

脱硫・脱硝等の環境保全技術

西嶋昭生、栗木安則、濱田秀昭（東京工業試験所、化学技術研究所）

要旨

東京工業試験所（～1979年）、化学技術研究所（1979～1993年）、物質工学工業技術研究所（1993～2001年）は内外に先駆けて産学官連携による脱硫・脱硝等の環境保全技術の開発を進め、我が国の技術レベルの向上および関連技術の社会実装に大きな貢献を果たしてきた。我が国で開発された脱硫・脱硝等の環境保全技術は、現在、海外（欧米さらにはアジア）で広く利用されている。

脱硫・脱硝等の環境保全技術は、開発当初、その多くが負の投資として産業界に受け入れられない傾向もあり、通商産業省等の国の支援体制も必ずしも万全とはいえなかった。このような状況の中で、工業技術院傘下の国立研究機関が、先を見据え、環境保全技術の研究開発、さらには社会実装を推進したことは内外からも高く評価されている。

また、求められる環境保全技術は、我が国のエネルギー需給やエネルギー政策と密接に関連し、時代とともに主たる対象が変わってきた（固定発生源→自動車等の移動発生源）。さらに、環境保全技術に関わる我が国の産業が急成長し、国の研究機関に求められる研究開発も、より先駆的、より基盤的な研究へと変化してきている。

環境保全技術の開発が進められた具体的な課題として、我が国の高度成長時代の硫黄酸化物（SO_x）低減に向けた重油脱硫技術、オイルショック後の都市の窒素酸化物（NO_x）低減技術、ついで、自動車排ガス浄化技術（軽油の深度脱硫とNO_x除去技術）、さらには、新エネルギー開発技術、地球温暖化防止関連技術（2000年以降の再生可能エネルギー）等があげられる。

これら一連の技術開発を通し、化学プロセスや触媒に関わるノウハウが研究者（技術者）や工業技術院傘下の研究開発組織に蓄積され、それぞれの時代の要請に応じた研究開発を効率よく推進することができた。

また、工業技術院傘下の研究機関が、産学官連携による研究開発を推進することにより、国内の研究者・技術者（大学・企業等）の人材育成にも大きく寄与してきた。さらに、環境調和型触媒等の国際協力（日EU共同研究他）を推進し、内外での環境保全技術の普及・導入に寄与することができた。

当該、脱硫・脱硝等の環境保全技術では、工業技術院傘下の東京工業試験所、化学技術研究所、および物質工学工業技術研究所が行った、重油脱硫技術（1960年代）、排煙脱硝技術（1970年代）、ディーゼル自動車排ガス浄化技術に関わる窒素酸化物低減技術（1980年代）、および軽油深度脱硫技術（1980年代以降）を紹介する。また、新エネルギー開発技術（1980年以降）や地球温暖化防止技術（2000年代以降）に関わる環境保全技術の先駆的な取り組みについて触れることとする。

	頁
1. 序論（脱硫・脱硝等環境保全技術の経緯）	3p～
2. 重油脱硫技術	4p～
2. 1 硫黄酸化物による大気汚染	
2. 2 硫黄酸化物低減技術	
2. 3 重油脱硫技術	
3. 排煙脱硝技術	10p～
3. 1 窒素酸化物による大気汚染	
3. 2 窒素酸化物除去技術	
3. 3 乾式選択接触還元技術	
4. ディーゼル自動車排ガス処理技術	12p～
4. 1 排ガス（NO _x ）処理技術	
4. 2 軽油深度脱硫技術	
5. 新エネルギー、地球温暖化防止関連技術	18p～
5. 1 新エネルギー関連技術	
5. 2 地球温暖化防止関連技術	
6. あとがき、謝辞	19p～
7. 参考文献等（特許、発表論文、総説）	19p～
8. 著者略歴	25p～

1. 序論（脱硫・脱硝等環境保全技術の経緯）

1960年代から1973年の第一次石油危機（オイルショック）まで、我が国は高度経済成長を続ける一方、大気汚染等の公害問題が各地で顕在化し、解決すべき喫緊の課題となった。このため、公害基本法（1967年）、大気汚染防止法（1968年）が成立し、硫酸化物（SO_x）に係る環境基準の設定と達成に向けた様々な対応策が進められた。大気中の硫酸化物の低減対策として、低硫黄原油の輸入、重油の脱硫、および排煙脱硫技術の開発等が進められた。東京工業試験所では重油脱硫技術の開発を国の要請に基づき、エンジニアリング会社、石油精製企業と連携して行った。

一方、オイルショック以降は、硫酸化物対策を中心とする産業公害型の大気汚染対策に加え、窒素酸化物等の都市・生活型の大気汚染が顕在化した。窒素酸化物の発生源は、工場・事業所の他、自動車等の移動発生源であり、固定発生源を対象とした排煙脱硝技術および自動車排ガス処理技術の開発が進められた。東京工業試験所では排煙脱硝技術の開発をエンジニアリング会社（三菱重工、IHI）、鉄鋼業界、触媒メーカー等と連携して推進した。

また、オイルショック以降はサンシャイン計画等（石炭液化技術等）の石油代替エネルギーの開発が進められ、輸送用燃料に求められる環境保全技術の技術開発（石炭液化油やコプロセッシングオイル等の改質）が化学技術研究所で並行して行われた。

1990年代に入ると、固定発生源に比べ大気汚染の改善があまり進まなかった自動車排ガス処理技術（特にディーゼル自動車）の開発が要請されるようになり、自動車排ガスのNO_x低減技術および軽油深度脱硫技術の開発が行われた。化学技術研究所はディーゼルエンジン・排ガス処理技術および軽油深度脱硫技術の研究開発を、企業・大学を含む産学官連携で推進した。

また、この時期、環境問題のグローバル化が進み、環境保全技術に関わる幅広い国際協力（日本の優れた環境保全技術の海外への展開）が求められるようになり、化学技術研究所は環境調和型触媒に関わるEU諸国との日EU共同研究を開始した。日EU環境調和型触媒の共同研究（EU委員会と通産省が調印）では、化学技術研究所は工業技術院傘下の他研究機関、国内の大学・企業等と連携し、EU諸国の大学・研究機関・企業と環境問題の改善に向けて精力的な研究開発を推進した。

さらに、1997年には我が国のリーダーシップの下、京都議定書（COP3）が締結され、地球温暖化防止に向けて持続可能な成長が強く求められるようになった。

2000年代以降は、環境省が設立され、ディーゼル自動車からの排ガス規制が強化され、地球温暖化ガス（CO₂）排出低減等の地球温暖化防止対策が進められた。

さらに、2010年代は持続可能な成長に向けて、化石燃料から再生可能エネルギーへの転換等、多くの検討がより積極的に行われるようになった。2015年12月にはパリ協定（COP21）が結ばれ、低炭素社会構築に向けた、再生可能エネルギーの導入等によるCO₂排出量の低減に向けて、より一層の努力が求められている。現在、欧米では化石燃料、特にCO₂排出量の

多い石炭の利活用は難しくなりつつあり、今後の経済成長を担う東アジアでも、バイオマス利活用等の再生可能エネルギーの社会実装が期待されている。

2. 重油脱硫技術（特許、1-6：発表論文、1-9：総説 1-11 を参照）

2. 1 硫黄酸化物による大気汚染

大気汚染となる硫黄酸化物（ SO_x ）には二酸化硫黄（亜硫酸ガス）（ SO_2 ）の他、三酸化硫黄（ SO_3 ）、一酸化硫黄（ SO ）等が含まれている。我が国の高度経済成長に伴い、石油・石炭等の燃焼により、大量の硫黄酸化物が放出され、四日市ぜんそく等の公害が発生し、早急に解決すべき大きな社会問題になった。これらの経緯を踏まえ、公害対策を施策として総合的に推進する環境庁が発足し（1971年）、硫黄酸化物の総量規制（1974年）も導入された。

2. 2 硫黄酸化物（ SO_x ）低減技術

大気中の硫黄酸化物濃度の低減に向けて、低硫黄燃料の導入、および硫黄酸化物低減技術の開発が進められた。硫黄酸化物低減技術としては重油脱硫技術と排煙脱硫技術の開発が行われ、東京工業試験所では石油精製企業と協働で重油脱硫技術の開発が進められた。

その後、重油脱硫技術の開発、排煙脱硫装置の開発、さらには軽油深度脱硫技術の開発により、我が国での硫黄酸化物による大気汚染は大幅に改善されている。一方、アジア諸国では対応が遅れており、中国で発生した硫黄酸化物が偏西風によって日本（九州北部等）に運ばれ、酸性雨等が懸念されている。

2. 3 重油脱硫技術

2. 3. 1 社会的背景

大気汚染が社会的問題となる中、汚染物質の筆頭が硫黄酸化物（ SO_2 ）で、ガソリン、灯油のイオウ含有率の規制が厳しく求められていた。それと並行して、価格的に優位性のある重油（常圧蒸留残油）は、燃料油として消費量が急速に伸びていくなかで、大量消費の現場においては、排煙脱硫設備で対処する方策がとられ、排煙脱硫のさらなる技術開発の展開も求められていた。その一方で、個別には少量の消費だが需要数の多い中小の工場や銭湯などでは消費総量が増大し、小型ボイラーなどで重油を使用する場合に、排煙脱硫の設備を設けることが難しく、燃料の重油そのもののイオウ分を低減する脱硫技術の開発が緊急な課題として取り組まれることになった。

昭和41年度（1966年）から発足した大型プロジェクト制度のなかでとりあげられた環境保全技術の開発として、大気汚染対策に関する上記2件の技術開発では、排煙脱硫が先行して進められた。次いで42年度から重油の直接脱硫がとりあげられ、47年度まで5年

