

VT513 化学技術事例研究

-研究の工業化の成功と失敗事例から成功の羅針盤を探る-

事例研究(4) 触媒開発

講義 No. 13 「酸化チタン系排煙脱硝触媒の開発」

講師; (SCE・Net) 松田 臣平

1. 講義の目標 20世紀は科学技術の世紀であった。どのような製品の開発があったか「20世紀の最高の商品」(Forbes 誌、1999)で振り返る。世界の大商品の多くはハイテクから生まれている(例:テレビ、自動車、インターネット、ナイロンなど)が、ローテクからの大商品も多い(ブラジャー、スケートボード、タッパウエア、Legosなど)。環境プラントの分野では、日本の化学、重電メーカーは1970年代世界に先駆けて、光化学スモッグの原因となるNOXをアンモニアで選択的に還元する酸化チタン系触媒を開発した。それは40年後の現在も、「火力発電所排ガス中のNOX処理用触媒」として世界的に使用されている。

2. 講義概要

(1) 開発の背景 1960、1970年代の高度経済成長の結果、日本では光化学スモッグの発生などによる大気汚染が深刻な社会問題になった。光化学スモッグの原因物質のひとつである窒素酸化物(NOX)の発生源は、主に自動車と火力発電所であった。NOX除去プロセスとして、湿式法と乾式法(触媒による還元)が各種試されたが、最終的にはアンモニアによる選択的接触還元法が一番フィージブルと思われた。



このプロセスの開発のためには、高性能の触媒の開発が必須であった。

(2) 排煙脱硝触媒の開発

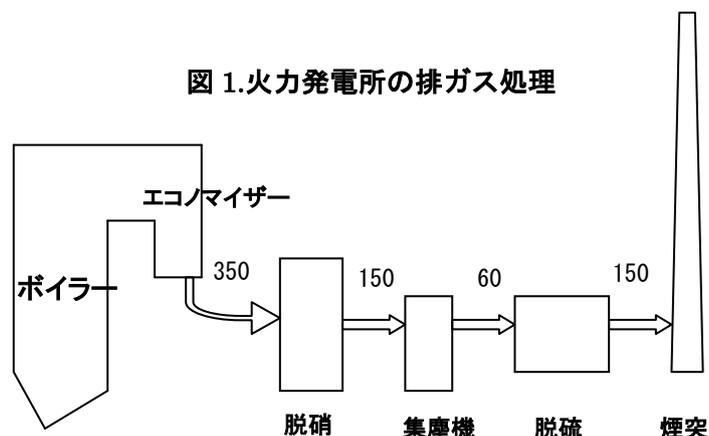
(2.1.) 排煙脱硝触媒に要求される性能 通常の化学プラント用触媒と違い、脱硝プラント用の触媒には次のような性能が要求された。

- ① ガス量が膨大であるから高活性であること。100万kWの発電所で300万Nm³/hrの排ガス量。空間速度10,000 vol/vol/hrで90%以上の脱硝率。
- ② 耐久性が1年以上あること。排ガスはSOXを含むが、被毒しないこと。
- ③ 選択性の良いこと。排ガスは3-10%の酸素を含むから、還元剤であるアンモニアがNOXのみと反応し、酸素で消費されないこと。
- ④ 100トンオーダの触媒を使用するからコストが高価でないこと。

(2.2.) 重油、石炭焚き火力発電所の環境プ

ラント 火力発電所には煤塵を除去する電気集塵機、SOXを除去する脱硫装置、NOXを除去する脱硝装置が必要である。

ボイラーエコノマイザー出口温度は約350°Cであるから、最も省エネルギーなシステムは図1のようなフローになると考えられた。脱硝プラントは350°C前後で運転されるから、その温度で高活性、高選択性の触媒を開発することが最初の目標であった。



(2.3.) 触媒のスクリーニング 数百種の触媒を試作してスクリーニングを実験室にて行った。ボイ

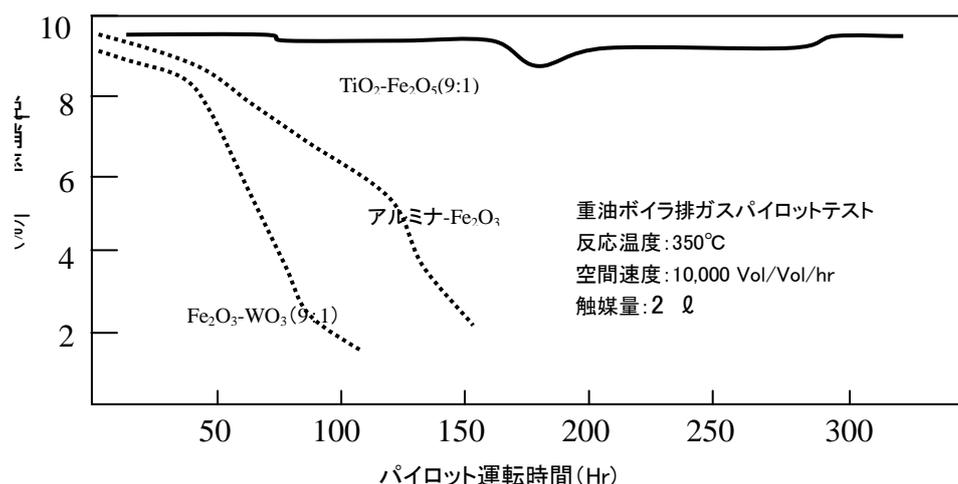
ラー排ガスの組成に似せた模擬ガス (NO:200ppm、NH₃:200ppm、SO₂:500ppm、O₂:3%、H₂O:12%、CO₂:7%、残:窒素) の条件で 200-400°C の範囲で活性を測定した。多孔質のアルミナに酸化鉄、酸化銅、酸化バナジウムなどを 5-10wt% 担持した触媒はほとほとの活性を持ち、実用の可能性のあることが分った。酸化鉄を主体 (90atm% 以上) とする酸化鉄-酸化クロム、酸化鉄-酸化バナジウム、酸化鉄-酸化タングステンなどは極めて高い活性を持っていた。触媒の製造コストを考え酸化鉄-酸化タングステン (9:1、原子比) を第 1 候補とした。アルミナ系触媒 (アルミナ-酸化銅) も候補として、パイロット試験に供した。

