

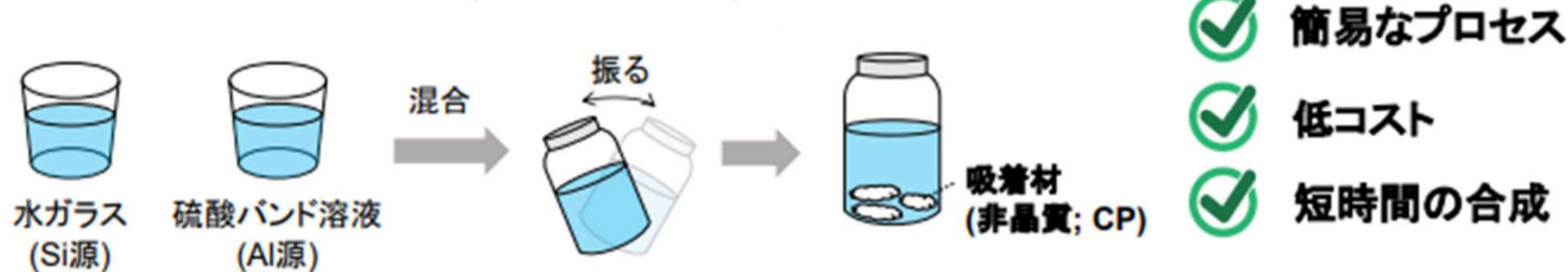
プロジェクト概要



窒素循環社会構築のためには
アンモニア回収 技術の開発が喫緊の課題

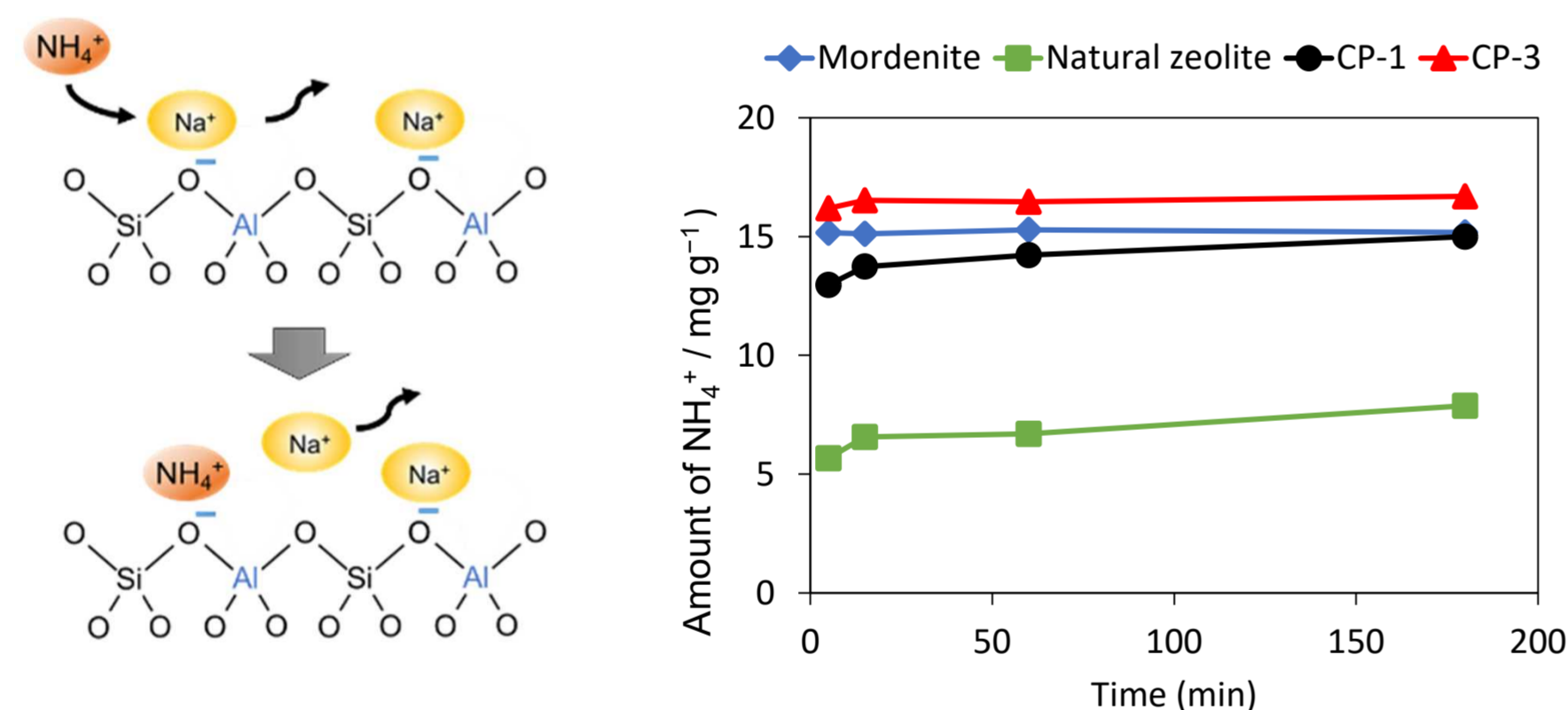
- カーボンニュートラル社会の実現に向けて電気自動車への移行などが打ち出されているものの実際にはヨーロッパでは完全な電気自動車移行へは後ろ向き
- e-fuelが導入されることを考えると内燃機関(特にトラック輸送)が必要不可欠
- トラック搭載触媒が100万km走行中も交換不要
→ コスト削減・賃金up等が期待
- 窒素循環の観点から、エネルギーをかけてエネルギーを捨てている処理システム(産業廃液・家畜場・下水処理場)からの脱却が実現
- 回収NH₃再利用による肥料用尿素の製造費減少によるコスト削減

