低下してしまった。ところがその後の研究で、一酸化炭素CO、水素H₂、プロパンC₃H₈などの還元性ガスが共存すると、ノックスが窒素ガスN₂へ効率よく接触還元されることが判明した²⁰⁾。したがって、研究者の関心がこの接触還元法に多く注がれるようになり、最新の研究動向として圧倒的多くの関心を集める結果となったと思われる。なかでも未燃焼燃料である炭化水素を還元剤とする接触還元が注目されている。なお、この反応は酸素の共存によってむしろ促進されるが、これはアンモニアを用いる選択的接触還元反応と類似しており、反応機構的に興味深い。

以上のことから、銅イオン交換ZSM-5触媒は、排気ガスに含まれる未燃焼燃料によりノックスを選択的に還元できること、共存酸素により反応が加速されること、硫黄酸化物に対する抵抗力が強いこと、がわかり、その上低温でこの反応が進むことも明らかとなった。もしこのプロセスが確立されれば、これまでの排気ガス処理法は一変するにちがいない。

しかし、この接触還元法を一般車両へ適用するにはまだいくつかの課題が残されている。耐熱性などの耐久性や浄化率の向上をはかる問題、あるいはこの方法が多くの炭化水素を必要とする問題、などである。さらに、一般に自動車の排気ガス処理時に触媒に課される運転条件は、定常的な一定の条件下でのみ物の合成に使われる工場用触媒とは比較にならないほど過酷と言われている。例えば、ノックス等対象物質の濃度が超低濃度である、共存する高濃度ガスによって阻害される、高流速の排気ガスのもとで有効に作用する、温度や濃度が運転状況によって常時大幅に変動する、等である。これらの問題を克服して、はじめて実用化が可能となる。

4.2 固定発生源対策に関する動向分析

主要な固定発生源対策に関しても簡単に動向を整理・分析しておく。アンモニアを用いた酸化バナジウム—酸化チタン系触媒でノックスのみを還元する選択的接触還元法が、大型の固定発生源対策

として以前から実用化されていることはすでに第2章で述べた。表2によるとアンモニアを還元剤とする最近の研究中、過半数の50件が触媒として酸化物を使用している。このことから、固定発生源対策として確立しているこの選択的接触還元法についても、引き続きその欠点の改良を目的とした研究が多く行われていることが読み取れる。その背景は次のように分析できよう。

一つは、この接触還元法の欠点として排気ガス中に含まれるイオウ酸化物によって触媒の性能が劣化することがある。低イオウ分の燃料を使ってもその含有量に応じてイオウ酸化物は必ず生成し、触媒を劣化させる。現実の装置には、イオウ酸化物の浄化装置も一緒に設置されているが、その効率や次に述べる理由等によってイオウ酸化物に強い触媒の開発が待たれている。在来の酸化物触媒に、さらにタングステンやニオブの酸化物などを加えることにより、イオウ酸化物に対する耐久性がかなり増加する可能性が報告されている。

二つ目の背景として反応温度の問題があろう。選択的接触還元法の場合、ノックスの還元を350~450℃の温度で行う必要がある。一方、現実の排気ガス処理装置では、ノックス以外の大気汚染物質であるイオウの酸化物や固体状微粒子を除去するための浄化装置も併置されている。そのためノックス還元装置の取り付け位置にも制約が生じ、ノックスの還元をもっと低温で行える触媒系の開発が待たれている。酸化物系や炭素系の触媒を用いて研究が進行中である。

5 まとめ—今後の課題

何といたっても現在解決が急がれている課題は、ディーゼル車や希薄燃焼方式ガソリン車など、酸素ガスが共存する排気ガスに対して実用可能なノックス用触媒の開発である。

ノックスの除去法として、分解法が最善の策であり、還元法は次善の策である。固定発生源対策として実用化されているアンモニアを用いる還元法は、アンモニアが危険物であり厳しく規制されていることから考えると、還元法の中でも下位の「三善の策」と言えよう。もちろんこの方法をその

まま移動発生源に転用することは危険極まりない。しかしアンモニアに代わる固体状の安全な含窒素還元剤が見つければ、この選択的接触還元法を酸素ガス共存下の移動発生源対策に用いることも夢ではない。具体的には尿素などを用い、その分解によって発生するアンモニアを利用するなどであろう⁴¹⁾。

窒素酸化物に関する移動発生源対策として、現在はノックス (NOとNO₂) のみが排出規制の対象となっている。しかしもう一つの別の一酸化二窒素N₂Oも健康上有害であり、現在その増加しつつある濃度が地球温暖化とオゾン層の破壊の面で問題となっている。一酸化二窒素は安定な気体であり、いったん大気中に放出されると容易に消滅しない。現行の三元触媒法の場合にも、ノックスの還元によってかなりの一酸化二窒素が生成・放出されていると言われている。今後のノックス対策では、一酸化二窒素の排出抑制を同時に考慮する必要があろう。