間の研究開発がすすめられた。

これまでの重油の脱硫においては、減圧蒸留出油を脱硫処理し、脱硫していない減圧残油と混合して見かけ上燃料油としてのイオウ濃度を低減する間接脱硫法が行われていた。しかし、イオウの低濃度化には限界があり、低イオウ化を図るために、常圧蒸留残油を直接水素化脱硫処理する直接脱硫技術の開発の必要性が求められた。また、大型プロジェクトの直接脱硫技術の研究開発の目標値（当時）として、脱硫率は70パーセント以上、処理経費は¥1,000/kℓ と設定された。

重油の直接脱硫の大型プロジェクトへの参加が東京工業試験所（以下、東工試）に要請され、当時、東工試第6部の小寺嘉秀部長と加藤順、藤堂尚之、石川敏夫の三課長が諮って参加を決めた。ただし、その研究開発の内訳としては、以下の分担が仕分けられた。

先行している海外での技術の反応器方式からみて、重油の直接脱硫技術は、固定床方式と懸濁床方式の2型式が取り扱われていた。この大型プロジェクトとして、民間の石油10社と日本鉱業が組織した重油直接脱硫研究開発組合ならびに資源技術試験所は、固定床方式ワーキンググループに属し、日本石油と東工試が懸濁床方式ワーキンググループに属することになった。

また、開発試験に用いる重油の種類については、各石油会社のこれまでの経緯からアラビアンライト、アラビアンヘビー、クウェート等の重油を選択しているが、東工試の扱う重油は、我が国の海外開発原油であるカフジの残油を対象とした。

2. 3. 2 脱硫触媒の開発

重油の水素化脱硫反応は、アルミナ担体を主体とした固体粒子にモリブデン (Mo)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni) 等の活性金属を含漬（浸漬）法または混錬法により調製した触媒を、反応温度は300～400℃、反応圧力は50～200kg/cm²の水素圧力下で、触媒を介してイオウ化合物を水素化して硫化水素に変えて除去する反応である。

いずれの原油からも常圧蒸留残油の重油には、バナジウム、ニッケル等の触媒被毒性の金属成分が含まれていて触媒活性の低下を招く。またアスファルテンも多く含まれ、反応中に触媒上に炭素質の沈着物が付着し、条件によっては触媒粒子の凝塊化を起こして、触媒活性の低下や操作性への影響をもたらす。このため、高活性でなおかつ長寿命の触媒の開発が求められた。

また、反応型式によって触媒に求められる性状、機能も異なる。固定床での水素化脱硫触媒は、脱硫反応に対して高い活性と強い選択性をもち、長期間の使用に耐える対毒性を有することが求められる。また、触媒の製造に当たっては再現性が良く、大量の触媒を製造できる実用上の問題をあわせ考慮することであった。懸濁床方式の反応器に適した触媒の開発の目標としても、固定床触媒と同様の機能があれば良いとされるが、触媒を懸濁、流動をさせることなどから、固定床触媒とは異なる触媒の形状や物性を持たせることができる。

東工試の触媒開発の経緯として、脱硫触媒にも関係するアルミナ (Al_2O_3) 担体に活性物質としての酸化モリブデン (MoO_3) を担持させる製造法の研究において、表面酸性度測定法、熱分析、結晶構造解析などの測定法を確立し駆使して、最適担持方法を決定する手法が蓄積されていた。

また、脱硫触媒の開発・製造に関しては、反応器型式も含めアメリカが先行していたが、それらの触媒特許の有効期限が終了するタイミングがおとずれたことで製造法の制約が解かれ、これまで蓄積された製造法、解析法などの技術力が発揮されることになった。

これらの状況を背景に、重油直接脱硫用の触媒の開発としては、担持金属が硫化されて活性化され、硫化モリブデン多元担持触媒において、Co または Ni の活性、選択性に及ぼす影響および担体の役割について触媒物性面からの検討が行われていった。

脱硫活性の評価試験法としては、水素流通半回分式反応装置による初期脱硫率の測定によって比較した。また、重油の成分分析などから、原油に含まれるイオウ分の 80% 以上が重油に濃縮され、かつその大部分が分子量の大きなアスファルテン分に含まれることが分かってきた。したがって、重油の水素化脱硫において、高活性触媒に要求される条件は、アスファルテン中のイオウ分を水素化除去しうる性能を有することである。この条件を満たす触媒としては、細孔分布、細孔容積などの物理的性状が重要な因子と考えられた。これらの知見をもとに、触媒製造の詳細の仕様で行うようになったこと、またプロセス実験データの蓄積と解析での成果から、主としてアルミナ担体にモリブデン-コバルト系の触媒の研究を進め、実用に耐える高性能の脱硫触媒の製造への成功をもたらした。

2. 3. 3 水素化脱硫装置としての反応器型式

触媒活性は試験炉の形式によって異なり、普遍的な活性表示法を定めることも工業炉設計の基礎資料として重要である。東工試では、気-固系流動床方式、懸濁床反応方式と固定床式反応器型式の特性の研究を行ってきた。

そのような経緯の中で、当所の大型プロジェクトは、これまでの研究成果をもとに新たなグループを組織し、気-液-固系流動床方式による水素化脱硫について検討し、新しいプロセスの開発を目的とする研究を開始した。ここで、海外を含めた当時の重油の直接脱硫反応器型式の分類を整理して説明する。

繰り返しになるが、残油の水素化脱硫反応は、固体触媒を用いる気-液接触反応である。通常の直立円筒形の反応器の中に、気-液-固の 3 相を形成する脱硫反応として、実用化の可能性がある反応器の形式として、図 1 にその概要図をまとめて示す。当時として、一部には実用化が果たされたものもある。

(a) は最も多く実績のある固定床式で、灌液型反応器ともよばれ、反応器中に充填した固体触媒固定床の上部から反応液と反応ガスが供給され、気-液が並流して触媒層を下降しながら反応する。液およびガスの流れは下向流で、ともにピストン流に近いものと考えられるが、上部での反応液の分散が悪いと偏流を起こす恐れがある。反応熱が大きい場合

は、冷却用のガスと液体を導入し温度分布を改善する。重要なことは触媒の寿命を見通して、操作を停止して触媒交換をすることになる。UOP・RCD-Isomax 法、Chevron RDS-Isomax 法などがある。

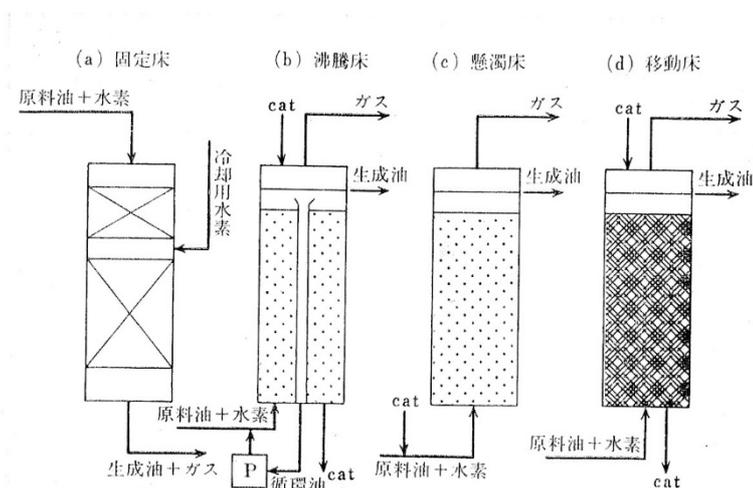


図1 重油の水素化脱硫用反応器の形式

(b) の流動床の一種の沸騰床式は、反応液の上昇によって触媒粒子を流動化させながら、反応ガスを下部より吹き込んで、気-液接触反応をおこなわせる形式である。触媒粒子は大き目で(概ね針状で直径0.8 mm 以上)、流動化している触媒粒子群の上部の境界面が反応液中で明瞭に維持できるように反応条件が設定され、触媒粒子は生成油とともに反応器外に飛び出さないようにも設定される。また、通常の触媒粒子層の高さは、静止状態の高さの10~50%増しで操作され、Ebullated bed (沸騰床)といわれ、触媒は押出成型触媒を用いるので、H-oil 法 E 型とも称していた。原料の重油の供給速度では、触媒は流動化しないので、反応液をポンプで循環することによって、最低流動化速度以上に反応層内の液体の上昇線速度を上げてやる必要がある。この方法では、運転を停止することなく操業中に触媒粒子の供給、排出ができる利点がある。

(c) の懸濁床方式も流動床式で、触媒粒子として、50~100、100~200 および 140~325 US メッシュのものを使用し、H-oil 法 F 型と称している方法である。触媒は微粒子を用いるので反応液循環の必要がない。触媒は原料油とともに連続的に供給され、生成油に同伴して、廃触媒として拔出される。よって触媒は十分に分級され、粒度のそろった触媒を用いないと、小粒のものが早く抜け出してしまふ欠点がある。また、E 型、F 型両者とも、反応液相に対して完全混合に近いものと考えられる。(b) (c) とともに、触媒の供給と抜き出しはできるが、劣化触媒と新触媒の区分けは難しい。

以上の3つの反応器の他に追加として、(d) の移動床型反応器がある。

これは、後述するように、東工試の脱硫反応で、10のオートクレーブ型の実験を皮切りに、中型の内径100mm、高さ2mの縦型の反応塔を主体とする流動床式反応装置を用いた

