

脱硫技術と脱硝技術:大気汚染と防止技術

メタデータ	言語: Japanese
	出版者: 文一総合出版
	公開日: 2016-04-14
	キーワード (Ja):
	キーワード (En):
	作成者: 神田, 康晴
	メールアドレス:
	所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/00008649



脱硫技術と脱硝技術 : 大気汚染と防止技術

著者	神田 康晴
雑誌名	Rikatan : 理科の探検
巻	6
号	2
ページ	32-37
発行年	2012-02
URL	http://hdl.handle.net/10258/00008649

特集

大気の環境問題

脱硫技術と脱硝技術大気汚染の防止技術

KANDA Yasuharu 神田 康晴

近年、環境問題への関心が高まっています。特に、大気汚染とそれに関連して起こる酸性雨は国境を越えた問題になっています。この大気汚染と酸性雨の主な原因物質として、硫黄酸化物(SO_X [ソックスと読み、複数の物質が該当するため酸素原子の数をXで表記しています]: SO_2 、 SO_3 など)と窒素酸化物(NO_X [ノックスと読み、Xは SO_X と同じ]:NO、 NO_2 など)が挙げられます。この SO_X や NO_X の発生源とこれらの除去法である脱硫・脱硝技術について紹介します。

SO_X と NO_X が引き起こす大気汚染

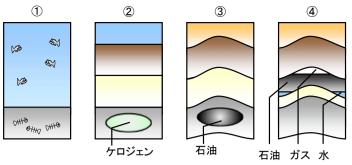
大気汚染の主な原因物質である SO_x と NO_x は 喘息などの呼吸器系疾患を引き起こします。高度 経済成長期の日本で起こった「四日市ぜんそく」の原因物質として、亜硫酸ガス (SO_2) が挙げられています。これは、当時の脱硫技術が十分でなかったために起こった公害であるといえます。 さらに NO_x は紫外線が当たることで光化学オキシダントとなります。この光化学オキシダントは光化学スモッグの原因となります。現在では SO_x 、 NO_x や光化学オキシダントに環境基準が設けられており、大気の汚染状況が調べられています。これら SO_x と NO_x の発生は化石燃料(石油、石

炭など)の使用と密接に関係しています。はじめ に、化石燃料の生成とその中に含まれる硫黄分と 窒素分の起源について説明します。

硫黄分と窒素分を含む化石燃料の起源

石炭は古代の植物が堆積した地層に地熱と圧力が加わり、長い年月をかけてできたものです。石炭は炭化水素(炭素[C]と水素[H]から成る物質)が主成分ですが、この他に硫黄(S)、窒素(N)、酸素(O)が含まれています。

一方、日本における1次エネルギーの約半数を 占める石油の成因には大きく分けると無機起源説 と有機起源説があります。無機起源説では地球深 層部のマントルで炭素化合物と水素が反応し、石 油の主成分である炭化水素が生成するとされてい ます。さらに、地球の誕生時にすでに石油は存在 したとする説もあります。これに対して、現在、 広く受け入れられている有機起源説では以下のよ うに石油が生成すると考えられています。生物の 死骸が海底などに堆積し、さらに時間が経つと死 骸を含んだ地層ができます。生物の死骸は微生物 により分解され、ケロジェンという石油の元がで きます。これに地熱と高い圧力がかかることによ って石油ができるとされています(図1)。



①海底に生物の死骸が堆積する ②生物の死骸を含む地層でき、その上に新たな地層ができる。微生物の働きにより生物の死骸が分解され、ケロジェンができる

図1 石油の牛成過程

③地層が褶曲し、石油の貯まる場所ができる。さらに石油のもとに熱と圧力がかかり、石油になる ④石油が移動し、上からガス、油層(石油)、水層に分かれる

また、石炭や石油中の硫黄分は石炭や石油の熟成が進む際に取り込まれたものであり、窒素分は動植物由来であると考えられています。このように、石油や石炭中には硫黄分と窒素分が含まれており、これらが SO_X と NO_X の発生源になっています。

化石燃料の燃焼によるSOx とNOx の発生

 SO_X と NO_X は硫黄分や窒素分を含む化石燃料を燃焼させる際に生成します。まず、 SO_X は燃料中に硫黄分が含まれていなければ生成しません。また、通常の燃焼では SO_X として主に SO_2 が生成します(式①)。