開発品の作製プロセス(共沈法; CP)



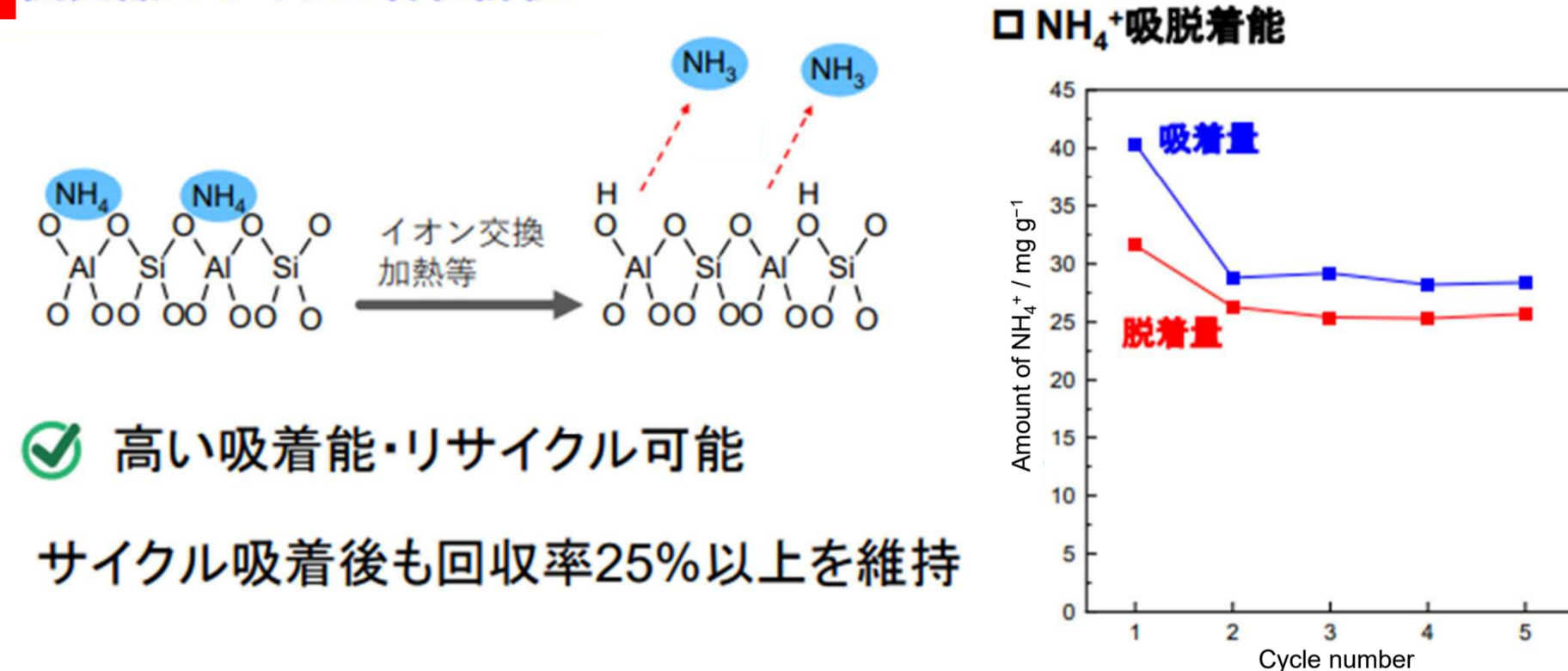
- ✓ 簡易なプロセス
- ✓ 低コスト
- ✓ 短時間の合成

イオン交換によるNH₃の回収



✓ 素早いアンモニウムの取り込み

開発品のサイクル特性評価