(2.4.) パイロット試験 (重油ボイラー実ガス試験) 高活性のアルミナ系触媒、及び酸化鉄系触媒を重油排ガスを用いるパイロットプラントでテストを行った。その結果を図 2 に示しているが、両触媒ともに 1500 時間以内に活性が急激に失われることが判明した。失活した触媒の物性をあらゆる可能な手段で調べた。その結果、触媒の比表面積、細孔容積が 90% 以上失われていた。

アルミナ系触媒は、主成分のアルミナが硫酸アルミニウムに変化していた。また、酸化鉄系触媒 (Fe₂O₃-WO₃、95:5 原子比) では、主成分の酸化鉄が硫酸鉄に変化していた。この変化は、排ガス中に含まれる SOX (SO₂ 200ppm, SO₃ 2-5ppm) のうち、主に SO₃ により硫酸塩化が起こり、その結果多孔質の触媒の細孔が塞がり、比表面積が激減することが判明した。

(2.5.) 耐 SOX 性を有する触媒の開発 - 酸化チタン系触媒の開発

実験室で活性及び選択性の良かったアルミナ系、酸化鉄系触媒が重油パイロット試験で、耐久性のないことが判明し、触媒開発は振り出しに戻った。数千種類の触媒を試作し、活性を測定し、良かったものを耐久性試験にかけた。シリカ、酸化スズ、ジルコニア、バナジウム、ニオブ酸化物、希土類酸化物、ゼオライト、



コーズライトなどを主成分とし、遷移金属酸化物 (Fe, Ni, Co, Cu, W, Mo, V など) を添加して、考えられる組合せをすべて試験した。その結果、酸化チタンあるいは酸化スズを主成分 (90wt% 以上) 含む触媒が 500ppm の SO₃ を含む実験室の模擬ガスで耐久性の良いことが判明した。コストを考慮して酸化チタンを担体に選んだ。酸化チタンに 5-10wt% の Fe₂O₃, CuO, MoO₃, WO₃, V₂O₅ を含有する触媒が活性、選択性、耐 SOX 性が良く、パイロット試験に供した。活性は図 1 に、パイロット試験は図 2 に示してある。酸化チタン系触媒の耐久性は素晴らしく、3000-10000 時間でも活性の劣化は全く観測されなかった。

1976-80 年にかけて電力会社の石炭及び重油火力発電所で実証プラント建設し、1-3 年運転した。その結果実用に耐えうるということが分った。

反応機構を調べた結果、脱硝反応には酸素が関与し次式で進行することが分った。



反応 (2)

(3) 特許戦略の成果 脱硝触媒の開発競争は、重電メーカー、化学会社、触媒メーカーが競ったが、結果的に一番に酸化チタン系触媒を発見し、基本特許を出願できた。基本特許 1 件、周辺特許約 100 件を

出願した。欧米諸国、ロシア、中国など 26 ヶ国に出願して、登録された。基本特許は 1973 年 12 月 12 日に出願され、1993 年まで全世界で独占権を發揮した。

(4) 現時点での技術的評価及び今後の展望： 脱硝プラントは、重電部門の主力製品に成長し、1981 年以降 100-300 億円/年の売上を続けている。累積の売上高は 4000 億円以上になった。また、欧米の有力重電メーカーに技術供与し、ライセンス料のみでも 120 億円以上の収入があった。

酸化チタン系触媒は脱硝触媒として、現在ではほぼ完成の域にあると思われる。今後 50-100 年は使用され続けるであろう。NOX のアンモニアによる選択還元は、ディーゼル排ガスの DENOX プロセスに応用されようとしている。アンモニア源には尿素が使用されるので、「尿素脱硝法」と呼ばれるが、原理は同じである。自動車への応用はさらに技術的困難があると思われるが、開発する価値がある。

(5) 商用化する技術と永久に製品化しない技術： 研究者あるいは研究室長として約 15 の研究テーマに携わって来た。その結果は 4 勝 11 敗である。1 勝のうちの一つは当然上記の「酸化チタン系排煙脱硝触媒」である。その経験から考えて、「**試作品が出来て 15 年以上商用化しない技術は、永久に製品化しない**」という経験則を得るに至った。多くの製品がその法則に当てはまる。原理的に商品化が無理な製品は、誰がやっても、何時やってもダメである。また、**環境問題を考えるときの基本原理は、「日本では、1 万円の付加価値を付けるのに、10ℓの石油を消費する」**でなければならないことについて考える。