実験から得られた成果を踏まえて、反応塔内の触媒を気液の上昇速度（液空間速度 LHSV）のコントロールによって、静止状態から移動状態へと双方への変動が可能であることを新規の反応プロセスとして提案した方式である。

つまり、(d) は反応塔内に触媒粒子を充填し、反応液およびガスを反応塔下部より導入し、静止触媒粒子中を上昇することによって反応が進行する。これは、(b) において反応液上昇の線速度を、触媒粒子が流動化し始める液の線速度以下に抑えた状態に相当する。つまり、触媒粒子は静止状態が維持され、反応液およびガスの流れが上向であっても、ピストン流に近いものを実現させられる。また、反応中、新触媒を上部より供給し、下部より劣化した触媒粒子を抽出することができ、移動床型の反応となり、下部から供給される液ガスは、劣化しながら下層へ移動してきた触媒と最初に接触をするので、反応層内全体の触媒の活性レベルを一定に維持することができることを見込まれた。

以上の4種の反応器においては、反応液が完全混合型とピストン流の反応に分けられ、反応速度や反応液循環比を用いて反応率の比較シミュレーションを行った結果、(a) と (c) のピストン流の方が反応効率において優れていることがわかった。

東工試で実施した反応器方式＝プロセスの新開発の展開がどうであったかを示す。

はじめに、内容積 1ℓ のオートクレーブを完全混合型流通反応器として装備し、触媒 G-35B (既存の間接脱硫触媒) を適度に破碎し、触媒脱硫反応速度がイオウ濃度に関し 2 次、 $50\sim 200\text{ g/cm}^2$ の水素圧力下ではその水素圧力に関しては 1 次に比例すること、および一定重量の触媒の反応速度は粒径 $3\sim 1\text{ mm}$ では外部表面積に比例するが 1 mm 以下では粒径の影響がなくなる。異なった圧力においてもこの傾向は同じであることを確かめた。これと並行した、内径 100mm、高さ 2,000mm の縦型の反応塔を主体とする小規模の流動床式反応装置を用いて、カフジ残油の水素化脱硫実験を行った。

400°C 、 200 kg/cm^2 、WHSV (触媒重量当たりの原料供給量の重量比) ≈ 1.0 、G-35B の破碎粒子 (8~10 mesh) を用い、200 時間の連続実験において脱硫率 $68.2\sim 56.6\%$ が得られた流動床反応に関する基礎資料を得た。引き続いて、触媒の流動化を行わない静止床における脱硫反応の工業的可能性についての検討を開始した。

東工試で開発した触媒 (Mo-Co/Al₂O₃ 触媒、粒状 $1.2\sim 1.8\text{ mm}\Phi$ 、浸漬法により製造) を用い、静止床方式による連続 310 時間の反応実験を行い、 390°C 、WHSV ≈ 1 において脱硫率 81.6% を得た。連続運転の反応後においても、触媒の抽出しを妨げるような、触媒粒子相互の固化、凝集の現象は全く認められなかった。新規に考案した触媒抜き出し方法にしたがって容易に反応塔外に取り出すことができた。

2. 3. 4 2.2 kl/日の中規模試験

以上の知見に基づいて、内径 200 mm、高さ 4,000mm、肉厚 45mm のステンレス製の反応筒を主体とする、重油の処理量 2.2 kl/day の中規模試験装置を建設し、粒径 $1.4\sim 1.7\text{ mm}$ の Al₂O₃ に Mo と Co を担持した触媒 88ℓ を充填して実験を行い、次のことを確かめた。な

お当該装置のフローを図2に示す。

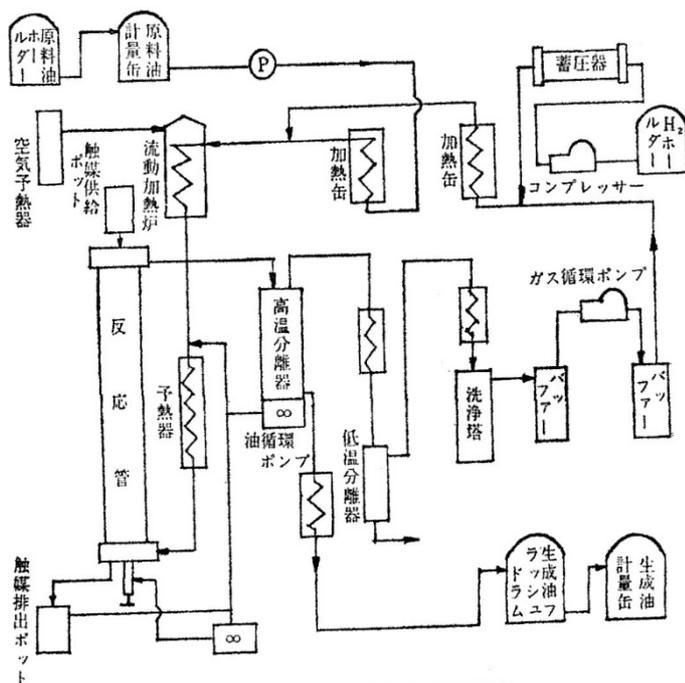


図 11 200 mmφ 中規模試験装置系統図

①反応温度 370～400℃、反応圧力 100～200kg/cm²、LHSV0.62～6.47hr⁻¹ の範囲で実験を行い、73～88%の脱硫率を得た。②321 時間の連続運転試験の間、触媒層が流動化しない状態で操業しても触媒層が炭素析出等により固まることはない。③同じ反応条件で油循環比を小さくすると脱硫率は明らかに向上し、油循環比の小さい操業は脱硫率に比して有利である。④脱硫率は反応圧力に比例して変化する。⑤脱硫率 70～90%の範囲で反応圧力が低いほど。水素消費量は小さい。⑥触媒が流動化しない状態では、当然ながら大きな温度勾配を生じる。以上の結果から、重油の直接脱硫技術として「東工試 MDS プロセス」の有効性を確認できた。

また、この予算の関係上、懸濁床ワーキンググループの中規模の処理能力の装置は、東工試第 6 部内に 1 基だけ設置することになり、この装置に、懸濁床方式グループの日本石油が開発したエントレインメント型懸濁床方式の反応管を取り付け、実験を実施し所期の成果を上げた。この反応器は、管内の内側に円筒を設け、その円筒の内側の上昇流により触媒が上昇して上部の拡散部分で触媒は上昇速度を失い円筒の外側の空隙部を下降する。このようにして液体、触媒ともに内筒の内側を上昇し、外側を下降する沸騰床型の変形ともいえる型式である。

さらに次の展開として、次期の 500BPD(79.5 kl/日) 試験プラントについて議論がされ、運転は日本石油が担当し、同社の製油所の敷地内に建設することになり、日本石油提案の

方式を採用する結論となった。本テストプラントは所期の成果を得て、昭和 47 年に終了した。その後、日本石油は実装置の建設を計画したが、折しも石油危機（第 1 次）に遭遇したため、工業化計画を取り止めた。

東工試 MDS プロセスについては、千代田化工建設(株)が強い関心を持ち、自社工場内に実装置とほぼ同じ大きさの移動床反応装置の透明プラスチック製のモックアップ模型をつくり。触媒の動き、気・液・触媒粒子の分散、接触の状況および触媒の供給抜き出し操作の検討を行った。昭和 49 年 3 月に同社は、「移動床方式による重油の水素化処理」に関する新技術の開発の実施について新技術開発事業団と新技術開発委託実施契約を結び、開発費の貸し付けを受けることとなり、昭和 50 年 7 月に工業技術院長の承認を受け、工業化試験を実施することとなった。しかし、石油危機およびそれに続く経済情勢の悪化等により、当初予定していた実施企業の協力が難しくなり、昭和 51 年 3 月千代田化工建設(株)は新技術開発事業団に対し、開発の中止を申し出た。その後この技術に関しての国内での動きはなかった。

「東工試 MDS プロセス」に関する特許は、昭和 43 年から出願し始め、昭和 54 年までに成立した 6 件の特許が切れた時点で、米国シェブロン社が重油の直接脱硫装置の脱メタル用の前処理装置にこの移動床方式を用いることに成功したと新聞で報道された。

3. 排煙脱硝技術（特許、7-8：発表論文、10-16を参照）

3. 1 経緯

オイルショック（第 1 次・1973 年、第 2 次・1979 年）以降、我が国の経済性成長は安定成長（年 5%程度）に移行し、省資源・省エネルギー技術の開発が進み、多くの技術革新が行われ、環境負荷低減がなされた。

一方、硫黄酸化物（SO_x）対策を中心とする大気汚染対策の進展とは裏腹に、工場・事業所、自動車等から排出される窒素酸化物（NO_x）等の都市・生活型の環境汚染が深刻になり、二酸化窒素（NO₂）大気環境基準の改正（1978 年）、窒素酸化物総量規制（1981 年）など一連の施策が講じられた。

3. 2 窒素酸化物（NO_x）による大気汚染

大気汚染となる窒素酸化物（NO_x）には、二酸化窒素（NO₂）のほか、一酸化窒素（NO）、亜酸化窒素（N₂O）などが含まれる。窒素酸化物（NO_x）は、燃料等の燃焼に伴い、空気中や燃料中の窒素が酸素と結合して発生する（燃料中に窒素酸化物が存在しない場合も発生することに留意）。窒素酸化物は、工場や火力発電所等で発生し、自動車や一般家庭の燃焼施設からも発生する。窒素酸化物はそれ自体が有害であるほか、光化学オキシダントの原因物質として知られている。また、その健康影響には、硫黄酸化物（SO_x）との相乗的な効果があることが知られている。