✓ 高い吸着能・リサイクル可能
サイクル吸着後も回収率25%以上を維持

安価な吸着材開発に向けた前駆体の検討

安価な廃棄物から得られるSiO₂

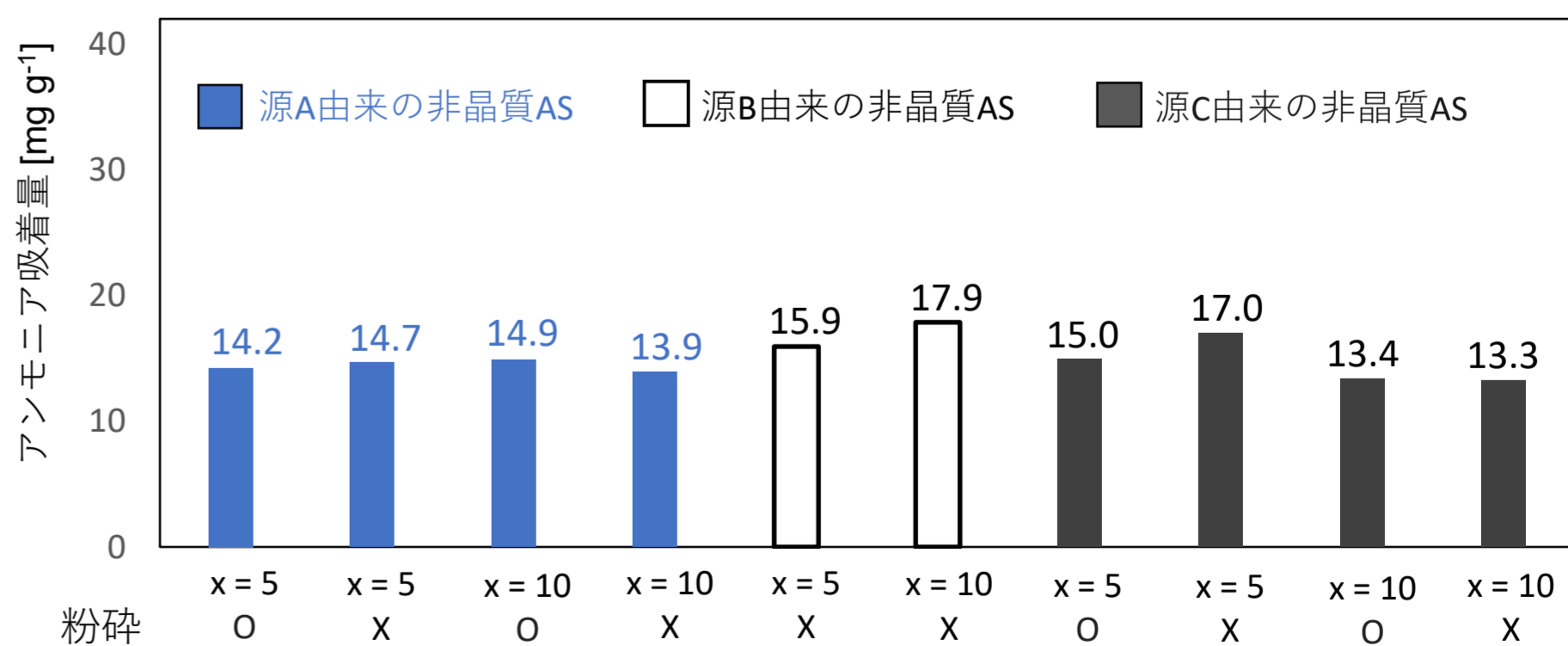
安価な廃材



非晶質 (AS)