一方、 SO_X と同じように、燃料中の窒素分を発生源として NO_X が生成することがあります(式

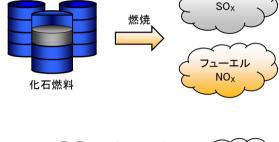




図2 SO_xとNO_xの発生源

②)。これをフューエル (Fuel) NO_X といいます。 しかし、石油系燃料を燃焼させた場合には空気 中に約80%含まれる窒素 (N_2) の酸化反応 (式

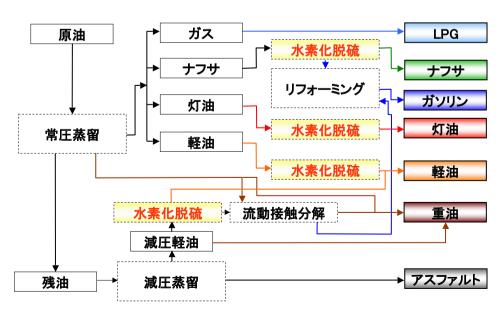


図3 石油精製プロセス

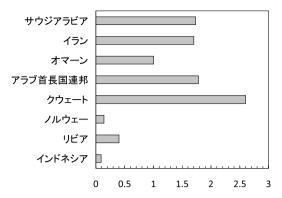


図 4 石油原産国と代表的な原油に含まれる硫黄分

③、④)により NO_X が発生します。このような 高温で起こる空気中の窒素起源の NO_X をサーマ ル(Thermal) NO_X と呼びます。

$$\bigcirc$$
 -S + xO₂ \rightarrow yCO₂ + zH₂O + SO₂①
$$\bigcirc$$
 -N + xO₂ \rightarrow yCO₂ + zH₂O + NO₂②
**○は炭化水素を示す
**係数の x \sim z は炭化水素の種類により決まる
N₂ + O₂ \rightarrow 2NO....③
N₂ + 2O₂ \rightarrow 2NO₂....④

なお、式③は燃焼温度が比較的低温の場合に起こり、式④は高温の場合に起こります。しかし、燃焼温度が低過ぎる場合は空気中の N_2 は酸化されず、 NO_X は生成しません。

 SO_X と NO_X の発生についてまとめると図 2 のようになります。 SO_X では発生源が 1 つしかありませんが、 NO_X の発生源は 2 つあることがわかります。このことから SO_X と NO_X では発生源が異なるため、対策も異なります。それでは SO_X と NO_X の除去方法について詳しく説明します。

石油精製における水素化脱硫プロセス

燃料中に硫黄分が含まれていなければ SO_X は生成しないため、使用する前に燃料から硫黄分を除去(脱硫)することが重要です。

採掘した直後の原油は性質が異なる様々な成分 の混合物であり、硫黄分に代表される不要な成分 も多く含まれています。そこで、石油精製により 似た性質の成分に分け、脱硫してから使用されて います。図3に石油精製の概略と蒸留後の留分を示します。石油精製では蒸留を行い、自動車燃料のガソリンや軽油、暖房器具に使用する灯油、船やボイラーの燃料になる重油、道路の舗装に使われるアスファルトなどの沸点の異なる成分に分けます。図3に記載された成分は、記載が上のものほど沸点は低くなっています。石油精製では蒸留による成分の分離以外に硫黄分の除去も行われています。日本が多く輸入している中近東産原油には硫黄分が1~3%程度含まれています。図4に示すように、中近東(サウジアラビアからクウェート)産原油の硫黄分は他の産地と比べると高いため、日本は世界でも有数の高度な石油精製技術をもつ国になりました。

石油中には様々な成分が含まれていますが、それと同様に硫黄分にも様々な種類があります。図5に石油系燃料中に硫黄分として含まれる有機硫黄化合物を示します。チオールやスルフィドなどは反応性が高いため脱硫しやすいのですが、環の中にS原子が取り込まれたチオフェン類になると反応性は低下し、脱硫しにくくなります。チオフェン類は沸点の高い留分に増えてくることが知られています。さらに、沸点の高い留分にはより多くの硫黄化合物が含まれる傾向があります。つまり、沸点の高い留分ほど硫黄分が多く、脱硫しにくいことになります。これらの有機硫黄化合物にくいことになります。これらの有機硫黄化合物

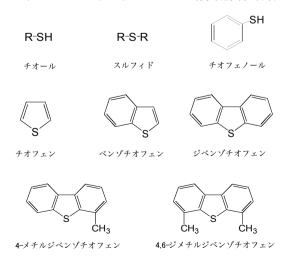


図5 石油中の有機硫黄化合物

表1 日本におけるガソリン中の硫黄分規制値

	硫黄分規制值		
年度	重量%	ppm	
1996	0.01	100	
2004	0.005	50	
2007	0.001	10	

表 2 日本における軽油中の硫黄分規制値

	硫黄分規制值		
年度	重量%	ppm	
1997	0.05	500	
2005	0.005	50	
2007	0.001	10	

から直接、S 原子を取る反応は起こりにくいので、 触媒を使用します。触媒とは、化学反応の速度を 速め、反応の前後では変化しない物質のことで す。有機硫黄化合物はコバルト (Co) - モリブデ ン (Mo) 系触媒上で高圧の水素と式⑤のように 反応することで、石油から硫黄分の除去ができま す。