燃焼施設から生じる窒素酸化物は一酸化窒素が多いが、これが大気中に排出されると、酸素やオゾンなどと反応して二酸化窒素となる。そのため、環境基準は二酸化窒素に対して設定されている。また、亜酸化窒素 (N₂O) は二酸化炭素 (CO₂) の 300 倍の温室効果があり、オゾン層破壊物質としても知られている。

3. 3 窒素酸化物低減技術 (排煙脱硝技術)

窒素酸化物の排出源は、固定発生源 (工場他) と移動発生源 (自動車) に大別され、自動車が約半分で、工場・事業所は 1/3 となっている。また、窒素酸化物の総量規制が、1981 年に東京、大阪、神奈川で導入され、火力発電所等の大型燃焼施設を対象とした窒素酸化物排出低減の技術開発が精力的に進められた。

窒素酸化物の大半は燃焼中に空気中の窒素と酸素が反応して生成されるため、まず、最初に窒素酸化物生成の少ない低 NO_x バーナーの開発が進められた。ついで、排煙脱硝技術の開発が進められ、東京工業試験所は国の要請に基づき、産学官連携の組織を構築し、排煙脱硝技術 (乾式選択接触還元法) の開発を産業界 (エンジニアリング会社、製鉄会社) と連携して社会実装に向けた技術開発を推進した。

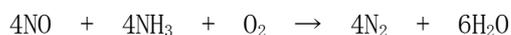
我が国では排煙脱硝技術の開発により、固定発生源からの窒素酸化物の排出は大幅に低減している。また、欧米でも我が国で開発された技術が用いられ大気環境は改善しているものの、今後の経済成長を担う東アジア等では排煙脱硝技術の導入が遅れており、多くの問題が残されている。

3. 4 乾式選択接触還元法 (SCR : Selective Catalytic Reduction) の開発

3. 4. 1 排煙脱硝触媒の開発

通常、固定発生源からの排ガスには数百 ppm オーダーの NO_x (大半が NO) の他に数%の残存酸素が含まれている。このため、脱硝プロセスで NO_x の還元のために添加された還元剤は NO_x と残存酸素の両方と反応してしまう問題がある。乾式選択接触還元法では、触媒を用いることにより、還元剤と NO_x の反応を残存酸素との反応より優先的に起こす方法の技術開発が行われた。

東京工業試験所では、乾式接触還元法に適した還元剤および触媒の技術開発が進められ、還元剤としてアンモニア、触媒として二酸化チタンに酸化バナジウムを担持した (V₂O₅/TiO₂) 触媒が開発され、エンジニアリング会社 (三菱重工、IHI 他)、触媒メーカー (触媒化成他)、鉄鋼会社 (神戸製鋼他) と協働して火力発電所や大型施設 (鉄鋼の焼結炉他) で実証試験が試みられた。また、大学・研究機関とも連携し、大学では反応機構等のより詳細な研究が進められた。アンモニアを用いる当該プロセスの基本反応は以下のとおりであり、酸素存在下で窒素酸化物 (NO と NO₂) の還元 (無害な窒素と水に転換) が選択的に促進される特徴を有している (反応温度は 160-600°C)。





さらに、東京工業試験所では、排煙脱硫装置には湿式のシステムが導入されていることを踏まえ、熱効率の高い乾式による同時脱硫・脱硝システムの検討（活性炭等の活用）が行われた。

3. 4. 2 東京工業試験所が果たした役割

東京工業試験所は排煙脱硝技術に関わる研究開発を先駆的に進めており、共同研究開発に参画した企業や大学に多くの有用な知見を提供することができた。また、関連する役所（通産省、環境庁他）と連携し、産学官の共同研究開発を成功裏に推進し、実用性の高い触媒を開発することができた。これらの成果は、エンジニアリング会社および触媒メーカーに引き継がれ、社会実装にむけたさらなる多くの検討が進められた。

産学官連携で開発された、二酸化チタンに酸化バナジウムを担持した ($\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$) 触媒は現在でも用いられているが、その後、目詰まりを防ぐハニカム触媒の導入、触媒中にタングステンを追加して SO_2 から SO_3 への転換抑制、添加するアンモニアの均一分散、未反応のアンモニア低減、さらには効率的な熱回収など、環境面、経済面からの多くの改良が行われ今日に至っている。開発された排煙脱硝技術は、日本の優れた環境保全技術として、国内はもとより海外で幅広く用いられている。

4. ディーゼル自動車排ガス処理技術

4. 1 経緯

1980年代までに固定発生源からの大気汚染対策 ($\text{SO}_x \cdot \text{NO}_x$ 低減) は大幅に改善したものの、移動発生源からの大気汚染対策は大きな改善が見られず、交通量の増加に伴う自動車排ガスの問題が深刻な社会問題になった。このため、環境庁や大都市を中心とした地方自治体（東京、大阪、神奈川他）が喫緊の対策を迫られる状況になった。

自動車排ガス浄化については1970年代から排出ガス規制が次々と強化され、ガソリン自動車排ガス浄化については3元触媒（窒素酸化物・炭化水素・一酸化炭素の同時除去）の開発により、排ガス浄化が可能となった。

一方、ディーゼル自動車排ガス { NO_x 、PM（すす等の粒子状物質）} の浄化には、3元触媒を用いることができず、エンジン本体の対策による排ガス特性の改善がまず検討された。しかしながら、ディーゼルエンジンの高効率を維持したまま、より効果的な排ガス対策を施すためには、脱硝触媒の使用が必要不可欠な状況となった

このため、排気再循環（EGR）、NO_x吸蔵触媒・SCR法等の排ガス（NO_x）処理技術、および深度脱硫技術（排ガス処理装置を十分に機能させる為には軽油中の硫黄分の低減が不可欠）の検討が精力的に進められた。

これまでに多くの技術開発が成功裏に行われてきており、自動車排ガスの環境保全対策は飛躍的に進んでいるものの、より良い大気環境の創生に向けてさらなる課題も残されている。

4. 2 排ガス（NO_x）処理技術（特許、14-37：発表論文、23-35：総説 17-31 を参照）

4. 2. 1 ディーゼル車排ガス NO_x による汚染問題

自動車エンジンから排出される大気汚染物質を低減するためには下記の三つの対策がある。

- ①燃料のクリーン化による汚染物質発生の原因物質の低減
- ②エンジン燃焼改善による汚染物質の生成抑制
- ③排出された汚染物質の除去・無害化

窒素酸化物（NO_x）は、燃料中の窒素化合物が燃焼（Fuel NO_x）、あるいはエンジン中に送り込む空気中の窒素と酸素が燃焼の高温下で化合（Thermal NO_x）して発生する。①の方法である燃料中の窒素化合物の除去によって Fuel NO_x は減らせるが、NO_x 発生の主要原因となっている Thermal NO_x を減らすことはできない。Thermal NO_x を減らすためには②のエンジン燃焼改善が望まれるが、一般的に NO_x 発生量とエンジン熱効率との間には、NO_x 発生を抑えると熱効率が下がり熱効率を改善すると NO_x 発生が増えるというトレードオフ問題があり、単純に NO_x を低減することは難しい。

③の燃焼排ガス NO_x を除去・無害化する方法は広く用いられており、一般的に触媒が使用される。既述のように、大型ボイラーなどの燃焼施設から排出される NO_x には排煙脱硝触媒技術が適用されている。また、ガソリン自動車に対しては、三元触媒が 1970 年代に開発された。三元触媒法は、貴金属触媒を用い NO_x を排ガス中に同時に存在する炭化水素（HC）と一酸化炭素（CO）を還元剤として還元し、三成分を同時に無害化する方法である。本法は、排ガス中に酸素センサーを設置しその信号をフィードバックしてエンジン運転を理論空燃比に制御することによって始めて実現したものである。三元触媒はその後も改良が進み、今日においてもガソリン車排ガスの浄化に大きく貢献している。

一方、ディーゼル自動車から排出される NO_x には、これまで有効な触媒技術が開発されてこなかった。その理由は、ディーゼルエンジンは空気過剰条件で運転されるリーンバーンエンジンのため、排ガス中に高濃度の酸素が残存し、三元触媒では HC や CO が酸素と優先的に反応しまうため NO_x を低減することができないからである。アンモニアを還元剤とする排煙脱硝技術は酸素存在下で NO_x を還元除去でき原理的にはディーゼル排ガスに適用可能であるが、アンモニアは毒性ガスのため自動車に搭載することは困難である。このような状況下、1980 年代に入って、ディーゼル排ガスが原因となる大都市での NO_x 汚染

が深刻化し、その解決が大きな課題となっていた。

4. 2. 2 NO 直接分解触媒の研究開発

化学技術研究所では、上記の状況を受け、ディーゼル NO_x 除去触媒技術の研究開発を 1980 年代後半に開始した。研究資金としては、国立研究所対象である環境庁の公害特別研究を獲得したほか、通産省資源エネルギー庁石油部精製課の支援を受けた。具体的には、石油産業活性化センター (PEC) を通じてコスモ石油、堺化学工業との共同研究を始めた。特に、コスモ石油からは研究員が受け入れ研究員として派遣され、この形のコスモ石油との共同研究はその後 10 年ほど続くきっかけとなった。PEC の研究の目的は主としてコージェネレーション用の定置式ディーゼル機関から排出される NO_x の低減である。