Si/Al = 3, H₂O/SiO₂ = x

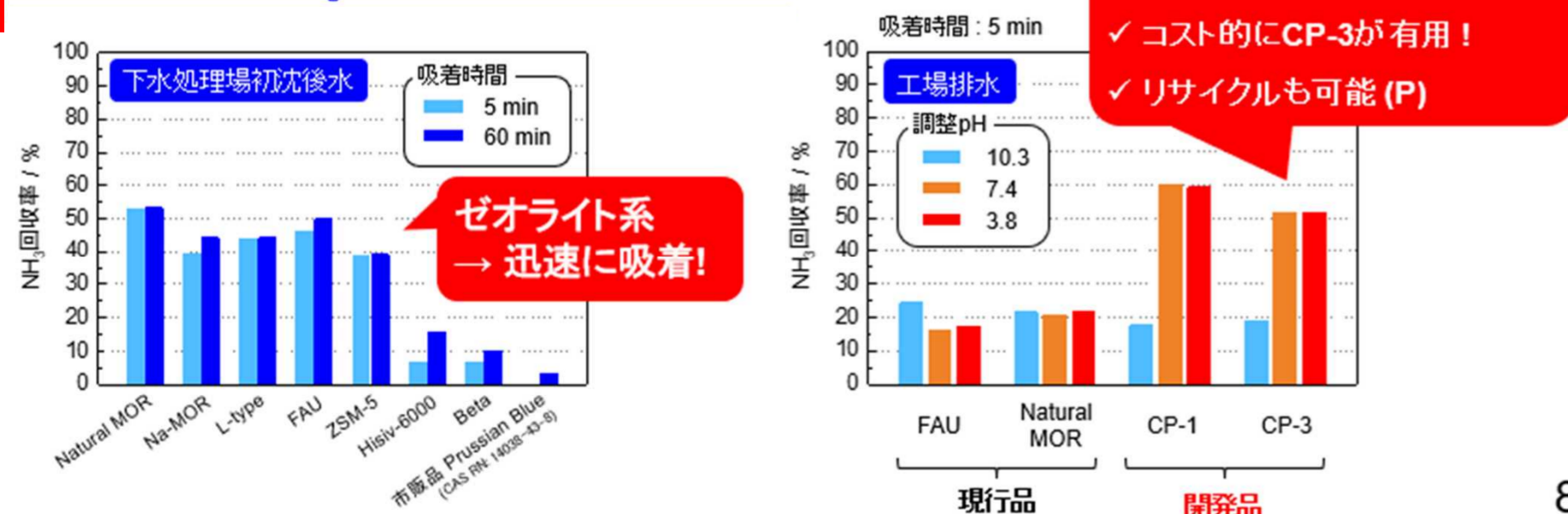


吸着能の比較

実廃水リスト

排水種	サンプリング場所	NH ₄ ⁺ 濃度 / mM
下水	下水処理場流入水	1.7~2.3
	下水処理場初沈後水	1.6~1.9
	活性汚泥脱離液	75
養豚排水	養豚排水	110
工場排水	会社A	70
	会社B	12

各廃水に対するNH₃回収率の比較 (一部抜粋)



✓ 廃水からの NH₃の回収率 50%以上 達成

✓ 安価な廃棄物からでも合成可能

✓ すべての製品が同様のアンモニウム回収率!!

番号: A-14-2J

PJ: 窒素資源循環社会を実現するための希薄反応性窒素の回収・除去技術開発

テーマ名: 高性能脱硝材料およびプロセスの創出

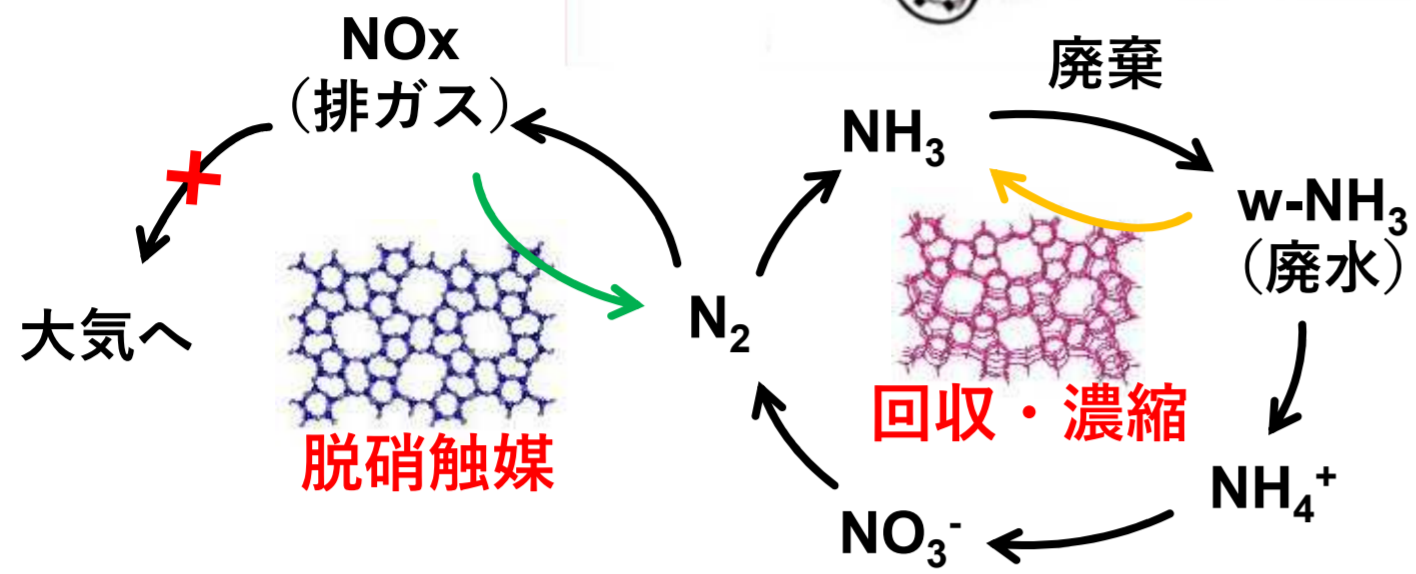
担当機関名: 東京大学

問合せ先: wakiyara@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp



プロジェクト概要

自動車排ガス (NOx)