この水素を利用した脱硫を水素化脱硫といい、 他の有機硫黄化合物も同様の反応により脱硫され ます。なお、留分によって反応性の異なる硫黄分 が含まれるため、蒸留した後に水素化脱硫処理 が行われます(図3)。例えば、脱硫しにくい有 機硫黄化合物が多く含まれる重油は、高温、高圧 の過酷な条件下で脱硫が行われます。さらに、水 素化脱硫では有機硫黄化合物のみならず、同時に 有機窒素化合物の除去も行えます。特に窒素化合 物は硫黄化合物よりも先に除去されるので、脱硫 が行われた留分からは十分に窒素分も除去されて いることになります。そのため、硫黄分の規制値 が厳しいガソリン (表1)、灯油、軽油 (表2) か らはフューエル NO_x は発生しにくいといえます。 また、有毒な硫黄水素(H_SS)は式⑥、⑦のよう に反応することで無害なSとして回収し、硫酸 の原料やゴムの添加剤として使用されています。

$$2H_2S + 3O_2 \rightarrow 2SO_2 + 2H_2O \cdots \hat{6}$$

 $2H_2S + SO_2 \rightarrow 2H_2O + 3S \cdots \hat{7}$

日本におけるガソリンや軽油の硫黄分規制値は10ppm (0.001%) なので、元の原油 (図4) からは1/1000~1/3000まで硫黄分を減らす必要があります。表1と表2に日本におけるガソリンと軽油の硫黄分規制値の変遷を示します。ここ十数年で急速に規制値が強化されています。石油業界では2007年度の規制よりも早く、新しい規制に対応した燃料の販売を自主的に行っています。このような規制値の強化に対応するため、高性能な脱硫触媒の開発に関する研究が行われています。

固定発生源の排煙脱硫

重油は税金が安いために工場や学校などのボイラーや発電所のエネルギー源として使用されています。しかし、重油の硫黄分規制値は高く、ガソリンなどのような大幅な脱硫は求められていません。そのため、工場や発電所などでは重油を燃焼させた後の排ガスから SO_x の除去が行われており、これを排煙脱硫といいます。排煙脱硫を大きく分けると、湿式と乾式に分類することができます。湿式排煙脱硫としては石灰石膏法が広く使用されています。石灰石膏法での反応は以下の式®、⑨のように起こります。

図 6 に湿式排煙脱硫装置の概略を示します。 まず、硫黄分を含む重油などを燃焼させること によって SO_2 が発生します。この SO_2 を石灰石 ($CaCO_3$) と水の混合物と吸収塔内で反応させ、 亜硫酸石膏($CaSO_3 \cdot 0.5H_2O$)を生成させます。 さらに、 $CaSO_3 \cdot 0.5H_2O$ を酸化することでセメン トや建材に利用されている石膏($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)

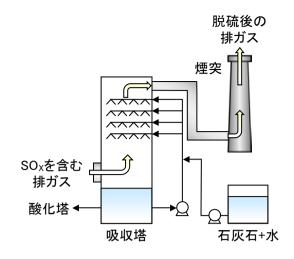


図6 湿式排煙脱硫装置の概略(太い矢印はガスの流れ、細い 矢印は液体の流れ)

が得られます。この方法は脱硫率が90%以上と高く、大量の排ガスを処理でき、1960年代からの十分な実績による高い信頼性などが利点として挙げられます。さらに、重油や石炭などを燃焼させると煤塵が発生しますが、湿式ではこれも除去しやすいのが特徴となっています。石灰石膏法には石灰石が使用されますが、消石灰 [Ca(OH)2]が使用されることもあります。この他の湿式法には、アルカリ性の水酸化ナトリウムやアンモニアの水溶液を使用した方法があります。

これに対して、乾式法では活性炭などを使用して SO_x を吸着除去しています。活性炭は非常に大きな表面積 ($1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上)をもっています。そのため、多くの物質を吸着することができます。同じ理由で、冷蔵庫の脱臭剤には活性炭が使用されています。活性炭に吸着した SO_2 は温度を上げることで活性炭から回収し、処理をして硫酸や硫黄にしています。

NO_xを除去する脱硝技術

 NO_X はエンジンなどでの燃焼時に空気中の N_2 の酸化反応(式③、④)により大部分が生成します。そのため、 NO_X は発生した後に除去するのが一般的です。発生源は発電所などの固定発生源と自動車のような移動発生源に分けることができ