ディーゼル NO_x 低減のための研究で当初取り上げたのは、NO 直接分解触媒であった。NO 直接分解は、還元剤なしに NO を触媒上で窒素と酸素に分解する方法であり、原理的によどのような NO_x 発生源にも適用できる理想的な NO_x 除去法である。本反応には、古くから貴金属や遷移金属酸化物が触媒活性を示すことが知られていたが、実用に耐える高活性触媒は開発されていなかった。しかし、1980 年代に国内においてディーゼル NO_x を対象とした触媒技術として再び研究が活性化してきた。当時、新規に見出された触媒として、ペロブスカイト型複合酸化物や銅イオン交換ゼオライト (特に Cu-ZSM-5) が挙げられる。特に後者は、岩本 (当時宮崎大) らが報告したもので、従来の NO 分解触媒にない高い活性を示し大いに注目された。化学技術研究所では、専ら金属酸化物系 NO 分解触媒に焦点を当てて研究開発を行った。触媒スクリーニングの結果、単独酸化物では酸化コバルトが最も高活性を示すことを確認し、触媒調製法や添加物による触媒活性向上を幅広く検討し、銀の添加が NO 分解活性を大きく向上させることを見出した。

ただ、それまでの研究においては、実排ガス条件とは遠い反応条件 (NO 濃度数%) で NO 分解活性を測定していたので、ディーゼル排ガスの低濃度 NO の分解活性を確認する必要があった。そこで、実排ガスを模擬して NO 濃度を 1000ppm とし、共存酸素濃度を変化させ代表的な NO 分解触媒の活性を調べた。その結果、NO 分解が共存酸素によって大きく阻害されること、ディーゼル排ガスの酸素 10% 雰囲気では Cu-ZSM-5 を含むすべての触媒で NO 分解率は 10% 以下に届かず、NO 分解触媒の実用性能は依然として不足していることが明らかとなった。

4. 2. 3 炭化水素による NO 選択還元触媒の発見と研究開発

それまで、酸素存在下で NO を還元除去できるのは排煙脱硝で採用されているアンモニアを還元剤とした場合のみであるとされてきた。しかし、1990 年に、炭化水素を還元剤としても NO の選択的還元が可能であることが初めて報告され、一躍ディーゼル排ガス対応の新規触媒反応として注目されることとなった。ディーゼル燃料そのものが炭化水素であるとともに、排ガス中に炭化水素が含まれるので、アンモニアよりもはるかに実用的な還

元剤であるからである。本反応は HC-SCR と略称される。

HC-SCR が報告されたのは 1990 年 1 月開催の小討論会「窒素酸化物低減のための触媒技術」であった。岩本らは、直接分解触媒として知られていた Cu-ZSM-5 を用い、酸素共存下でプロピレンを還元剤として NO が還元されることを発表した。本反応は、特許としてフォルクスワーゲンやトヨタから出願されていたが、その内容は明らかでなく、学術的に確認されたのは、本発表が初めてといえる。しかし、HC-SCR 自体が新反応であるため、Cu-ZSM-5 という特殊な触媒を用いてのみ起こるとというのが、当時の認識であった。

化学技術研究所では、HC-SCR 触媒を新たな目標として研究を開始した。まず、多くのイオン交換ゼオライトの HC-SCR 触媒活性をスクリーニングした結果、多種多様のゼオライトが活性を示すことを発見し、HC-SCR は Cu-ZSM-5 に特異的な反応ではないことが明らかとなった。特に、H-ZSM-5 が高い触媒活性を示したことから Cu のような遷移金属の存在が HC-SCR に必須ではなく、更なる研究の展開が期待された。そこで次に、ゼオライト以外の多くの物質の触媒活性を調べたところ、ごく一般的な物質である活性アルミナが極めて高い HC-SCR 活性を有することを見出した。この結果を受け、化学技術研究所（その後物質工学工業技術研究所）は、コスモ石油との共同研究体制で多くの物質をスクリーニングし、多数の特許出願を行った。これらには多くのゼオライト類似構造体（メタシリケート、SAPO 等）や固体酸塩基性酸化物（無担持、及び遷移金属）などが含まれる。

HC-SCR には、NO 選択還元が進む特定の温度範囲が存在すること、共存酸素が還元反応を促進することなどの特徴があることを見出した。また、還元剤として、種々の炭化水素のほかにアルコール等の含酸素有機化合物も有効であることがわかった。NO 還元が起こる温度は還元剤の種類と触媒の種類に依存する。触媒反応機構としても、NO が酸化されて生成する NO₂ や炭化水素の部分酸化体が重要な反応中間体になっていることを報告した。

HC-SCR に活性を示す触媒は、ゼオライト、酸化物、貴金属に大別される。ゼオライト触媒は活性に優れており、ゼオライト種のなかでは、ハイシリカゼオライトの ZSM-5、モルデナイト等が高い性能を示す。ゼオライト触媒の活性と作動温度領域は交換イオン種により変化し、例えば、コバルト、銅のような酸化活性の高い金属をイオン交換したものが低温で活性を示す。H 型ゼオライトはより高温で活性で、選択性（還元剤の NO 還元効率）が極めて高い特徴がある。

化学技術研究所／物質工学工業技術研究所で主に検討した酸化物系触媒は、ゼオライトには活性が及ばないが、安価で耐久性や選択性が優れている。単独酸化物では、種々の固体酸塩基性酸化物が活性を示し、特にアルミナは活性や耐久性に優れていた。また、アルミナにコバルト、銅、スズ、インジウム、銀のような金属を担持すると活性が向上する。

白金などの貴金属は三元触媒の成分であり、酸素雰囲気下の NO 選択還元には不活性であるとされてきたが、低温領域では選択還元活性を示すことが確認された。種々の貴金属の中では特に白金の活性が優れている。白金触媒の特徴としては、不飽和炭化水素が有効な還元剤となること、低温での活性が高いことが挙げられるが、温室効果ガスの亜酸化窒

素の副生が多く、活性温度領域が狭い難点がある。

HC-SCR の実用化については、民間企業（コスモ石油、堺化学、ヤンマーディーゼル）との共同研究で定置式ディーゼルエンジンへの適用を検討した。純アルミナがメタノール還元剤で高い性能を示すため、本研究グループではメタノール還元剤とアルミナ触媒を用いたシステムを開発した。最終的に、300kW 級の定置ディーゼルエンジンを用いて触媒の実証試験を行い、高い NO_x 除去効率を確認した。本システムは SO_x を含む排ガスに対しても数千時間以上の高い耐久性を有することが明らかになった。

なお、2000 年代に入って産業技術総合研究所が設立された以降、HC-SCR からの展開として、水素や一酸化炭素を還元剤とする新たな NO 選択還元触媒反応 (H₂-SCR、CO-SCR) を見出した。この両反応に対しては、担持 Ir、Rh 触媒が高活性を示し、また、共存 SO₂ が NO 還元を促進するなど実用的に興味深い特徴を有する。本触媒系については、種々の添加物などの触媒改良を実施して最終的に実ディーゼルエンジン排ガスにも有効に働くことを確認している。

補足として、上述の NO_x 処理触媒技術の進展は、多くの国際共同研究に発展した。化学技術研究所、資源環境技術総合研究所、大阪工業技術研究所が中心となって、3 回（1991, 1995, 1998）の JECAT（Japan-EU Joint Workshop on the Frontiers of Catalytic Science and Technology）を開催したほか、NEDO 国際共同研究「環境調和型燃焼」も行われ、EU-Japan Workshop を日欧交互に複数回開催し両者の研究の発展に貢献した。この動きはその後の環境調和型触媒に関する日仏間の共同研究にも発展した。

4. 3 軽油深度脱硫技術（特許、9-13：発表論文、17-22：総説 11-16 を参照）

4. 3. 1 深度脱硫の必要性

DeNO_x 触媒にとって最大の弊害が燃料中の高い硫黄分濃度であり、軽油中の硫黄濃度（約 1%）では、DeNO_x 触媒の採用は不可能になる。これは、触媒を用いる排ガス処理システムでは触媒が硫黄による被毒を受けやすく、結果として触媒活性を失ってしまうためである。このため、ディーゼル自動車排ガス処理技術の一環として、軽油の水素化深度脱硫を行い、硫黄分を 0.05%（500ppm）まで低減することが求められることになった。

4. 3. 2 深度脱硫触媒の開発

軽油深度脱硫技術では、主として脱硫触媒の開発、および反応プロセスの開発が進められた。深度脱硫触媒はアルミナを中心とする無機多孔質担体（チタニア、ゼオライト等も）に活性成分としてモリブデン (Mo) あるいはタングステン (W) を分散担持したものを基本として、脱硫性能の向上のためにコバルト (Co)、ニッケル (Ni) のような活性成分を分散担持したものが開発された。

基本的には上述した重油脱硫触媒の開発と同系統の触媒となるが、重油脱硫触媒の開発で得られた成果をもとに、出発原料（軽油）と反応プロセスに最適な触媒の開発が精力的

に進められた。主な開発要素は、新しい活性金属の探索、活性金属の高分散化・予備硫化技術、担体の表面積・細孔径・細孔容積などの最適制御が挙げられる。また、脱硫反応機構・活性点などの研究成果をもとに担持（調製）方法の改善により活性点そのものの質的向上が図られ、触媒性能が飛躍的に向上し、かつ長期寿命を有する脱硫触媒の開発が成功裏に行われた。深度脱硫触媒には、軽油留分中のベンゾチオフェン（BT）類、特に脱硫反応性が低いメチル基を有する4,6-ジメチルジベンゾチオフェン（4,6-DMDBT）等の脱硫活性が高いことが求められている。

深度脱硫反応では反応条件（～80 atm, ～400℃）がさらに苛酷になるが、350℃以上の温度では色相が悪化するため2段階脱硫方式（2段目の反応は比較的低温）等も検討された。