窒素循環社会構築のために脱硝技術の開発が喫緊の課題

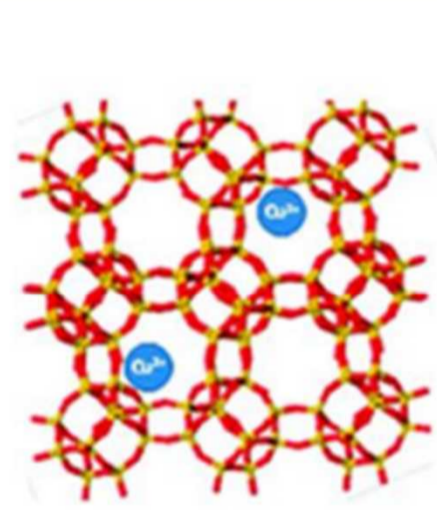
- カーボンニュートラル社会の実現に向けて電気自動車への移行などが打ち出されているもの実際にはヨーロッパでは完全な電気自動車移行へは後ろ向き
- e-fuelが導入されることを考えると内燃機関(特にトラック輸送)が依然必要不可欠
- トラック搭載触媒が100万km走行中も交換不要
→ コスト削減・賃金up等が期待
- NH₃不使用によりコストの削減

最終目標抜粋

- 高耐久NOx浄化用ゼオライトを用いたパイロット規模の試験
- NH₃を使用しないNOx浄化システムの実証

NH₃-SCR脱硝触媒

ゼオライト触媒に要求される性能



- 高NOx転化率
- 高水熱耐久性
- 副生成物のN₂Oを出さない