資源の視点からは、三元触媒に使われている貴金属、特にロジウムが問題である。産出量の少ないこの貴金属に代わる別の触媒の開発が待たれる。

移動発生源ではないが、今後ノックスの発生源対策として注意を要するのはコージェネレーションシステムである。コージェネレーションとは一つのエネルギー源から2種類以上のエネルギーを取り出すことで、通常はガスや石油を燃料として発電機を回し、電力と熱を取り出す熱電併給システムを指す。エネルギー効率の良さから、都市ビル等の中小のシステムとして普及し始めている。ここにおいてもアンモニアの毒性や取り扱いにくさから、在来の選択的接触還元法は適用し難く、新しいノックス対策が必要とされている。

最近では排気ガス等の環境対策においても、十分時間をかけて研究開発を行う時間的ゆとりがなくなってきた。その背景として、環境問題に対する認識が加速的に厳しくなっており、企業間の競争が激しいなどの事情から、とにかく何らかの対応策を短時間のうちに実現させる必要に迫られることがあげられる。ノックスの後処理対策研究においても基本的にはその感は否めず、既存

の技術の延長上での研究が大部分である。いずれにせよ、窒素酸化物による大気汚染の軽減には、本稿で述べた後処理対策と合わせて、エンジン等の燃焼方式自身の改良、省エネ意識の向上、運輸・産業・経済等の諸政策の検討を含めた総合的視点からの対策が必要である。

参考文献

- 1) 吉田尚弘ら、「大気主成分」, 日本化学会編, 大気の化学, 学会出版センター, 1990, pp.46-61.
- 2) 鈴木啓三, エネルギー・環境・生命, 化学同人, 1990, p.94.
- 3) 鈴木静夫, 大気の世界科学, 内田老鶴圃, 1993, p.158.
- 4) 指宿亮嗣, 「酸性雨(環境の酸性化)の原因物質」, 日本化学会編, 大気の化学, 学会出版センター, 1990, pp.99-115.
- 5) 環境庁編, 平成7年版 環境白書(総論), 大蔵省印刷局, 1995.
- 6) 環境庁編, 平成7年版 環境白書(各論), 大蔵省印刷局, 1995.
- 7) 金 栄吉, 「自動車排ガス浄化と触媒技術」, 触媒, 35, 519-525, 1993.
- 8) 岩本正和ら, 「NO_x除去技術の最近の進歩」, 触媒, 32, 462-469, 1990.
- 9) 飯田耕三, 「排煙脱硝技術の現状と今後の動向」, 触媒, 35, 272-277, 1993.
- 10) 今成 真, 「環境問題におけるNO」, 化学と工業, 48, 610-612, 1995.
- 11) 岡田 治ら, 「固定発生源対策としての選択的還元」, 触媒, 36, 153-154, 1994.
- 12) 大橋正昭, 「自動車排気ガス浄化用触媒の開発, 実用化」, 触媒, 29, 598-604, 1987.
- 13) 堀内 真ら, 「ディーゼル排ガス浄化触媒」, 触媒, 35, 298-303, 1993.
- 14) 松本伸一, 「リーンバーンおよびディーゼルエンジンにおけるNO_xの選択還元」, 触媒, 6, 151-152, 1994.
- 15) 江口浩一ら, 「Mn-Zr系複合酸化物触媒によるNOの吸収除去」, 触媒, 36, 108-111, 1994.
- 16) M. Saito et al., Absorption behavior of NO with