4. 3. 3 化学技術研究所が果たした役割

化学技術研究所は、重油の直接脱硫技術、新エネルギー開発等における水素化精製技術等で蓄積された技術・ノウハウをもとに、時代の動向をとらえ軽油深度脱硫の研究開発、さらには軽油の超深度脱硫技術（硫黄分～10ppm）の研究開発を先駆的に推進した。

軽油深度脱硫技術の推進にあたっては、国（通産省、環境庁他）や関連組織（石油活性化センター）、地方自治体（東京都他）さらには関連企業（石油精製、自動車、触媒メーカー）と連携を密にし、大学・学会等にも研究開発への参画を要請し、オールジャパン体制による技術開発を試みた。

具体的には、石油精製企業等の軽油深度脱硫の技術開発と並行して石油活性化センターに石油深度脱硫と排ガス（NO_x）処理の委員会が設けられ、産学官連携で研究開発が進められた（石油学会、触媒学会でも）。また、化学技術研究所は脱硫触媒（Co-Mo-S 相あるいは Ni-Mo-S 相）の構造解析に新しい解析技術（放射光利用における EXAFS 等）を導入し、これらの新しい知見は、大学を中心とした推進された反応解析とともに、触媒メーカー等による実用触媒の開発に大きく貢献した。

4. 3. 4 国際共同研究の展開

また、軽油の深度脱硫技術、その後に予想される軽油の超深度脱硫技術は EU 諸国の関心が極めて高く、環境保全触媒に関わる EU 側からの要望もあり、日 EU の国際共同研究（日本側は通産省、EU 側は EU 委員会 DG12）に発展した。日 EU の国際共同研究では脱硫触媒、脱硝触媒の研究が主たる対象となり、毎年、会議（JECAT）が開かれた。会議には日 EU の研究機関、大学、企業等が参加し、化学技術研究所は公害資源研究所、大阪工業試験所を協力し、日本側の事務局を担った。これらの国際協力はその後、日仏等の環境保全触媒の国際協力等に引き継がれた。

4. 3. 5 超深度脱硫

2000年代に入ると、自動車排ガス（特にディーゼル自動車）の NO_x やすすなど粒子状物

質のさらなる低減に向けて、より一層の燃料クリーン化（硫黄分 10ppm 以下の超深度脱硫）が求められるようになった。事実、日米欧の自動車工業会が世界共通の適性品質燃料の推奨規格として 2002 年に提唱した WWFC（世界燃料憲章）第 3 版では、高レベルの排ガス対策と低燃費の実現のための軽油燃料規格区分の基準として硫黄分濃度 5～10ppm に抑えることが推奨されている。我が国でも 2004 年に揮発油等の品質の確保等に関する法律の省令改正が行われ、軽油の硫黄含有量は 50ppm 以下とする規制が導入された。

産業技術総合研究所では、深度脱硫触媒の研究開発成果（脱硫触媒の活性サイトの構造等の基盤技術と新規調製技術）をもとに、脱硫触媒のより一層の高性能化を図り、高性能脱硫触媒の製品化が触媒メーカーと共同で進められている（発表論文 36 参照）。

5. 新エネルギー、地球温暖化防止関連技術（特許：発表論文、36, 37：総説 16 を参照）

5. 1 新エネルギー関連技術（石炭液化油、オイルサンド他）

2 度のオイルショック以降、我が国では新エネルギー技術開発（サンシャイン計画、ニュー・サンシャイン計画）が国の事業として進められた。化学技術研究所は、脱硫技術開発等で培った燃料製造技術（プロセスおよび触媒）のノウハウをもとに、石油代替エネルギーの技術開発に参画した（石炭液化および液化油の改質による輸送用燃料製造）。また、コプロセッシング・オイル（オイルサンドと石炭）の輸送用燃料化等の検討を併せて行った。

5. 2 地球温暖化防止関連技術（再生可能エネルギーの導入）

地球温暖化防止対策の国際的な枠組みとして、気候変動枠組条約（UNFCCC）の締約国会議（COP）があり、1997 年に京都議定書（COP3）が制定され、二酸化炭素（CO₂）等の温室効果ガス（GHG）の排出低減が求められている。さらに 2000 年以降は、内外で地球温暖化防止対策の必要性がますます強く認識されるようになり、持続可能な低炭素社会の構築に向け、関連技術の開発が内外で精力的に進められている。このため、燃料についても CO₂ 排出量の多い石炭や石油などの化石燃料から、バイオ燃料（再生可能エネルギー）等への転換が求められている。

また、2000 年以降、大都市を中心としてより良い大気環境が求められるようになり、自動車排ガスの一層のクリーン化等のさらなる環境負荷低減が必要となっている。

東京工業試験所、化学技術研究所で蓄積された脱硫技術・脱硝技術等のノウハウは、上記、輸送用バイオ燃料（バイオ・ディーゼル）の製造技術や自動車排ガスのクリーン化技術でも有効に用いられている。

6. あとがき、謝辞

当該脱硫・脱硝等の環境保全技術の紹介は、西嶋、栗木、濱田の3名が担当し、栗木が重油脱硫技術(2.3)、濱田がディーゼル自動車排ガス(NOx)処理技術(4.2)を記述した(その他の部分は西嶋が記述)。

東京工業試験所、化学技術研究所および物質工学工業技術研究所が関わった一連の脱硫・脱硝等の環境保全技術の開発はいずれも、関連する役所(通産省、環境庁他)、国の関連機関、関連企業および大学等との密接な連携のもとに産学官連携で進められた。当該技術開発を支援していただいた役所関係者、技術開発に参画された企業・大学および技術者・研究者各位に感謝の意を表します。

また、一連の環境保全技術の研究開発を担当し、開発を成功裏に導いた多くの東京工業試験所、化学技術研究所、および物質工学工業技術研究所の研究者(参考文献に示されている著者)の方々にも併せて感謝の意を表します。

7. 参考文献

7. 1 特許

1. 炭化水素油の接触水素化反応：小寺、加藤、鈴木、島田、大瀬、大嶋、栗木
特許番号 653991 特許年月日 47. 7. 28
2. 固体触媒粒子の抜き出し方法：小寺、加藤、鈴木、島田、大瀬、大嶋、栗木
特許番号 775773 特許年月日 50. 7. 16
3. 炭化水素油の接触水素化反応：小寺、加藤、島田、鈴木、大瀬、大嶋、栗木
特許番号 775770 特許年月日 50. 7. 16
4. 石油系炭化水素油の水素化処理装置：小寺、加藤、島田、鈴木、大瀬、大嶋、栗木
特許番号 828675 特許年月日 51. 9. 14
5. 固体粒子の流出防止方法：小寺、加藤、鈴木、島田、大瀬、大嶋、栗木
特許番号 856195 特許年月日 52. 4. 28
6. 均一かつ安定な分散系を形成するための管：小寺、加藤、鈴木、島田、大瀬、大嶋、栗木：
特許番号 968875 特許年月日 54. 8. 31
7. 排ガス中の窒素酸化物を除去する方法：藤堂、栗田、萩原、上野、西嶋、佐藤、清住、
特 1092225、1982/04/16
8. 装置排ガスの処理方法：西嶋、藤堂、栗田、小林、萩原、上野、佐藤、清住：特 1126180、
1982/12/14
9. 石炭の水素化液化用及び重質油の改質処理用触媒：西嶋、栗田、佐藤、葭村、島田、

後藤、新, 特 1731807、1993/02/17

10. 水素化処理用触媒：佐藤、松林、島田、葭村、西嶋、神崎、芝崎、
特 1778695、1993/08/13
11. 重質炭化水素の軽質化方法：佐藤、西嶋、葭村、島田、松林：
特 1861358、1994/08/08
12. 水素化処理触媒およびその製造方法：金原、西嶋、佐藤、葭村、島田、松林、
特 2580278、1996/11/21
13. 水素化分解触媒およびその製造方法：西嶋、佐藤、松林、金原、御手洗, 特 2739980、
1998/01/23
14. 窒素酸化物の分解触媒, 濱田, 金田一, 伊藤, 特許 1739964, 1992/7/10
15. 窒素酸化物の除去方法, 金田一, 濱田, 伊藤, 佐々木, 田畑, 特許 1982680, 1993/3/5
16. 窒素酸化物含有排ガスの浄化方法, 金田一, 濱田, 伊藤, 佐々木, 田畑, 薄井, 特許
2595370, 1997/1/9
17. 排ガス浄化方法, 金田一, 濱田, 伊藤, 佐々木, 田畑, 薄井, 特許 1976515, 1993/3/5
18. 窒素酸化物の除去処理方法, 金田一, 濱田, 伊藤, 佐々木, 田畑, 菅沼, 仲辻, 清水, 特
許 2598717, 1997/1/9
19. 排ガスの浄化方法, 菅沼, 北爪, 田畑, 中辻, 清水, 濱田, 伊藤, 特許 2691643,
1997/9/5
20. 排ガス中の窒素酸化物の除去方法, 菅沼, 北爪, 仲辻, 清水, 濱田, 伊藤, 特許 2691644,
1997/9/5
21. 窒素酸化物を含有する排ガスの浄化処理方法, 菅沼, 北爪, 川付, 仲辻, 清水, 濱田, 伊
藤, 特許 2506578, 1996/4/2
22. 窒素酸化物の還元除去方法, 金田一, 濱田, 伊藤, 佐々木, 菅沼, 田畑, 仲辻, 清水, 特
許 2547124, 1996/8/8
23. 窒素酸化物の除去方法, 金田一, 濱田, 伊藤, 佐々木, 菅沼, 田畑, 仲辻, 清水, 安川,
特許 2506588, 1996/4/2
24. 排ガス中の窒素酸化物の除去方法, 金田一, 濱田, 伊藤, 佐々木, 菅沼, 田畑, 仲辻, 清
水, 安川, 特許 2506589, 1996/4/2
25. 排ガス中の窒素酸化物を除去する方法, 金田一, 濱田, 伊藤, 佐々木, 菅沼, 北爪, 薄井,
吉成, 田畑, 仲辻, 清水, 安川, 特許 2553433, 1996/8/22
26. 窒素酸化物の除去方法, 金田一, 濱田, 伊藤, 佐々木, 菅沼, 吉成, 田畑, 土田, 仲辻,
清水, 安川, 特許 2506598, 1996/4/2
27. 窒素酸化物含有排ガスの浄化方法, 田畑, 川付, 宮本, 菅沼, 土田, 吉成, 仲辻, 清水,
安川, 濱田, 伊藤, 特許 3316564, 2002/6/14
28. 窒素酸化物の接触還元除去方法, 田畑, 吉成, 土田, 宮本, 濱田, 伊藤, 特許 3316565,
2002/6/14