NOxの還元とN₂O生成の抑制を両立できる高性能の触媒の創出

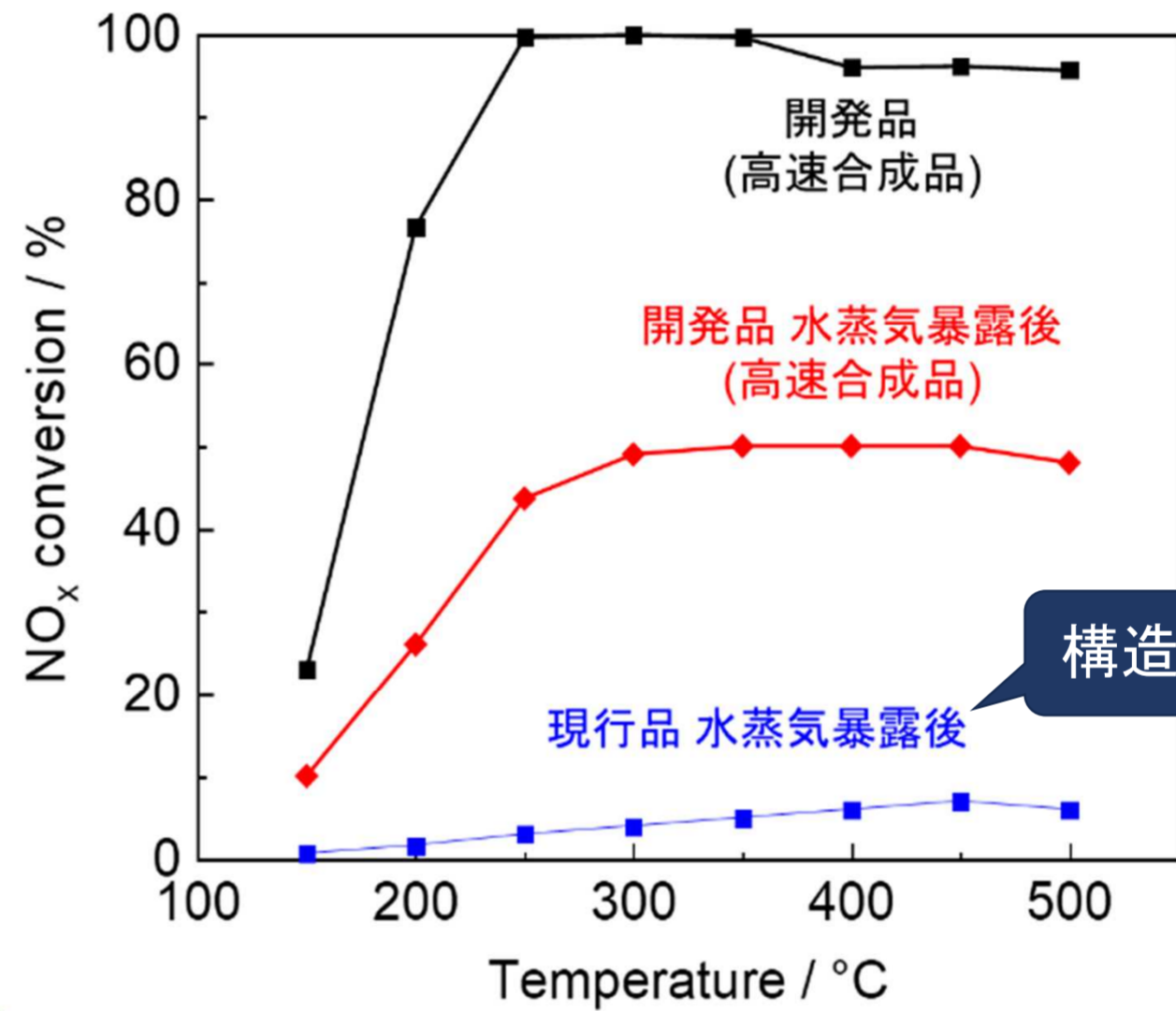
複数の触媒の複合化による役割分担



異常が発生したSCR触媒の実物写真
主原因は尿素水
析出物が出にくい尿素水を普及、システム異常を低減させ、触媒の長寿命化を実現(本PJとは別テーマ)

開発品・水蒸気処理品のNH₃-SCR

反応条件: 300 ppm NO, 300 ppm NH₃, 5% O₂, 3% H₂O
Flow rate: 100 cm³/min, 触媒 10mg (成型なし)

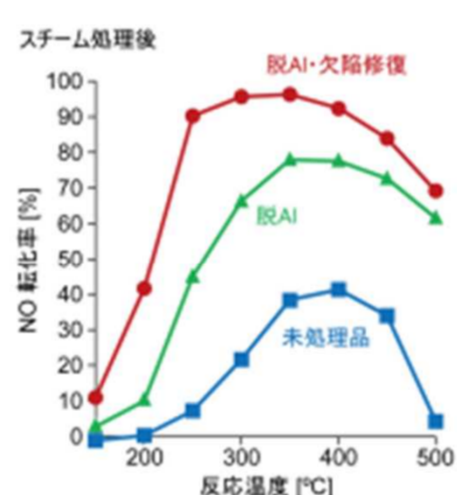
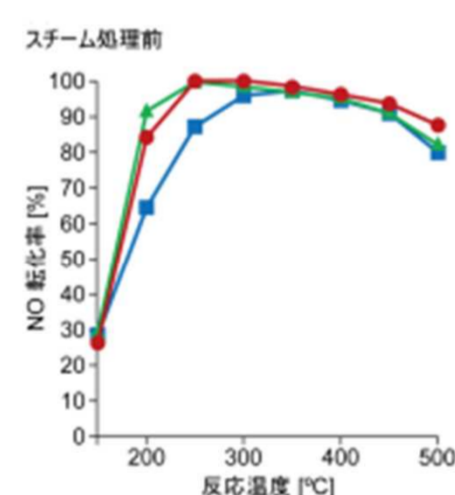
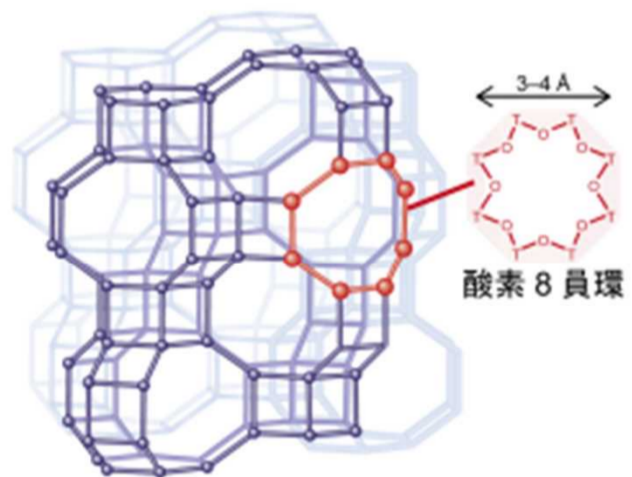