ます。まず、固定発生源での処理法について述べ ます。

発電所などの固定発生源は元々の装置が大きいため、脱硝装置が少々大きくなってもあまり大きな問題にはなりません。 NO_X はアンモニア (NH_3) のような窒素化合物があると、選択的に N_2 へ分解されます。そのため、固定発生源ではチタン (Ti) - バナジウム (V) 系触媒上でアンモニア水などを使用した脱硝技術により、排気ガスをクリーン化しています。なお、この技術は日本で開発された方法であり、1970 年代に実用化されました。

一方、移動発生源では装置の小型化、メンテナンス性や安全性の観点からアンモニアなどを還元剤に使用することが難しくなります。そのため、自動車のエンジンから排出される NOx は触媒のみで除去している場合が大部分を占めます。自動車のエンジンにはガソリンと軽油の2種類の燃料が主に使用されています。いずれの場合においても NOx は生成しますが、NOx の発生する環境が大きく異なります。ガソリンエンジンでは燃料と空気の混合比は14.6(理論空燃比)付近になるように、センサーとコンピューターによって精密に制御されています。この理論空燃比とは、ガソリンとそれを完全燃焼するのに必要な空気の重量比

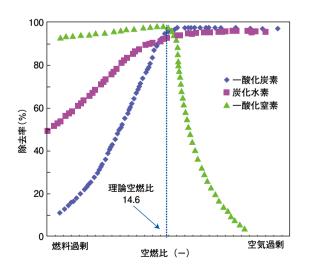


図7 空燃比と三元触媒による有害物質除去率の関係

です。一方、軽油を燃料に使用するディーゼルエンジンの空燃比は 20 ~ 80 程度となっています。 そのため、ディーゼルエンジンでは酸素過剰になっています。これを踏まえて、話を進めていきたいと思います。

自動車の排気ガスには NO_x だけでなく、燃え 切らなかった燃料の炭化水素(HC)と不完全燃 焼により生じた一酸化炭素(CO)が含まれます。 未燃の HC は光化学オキシダントの原因となり、 COは血液中のヘモグロビンの酸素運搬能力を低 下させてしまいます。そのため、自動車の排気ガ スの処理は NO_x の除去と同時に HC と CO も除 去しなければなりません。図7に空燃比と触媒 を用いた場合の有害物質の除去率の関係を示し ます。NO_xは酸素をはずして(還元して)N₂に しますが、逆に HC と CO は完全燃焼(酸化)し て CO₂ と H₂O にしなければ除去できません。ア クセルを踏み込むとエンジンに供給される燃料が 増え、空燃比が低い(燃料過剰)状態になります。 その場合、NOx はHCやCOによって還元され て除去されます。また、高い空燃比では空気が過 剰な状態であり、燃焼後の排ガスに酸素が残りま す。そのため、HCやCOは酸素により燃焼し、 これらの除去率は高くなります。一方で、HCや CO がなくなるため、NO_x の除去は進まなくなり ます。それでは、排ガス中の脱硝反応を中心に見 てみましょう。

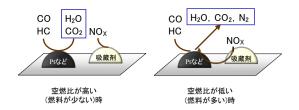


図8 NOx吸蔵還元触媒

触媒です。この原理は、一時的に NO_x を触媒上に硝酸塩として蓄え、その後に燃料を濃く噴射することで効率よく NO_x の除去を行います (図 8)。これは、緻密なエンジンの制御ができるために可能になっています。自動車の排ガス処理触媒に使用される貴金属は燃料中の硫黄分に弱いのですが、さらに NO_x 吸蔵剤も硫黄に弱いことが知られています。 NO_x 除去のためにも、燃料の脱硫は重要なのです。

一方、ディーゼルエンジンはガソリンエンジン よりも空燃比が大きいため、リーンバーンガソリ ンエンジンと同じような NOx トラップ触媒が使 用されています。しかし、その燃焼方法がガソリ ンエンジンとは異なるため、黒煙(PM)が生成 します。そのため、ガソリンエンジンの排ガス浄 化触媒はディーゼルエンジンにそのまま使用する ことはできません。最近のディーゼルエンジンで は PM をフィルターで補集して、白金触媒で酸 化除去した後、NOxの除去が行われます。また、 一部のディーゼル車では尿素 [(NH₂)₂CO] 水を 還元剤に使用することで、 NO_x を選択的に N_2 に 分解する触媒システムが実用化されています。こ のように、日々の研究によって自動車の進化とと もに NOx 除去触媒も進化し、排気ガスのさらな るクリーン化が図られています。RT

プロフィール

かんだ やすはる

室蘭工業大学大学院工学研究科くらし環境系助教、博士(工学)。専門は触媒化学・環境化学で、新しい水素化脱硫触媒の研究をしています。休日に洗車をしては、すぐに雨に降られています。