29. 窒素酸化物の除去方法, 田畑, 土田, 吉成, 宮本, 菅沼, 薄井, 仲辻, 清水, 安川, 伊藤, 濱田, 特許 2848581, 1998/11/6
30. 窒素酸化物含有排ガスの還元浄化方法, 田畑, 宮本, 土田, 濱田, 伊藤, 特許 3316566, 2002/6/14
31. 窒素酸化物接触還元除去触媒およびその製造方法, 佐藤, 金井, 濱田, 金田一, 稲葉, 濱田, 特許 3711361, 2005/8/26
32. 窒素酸化物接触還元除去触媒及び窒素酸化物接触還元除去方法, 藤本, 吉成, 濱田, 金田一, 稲葉, 羽田, 特許 3711363, 2005/8/26
33. 窒素酸化物の接触還元除去触媒, 藤本, 吉成, 濱田, 金田一, 稲葉, 羽田, 特許 3808961, 2006/5/26
34. 窒素酸化物接触還元除去触媒及び窒素酸化物の接触還元除去方法, 羽田, 濱田, 金田一, 稲葉, 特許 3245608, 2001/11/2
35. 窒素酸化物接触還元触媒及び窒素酸化物の接触還元方法, 羽田, 濱田, 金田一, 稲葉, 特許 3215865, 2001/8/3
36. 窒素酸化物の接触還元除去触媒, 吉成, 佐藤, 濱田, 金田一, 羽田, 特許 4548565, 2010/7/16
37. 窒素酸化物の接触還元除去触媒, 吉成, 佐藤, 濱田, 金田一, 羽田, 特許 4082452, 2008/2/22

7. 2 発表論文

1. 酸化モリブデン-酸化コバルト (II) -アルミナ触媒の及びその脱硫活性に及ぼす影響 : 小寺, 藤堂, 村松, 小川, 栗田, 佐藤, 小川, 加部 : 工業化学雑誌 74(3)330 (昭和 46)
2. X線マイクロアナライザーによる Co-Mo-Al₂O₃ 系脱硫触媒の研究 : 藤堂, 加部, 小川, 栗田, 佐藤, 島田, 栗木, 大嶋, 武松, 小寺 : 工業化学雑誌 74(4)563 (昭和 46)
3. Mo-Ni- Al₂O₃ 系触媒による重油の水素化脱硫 : 石川, 島田, 早川, 竹平, 大嶋, 栗木, 小寺 : 工業化学雑誌 74(2)199 (昭和 46)
4. 移動床型反応器による重油の直接脱硫の装置 2. 2 kl/day 中間規模試験 : 加藤, 大瀬, 島田, 鈴木, 大嶋, 栗木, 小川, 加部, 栗田, 佐藤, 村松, 早川, 平石, 峰岸, 石川, 藤堂, 小寺 : 工業化学雑誌 74(6)1047 (昭和 46)
5. 完全混合型流通反応器による重油の水素化脱硫反応速度 : 加藤, 島田, 鈴木, 大瀬, 大嶋, 栗木, 西崎, 小寺 : 工業化学雑誌 74(6)1156 (昭和 46)
6. 静止床上向並流型反応器による重油の水素化脱硫 : 島田, 武松, 栗木, 大嶋, 鈴木, 大瀬, 加藤 : 工業化学雑誌 74(7)1308 (昭和 46)
7. 水素化脱硫触媒の活性の前処理条件による変化 : 若林, 織戸 : 工業化学雑誌 74(7)1320 (昭和 46)

8. 重油の水素化 DEEP 脱硫における水素化分解：武松、島田、栗木、大嶋、鈴木、加藤：
日本化学会誌 1974 (12) 2384 (昭和 49)
9. カフジ減圧蒸留残油の水素化反応：栗木、島田、武松、大嶋、鈴木、藤堂、加藤：
石油学会誌 27 (1) 62 (昭和 59)
10. 燃結炉排ガス中の NO_x のアンモニア接触還元触媒の実用化研究 (第 2 報)，藤堂、栗田、
萩原、上野、西嶋、佐藤、清住，公害，13.1、1978/01
11. 焼結炉脱硝触媒の性能に対するダスト成分の影響，藤堂、西嶋、栗田、佐藤、清住、萩原、
上野，東工試報，75.3、1980/03
12. SO_x・NO_x 同時除去用の新しい活性炭触媒，萩原、栗田、清住、西嶋、上野、佐藤、藤堂，東
工試報，78.9、1983/09
13. Metal Halide Catalyst for Reduction of Nitric Oxide with Ammonia，西嶋、清住、上野、
栗田、萩原、佐藤、藤堂，Bull. Chem. Soc. Jpn, 52、1979/12
14. Study on V₂O₅-Al₂O₃ Catalyst by Means of XPS for the Reduction of Nitric Oxide with
Ammonia，西嶋、清住、上野、栗田、佐藤，Bull. Chem. Soc. Jpn, 53、1980/07
15. New Type of Active Carbon Catalyst for Simultaneous Removal of SO_x and NO_x，西嶋、
栗田、清住、萩原、上野、佐藤、藤堂，Bull. Chem. Soc. Jpn, 53、1980/11
16. Effect of NH₃ pretreatment on the activity of metal halide supported catalyst for NO_x
reduction，西嶋、清住、栗田、萩原、上野、佐藤、藤堂，Bull. Chem. Soc. Jpn, 54、1981/03
17. Hydrogenation Active Sites of Molybdenum Sulfide Catalysts Enhanced by Ni and
Organometallics，西嶋、吉富、佐藤、葭村、島田、松林，Studies in Surface Science
and Catalysis, 77, pp.177-182-, pp.-、1993/08
18. Catalyst Design and Development for Upgrading Hydrocarbon Fuels，西嶋、亀岡、佐
藤、島田、西村、葭村、松林、今村，Catalysis Today, 29.179-184-, pp.-、1996/02
19. Support Effect on the Hydrocracking Activity of Molybdenum Catalysts，島田、栗田栗田、
佐藤、葭村、平田、小中原、佐藤、西嶋，Chem. Letters, 1984、1984/11
20. EXAFS による硫化ニッケル・タングステン触媒の再生挙動の研究，松林、島田、佐藤、葭
村、西嶋、玉山、森、河俣、阿部、萩野，触媒，32.6、1990/09
21. Ruthenium Promoted Nickel - Molybdate Catalysts for Advanced Hydrotreating，葭村、
吉富、大石、佐藤、島田、松林、西嶋、Catalytic Science and Technology, 1, 429~430,
pp.-、1991/05
22. Support Effect on the Hydrocracking Activity of Molybdenum Catalysts，島田、栗田、
佐藤、葭村、平田、小中原、佐藤、西嶋，Chem. Letters, 1984、1984/11
23. H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, T. Ito, Silver-promoted cobalt oxide catalysts
for direct decomposition of nitrogen monoxide, Chem. Lett., 1990, 1069
24. H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, T. Ito, M. Tabata, Highly selective reduction of
nitrogen oxides with hydrocarbons over H-form zeolite catalysts in oxygen-rich
atmospheres, Appl. Catal., 64, L1 (1990)
25. Y. Kintaichi, H. Hamada, M. Tabata, M. Sasaki, T. Ito, Selective reduction of