構造崩壊により失活

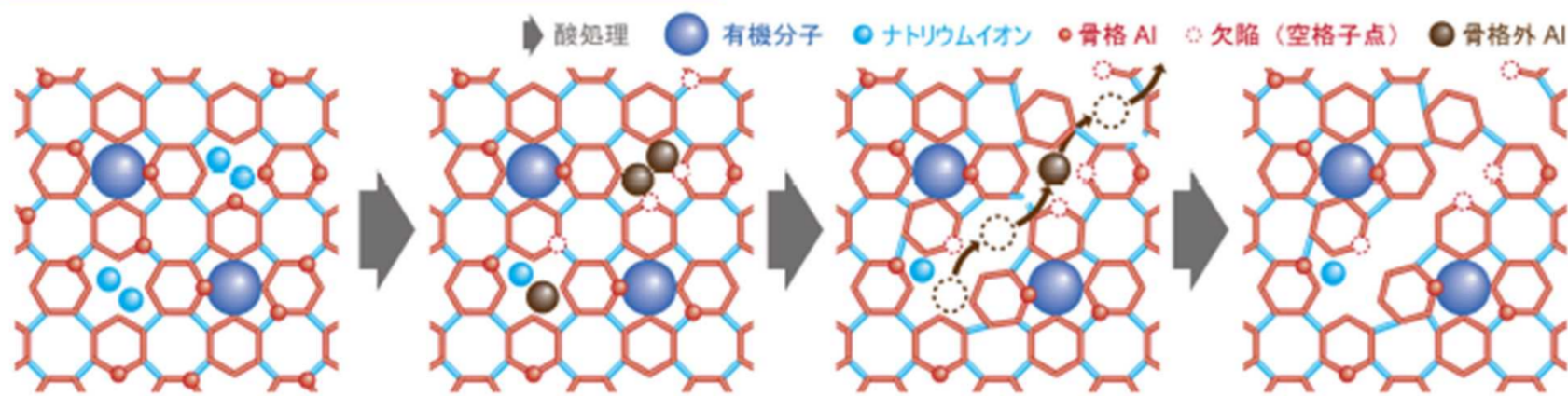
新規脱Al手法の開発

小細孔ゼオライトの酸素8員環

NH₃-SCR

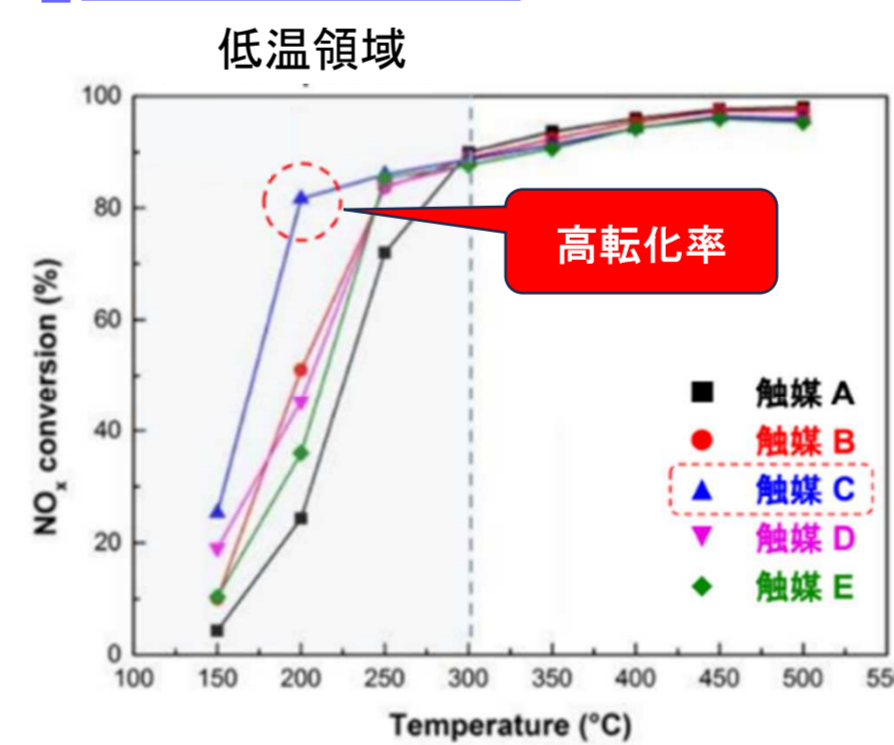


細孔拡大移動プロセスのスキーム

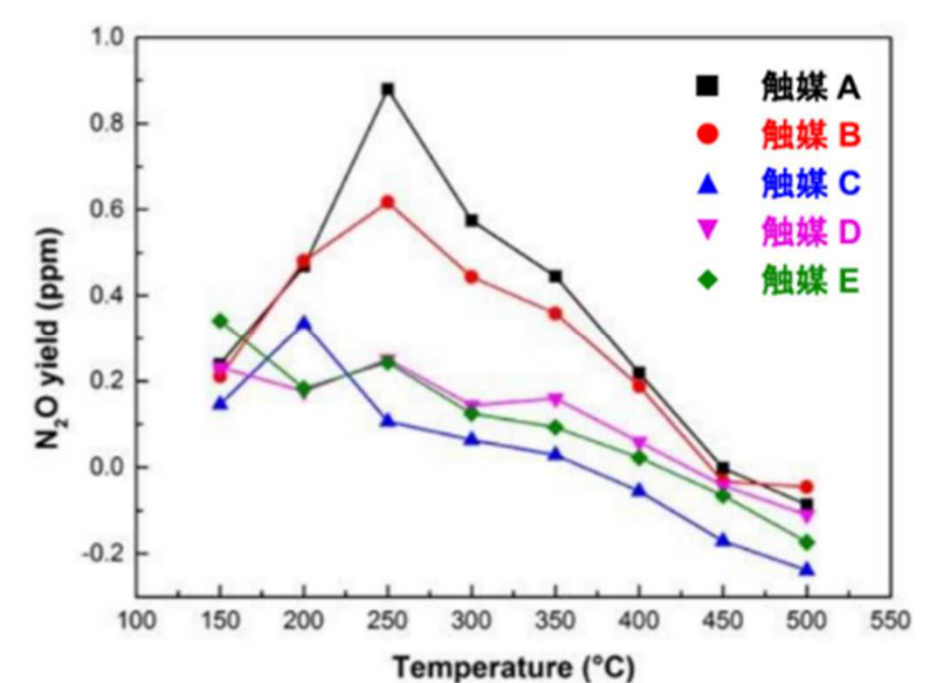