- Y - Sr - Co - O type compounds, Nippon Kagaku Kaishi, 6, 703-708, 1993.
- 17) M. Anpo et al., Preparation and characterization of the Cu⁺/ZSM-5 catalyst and its reaction with NO under UV irradiation at 275 K. In situ photoluminescence, EPR, and FT-IR investigations, J. Phys. Chem., 98, 5744-5750, 1994.
 - 18) M. Matsuoka et al., The photocatalytic decomposition of nitric oxide on the silver (I) ion-exchanged ZSM-5 catalyst, Chem. Lett., 1995, 375-376.
 - 19) 田中虔一ら, 触媒の科学, 産業図書, 1988, p. 87.
 - 20) 岩本正和, 「ゼオライト触媒によるNO_x除去」, 触媒, 37, 614-622, 1995.
 - 21) M. C. Campa et al., The catalytic activity of Cu-ZSM-5 and Cu-Y zeolites in NO decomposition. Dependence on copper concentration, Catal. Lett., 23, 141-149, 1994.
 - 22) G. Moretti, Turnover frequency for NO decomposition over Cu-ZSM-5 catalysts. Insight into the reaction mechanism, Catal. Lett., 28, 143-152, 1994.
 - 23) G. Moretti, Effects of the Si/Al atomic ratio on the activity of Cu-ZSM-5 catalysts for nitric oxide decomposition, Catal. Lett., 23, 135-140, 1994.
 - 24) C. Y. Lee et al., Catalytic decomposition of nitric oxide on copper zeolites, Appl. Catal. B, 5, 7-21, 1994.
 - 25) Y. P. Zhang et al., Preparation effects on the activity of Cu-ZSM-5 catalysts for NO decomposition, Catal. Lett., 31, 75-89, 1995.
 - 26) G. D. Lei et al., Identification of copper (II) and copper (I) and their interconversion in Cu/ZSM-5 de-NO_x catalysts, Appl. Catal. B, 5, 245-256, 1995.
 - 27) 佐口勝彦ら, 「第2成分を添加したPt-ゼオライトのNO分解活性」, 触媒, 36, 162-162, 1994.
 - 28) R. J. Wu et al., Enhancement effect of gold and silver on nitric oxide decomposition over Pd/Al₂O₃ catalysts, Appl. Catal. B, 6, 105-116, 1995.
 - 29) 西方 聡ら, 「光触媒 (TiO₂) による低濃度NO_xの除去」, 触媒, 36, 134-134, 1994.
 - 30) 竹内浩士ら, 「シート状光触媒の開発と環境中窒素酸化物の直接除去」, 触媒, 36, 157-157, 1994.
 - 31) E. Xue et al., Catalytic control of diesel engine particulate emission. Studies on model reactions over a Europt-1 (Pt/SiO₂) catalysts, Appl. Catal. B, 2, 183-197, 1993.
 - 32) A. Obuchi et al., Performance of Platinum-group metal catalysts for the selective reduction of nitrogen oxides by hydrocarbons, Appl. Catal., B, 2, 71-80, 1993.
 - 33) 三澤 正, 大気環境と人間, 開成出版, 1993, p.95.
 - 34) J. Kaspar et al., NO reduction by CO over Rh/Al₂O₃. Effects of rhodium dispersion on the catalytic properties, J. Catal., 146, 136-143, 1994.
 - 35) K. Tomishige et al., Promoting effects of Sn on NO dissociation and NO reduction with H₂ on Rh-Sn/SiO₂ catalysts, J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1993, 184-185.
 - 36) 例えば, N. N. Sazonova et al., Relationship between sulfur dioxide oxidation and selective catalytic NO reduction by ammonia on V₂O₅-TiO₂ catalysts doped with WO₃ and Nb₂O₅, React. Kinet. Catal. Lett., 52, 101-106, 1994.
 - 37) H. Hamada, Selective reduction of NO by hydrocarbons and oxygenated hydrocarbons over metal oxide catalysts, Catal. Today, 22, 21-40, 1994.
 - 38) R. Gopalakrishnan et al., Selective catalytic reduction of nitric oxide by propane in oxidizing atmosphere over copper-exchanged zeolites, Appl. Catal. B, 2, 165-182, 1993.
 - 39) C. Yokoyama et al., Selective reduction of nitrogen monoxide by propene over cerium-doped zeolites, Catal. Today, 22, 59-72, 1994.
 - 40) S. N. Ahmed et al., Catalytic reduction of nitric oxide over activated carbons, Fuel, 72, 287-292, 1993.

- 41) 館 隆広ら, 「固体還元剤を用いた脱硝反応機構の検討」, 触媒, 33, 65-68, 1991.
-

Information analysis of recent studies on technical solution of atmospheric environmental problems. Control of nitrogen oxide emission

TOMOYASU ITO and HIROMI AOYAGI

School of Social Information Studies, Otsuma Women's University

Abstract

Today two techniques to eliminate nitrogen oxide (NOX) contained in exhaust gas are applied in practice by changing NOX into non-pollutant nitrogen gas: three-way catalytic system for mobile sources with a normal gasoline engine and selective catalytic reduction system for large-scale fixed combustion processes. However, no useful technique has been developed so far for mobile sources with diesel and lean-burn gasoline engines which are becoming increasingly important engines from the viewpoint of saving resources.

Information retrieval on a recent two and a half year study on techniques to eliminate NOX in exhaust gas from diesels and lean-burn engines resulted in extraction of 306 papers. These studies are divided into four groups of absorption/adsorption, decomposition, oxidation, and reduction methods. Among them much effort has been concerned with the reduction processes, especially with catalytic reduction of NOX over a zeolite catalyst, Cu/ZSM-5, by using fuel itself as a reductant. This method seems very hopeful in the future for mobile sources though there still remain problems to solve in practical applications.

Key Words (キーワード)

Nitrogen oxide (酸化窒素), NO_x (ノックス), Emission control (排出抑制), Information analysis (情報分析), Three-way catalyst (三元触媒), SCR method (選択的接触還元), Atmospheric environment (大気環境)