- nitrogen oxides with hydrocarbons over solid acid catalysts in oxygen-rich atmospheres, *Catal. Lett.* 6, 239 (1990)
26. H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, T. Ito, M. Tabata, Selective reduction of nitrogen monoxide with propane over alumina and H-ZSM-5 zeolite. Effect of oxygen and nitrogen dioxide intermediate, *Appl. Catal.*, 70, L15 (1991)
 27. H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, T. Ito, M. Tabata, Transition metal-promoted silica and alumina catalysts for the selective reduction of nitrogen monoxide with propane, *Appl. Catal.*, 75, L1 (1991)
 28. H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Tabata, M. Sasaki, T. Ito, Sulfate-promoted metal oxide catalysts for the selective reduction of nitrogen monoxide by propane in oxygen-rich atmosphere, *Chem. Lett.*, 1991, 2179
 29. M. Sasaki, H. Hamada, Y. Kintaichi, T. Ito, Role of oxygen in selective reduction of nitrogen monoxide by propane over zeolite and alumina-based catalysts, *Catal. Lett.*, 15, 297 (1992)
 30. H. Hamada, Y. Kintaichi, T. Yoshinari, M. Tabata, M. Sasaki, T. Ito, High efficiency of alumina and H-zeolite catalysts for selective reduction of nitrogen monoxide by methanol in the presence of oxygen and water vapor, *Appl. Catal.*, 88(1), L1 (1992)
 31. 佐々木, 濱田, 金田一, 伊藤, 選択的 NO_x 還元反応—炭化水素酸化と NO_x 還元に関連—, *石油学会誌*, 36(2), 130 (1993)
 32. 田畑, 濱田, 金田一, 佐々木, 伊藤, 複合酸化物触媒による一酸化窒素の選択還元反応, *石油学会誌*, 36(3), 191 (1993)
 33. H. Hamada, Y. Kintaichi, T. Yoshinari, M. Tabata, M. Sasaki, T. Ito, Performance of solid acid type catalysts for the selective reduction of nitrogen oxides by hydrocarbons and alcohols, *Catal. Today*, 17, 111 (1993)
 34. 瀬古, 土屋, 濱田, 土田, アルミナ触媒によるメタノールディーゼルエンジンの排気ガス中の NO_x 低減に関する研究, *自動車研究*, 16(12), 487 (1994)
 35. K. Sato, T. Fujimoto, S. Kanai, Y. Kintaichi, M. Inaba, M. Haneda, H. Hamada, Catalytic performance of silver ion-exchanged saponites for the selective reduction of nitrogen monoxide in the presence of excess oxygen, *Appl. Catal. B*, 13(1), 27 (1997)
 36. 葭村雄二、鳥羽誠 輸送用クリーン燃料の製造触媒の研究と開発 *Synthesiology*, Vol. 1, No. 3, 181 (2008)
 37. Takehisa Mochizuki, Makoto Toba, Yuji yoshimura, “Fast Pyrolysis of Jatropha Residues over Zeolite Catalysts”, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 55(1), 69-70 (2012)

7. 3 総説

1. 東京工業試験所における重油直接脱硫の研究について：小寺。東工試ニュース・化学工業資料、5(8)123 (昭和 46)
2. 重油の直接水素化脱硫触媒：藤堂、石川、東工試ニュース・化学工業資料、5(8)125 (昭和 46)
3. 重油脱硫反応装置：加藤、東工試ニュース・化学工業資料 5 (8) 130
4. 重油直接脱硫技術：加藤、東工試ものがたり 241 化学工業社 (平成 13 年)
5. 水素化脱硫触媒の活性に及ぼす諸因子：若林、ペトロケミカルエンジニアリング 3 (7) 19 (昭和 46)
6. 気体塩基吸着法による固体触媒の表面酸性度：山田谷、内田、東京工業試験所報告 61 (6) 254 (昭和 41)
7. SO₂ 対策と重油脱硫：緒方、石油学会誌 14 (3) 162 (昭和 46)
8. 脱硫装置の今後の動向 山口 石油学会誌 14 (3) 166 (昭和 46)
9. イオウ酸化物による大気汚染—その対策としての水素化脱硫反応の研究の現状：加部、触媒、15 (6) 170 (昭和 48)
10. モリブデン水素化脱硫触媒の活性について：若林、石油学会誌 16 (8) 651 (昭和 48)
11. 水素化处理触媒の表面構造とその機能、西嶋、触媒、31、1989/04
12. 放射光を光源とする軟 X 線ビームライン化、松林、島田、今村、佐藤、葭村、西嶋、化技研ニュース 10,(5),4~55、1992/09
13. 希薄燃焼エンジン排ガス脱硝技術、西嶋、エネルギーフォーラム：(453),61~631、-, pp.-、1992/11
14. 石油水素化精製触媒の研究開発、西嶋、触媒、35(5), pp.278-283-, pp.-、1993/07
15. 放射光を光源とする励起エネルギー可変 XPS 深さ方向分析、島田、松林、今村、佐藤、西嶋、X 線分析の進歩、27.161?172-, pp.-、1996/03
16. 化学系公的研究機関における技術移転活動、西嶋、加藤、化学工学、66-5, pp.300-304、2002/05
17. 濱田、炭化水素類を用いる NO_x の選択的接触除去技術の進歩、触媒、33, 320 (1991)
18. 伊藤、濱田、金田一、佐々木、炭化水素類を用いる NO_x の選択接触還元、表面、30(4), (1991)
19. M. Iwamoto, H. Hamada, Removal of Nitrogen Monoxide from Exhaust Gases through Novel Catalytic Processes, Catal. Today, 10, 57 (1991)
20. 濱田、炭化水素類による窒素酸化物選択還元触媒の開発、化学と工業、44(12), 2106 (1991)
21. 濱田、排ガス NO_x 除去触媒の研究動向、自動車研究、16(12), 481 (1994)
22. Hamada, Selective reduction of NO by hydrocarbons and oxygenated hydrocarbons over metal oxide catalysts, Catal. Today, 22, 21 (1994)

23. 濱田, NO の直接分解, ペトロテック, 18(10), 848 (1995)
24. 吉成, 宮本, 田畑, 土田, 安間, 由利, 仲辻, 濱田, ディーゼルエンジン排ガス NO_x 低減技術の開発(I), 日本エネルギー学会誌, 75(8), 751-758 (1996-8)
25. H. Hamada, Cooperation of catalytic species for the selective reduction of nitrogen monoxide with hydrocarbons, Catalysis Surveys from Japan, 1(1), 53 (1997)
26. 濱田, ディーゼル・リーンバーンエンジン排ガス中の窒素酸化物除去触媒, 化学装置, 39(7), 38 (1997)
27. 濱田, NO_x 除去触媒の最近の研究動向, ニューセラミックス, 1997(7), 41 (1997)
28. 濱田, 排ガス処理用触媒, 日本エネルギー学会誌, 77(5), 382 (1998)
29. 濱田, エンジンの低燃費化と脱硝触媒, 工業技術, 39(4), 38, (1998)
30. 濱田, DeNO_x 触媒, 工業材料, 47(1), 86 (1999)
31. M. Haneda, Y. Kintaichi, H. Hamada, Selective reduction of nitrogen monoxide with propene over Ga₂O₃-Al₂O₃: Structural characterization and reaction mechanistic study, Recent Res. Devel. Physical Chem., 5, 15 (2001)
32. Akio Nishijima, Yuuji Yoshimura, Paritud Bhandhubanyong, Yasuhiro Daisho, Siriluck Nivitchanyong, Sutiporn Chewasatn, Sabaithip, and Hideo Samura, (Waseda Univ. AIST, MTEC, TISTR, KMUTNB), "Japan-Thailand Collaboration for Producing High-Quality BDF using Non-Food Biomass", Proceeding of 5th Regional Conf.on New/ Renewable Energy", Sept. 2012

8. 著者略歴

西嶋昭生 (NISHIJIMA Akio)

- 1975. 4 通商産業省工業技術院東京工業試験所（現産総研）入所
- 1975-1980 排煙脱硝（脱硫）技術開発に従事（企業との共同開発）
- 1980-1881 カナダ・米国へ留学（カナダ原子炉システム、放射光利用技術）
- 1981-1982 工業技術院、サンシャイン計画推進本部に併任
- 1982-1997 新エネルギー技術開発、放射光利用技術、自動車燃料製造（深度脱硫）技術・廃ガス処理技術開発等に従事（産学官共同開発）
- 1997-1999 高知県理事、産業技術委員会委員長、高知工科大学教授
- 1999-2001 物質工学工業技術研究所、産学官連携センター長、同分析・解析センター長
- 2001-2005 国際部門次長、国際コーディネータ、産学官連携コーディネータ
- 2005. 3 定年退職、国際アドバイザー（常勤）
- 2005-2009 早大ポスドク・キャリアセンター事務局長、博士キャリアセンター事務局長
- 2009. 4- 産総研、招聘研究員

2010.4- 早稲田大学大学院、環境・エネルギー研究科。客員教授
2010- 日本工学アカデミー、国際委員、バイオマス・アジア・プロジェクトチーム
主査

栗木安則 (KURIKI Yasunori)

1966.11 通商産業省 工業技術院 東京工業試験所入所
1980.10～1982.12 新エネルギー総合開発機構 石炭技術開発室副主任研究員
1987.10 工業技術院 化学技術研究所 プロセス開発部主任研究官
1993.1 工業技術院 物質工学工業技術研究所 化学システム部主任研究官
2001.4 (独) 産業技術総合研究所 環境安全管理部シニアリサーチャー
2005.4 (独) 産業技術総合研究所 環境安全管理部テクニカルスタッフ
2015.3 (独) 産業技術総合研究所 退職

産総研国際部門シニアスタッフ 2009.4～2012.3 群馬大学工学部非常勤講師 2011.4～
2013.3 東京農工大学工学部非常勤講師 2012.4～ 産総研エネルギー技術研究部
門テクニカルスタッフ

濱田秀昭 (HAMADA Hideaki)

1974.4 通商産業省 工業技術院 東京工業試験所入所
1982.4 工業技術院 化学技術研究所 工業触媒部 主任研究官
1982.10～1983.9 通商産業省 工業技術院 研究開発官室併任
1984.8～1985.8 科学技術庁 長期在外研究員 (米国スタンフォード大学客員研究員)
1993.1 工業技術院 物質工学工業技術研究所 機能表面化学部 触媒反応研究室長
2001.4 (独) 産業技術総合研究所 環境調和技術研究部門 副研究部門長
2004.5 (独) 産業技術総合研究所 環境化学技術研究部門 副研究部門長
2007.4 (独) 産業技術総合研究所 新燃料自動車技術研究センター 副研究センター長
2014.4 (独) 産業技術総合研究所 触媒化学融合研究センター 招聘研究員
2015.4～ (独) 産業技術総合研究所 触媒化学融合研究センター 名誉リサーチャー

受理日：2016年11月4日