高NOx転化率と低N₂O排出量を両立する触媒の開発

NOx転化率

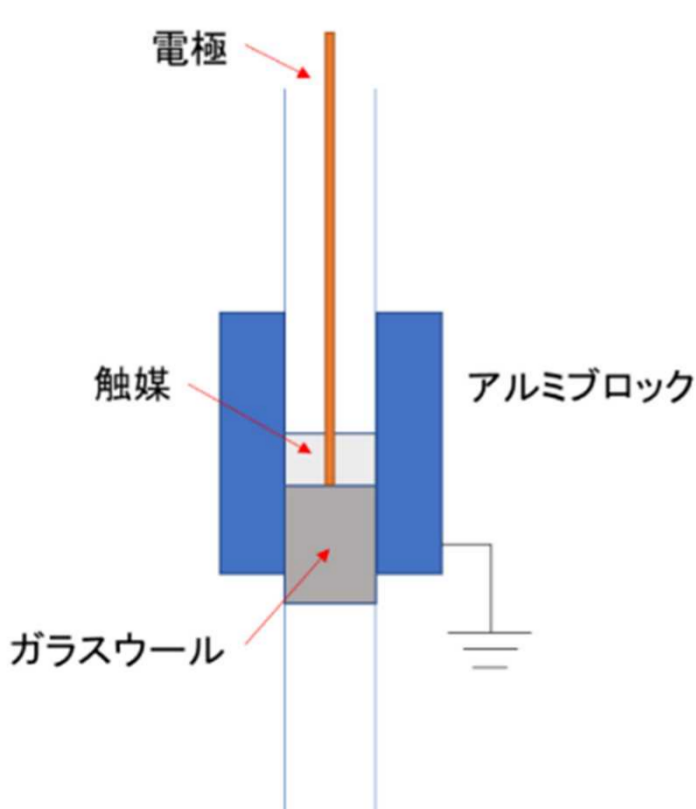


N₂O排出量

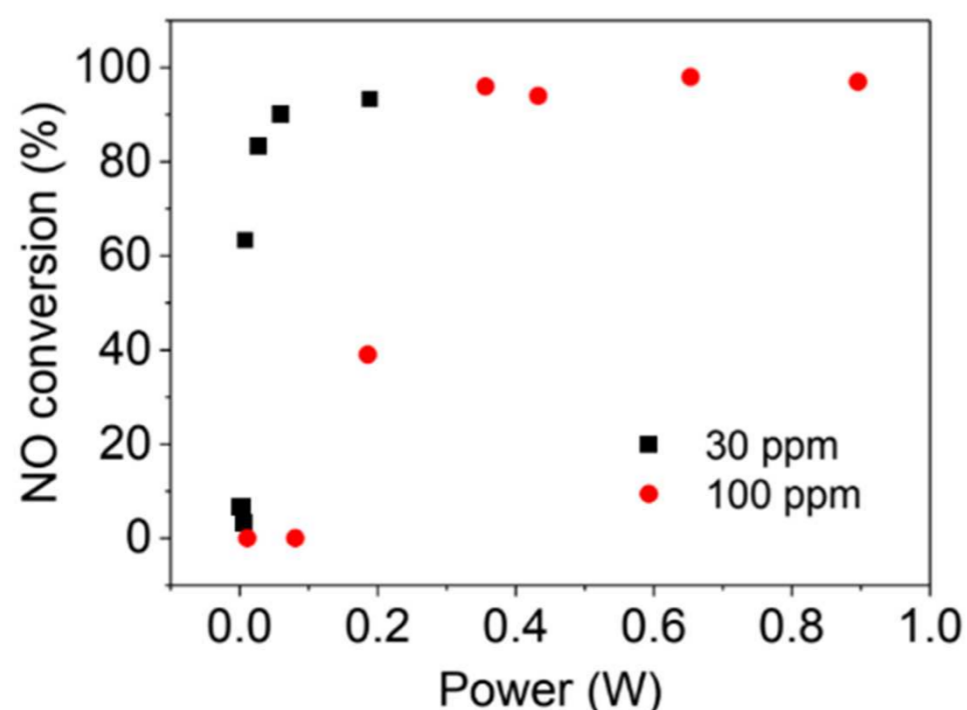


NH₃を使わない直接脱硝

非熱的プラズマによる直接脱硝

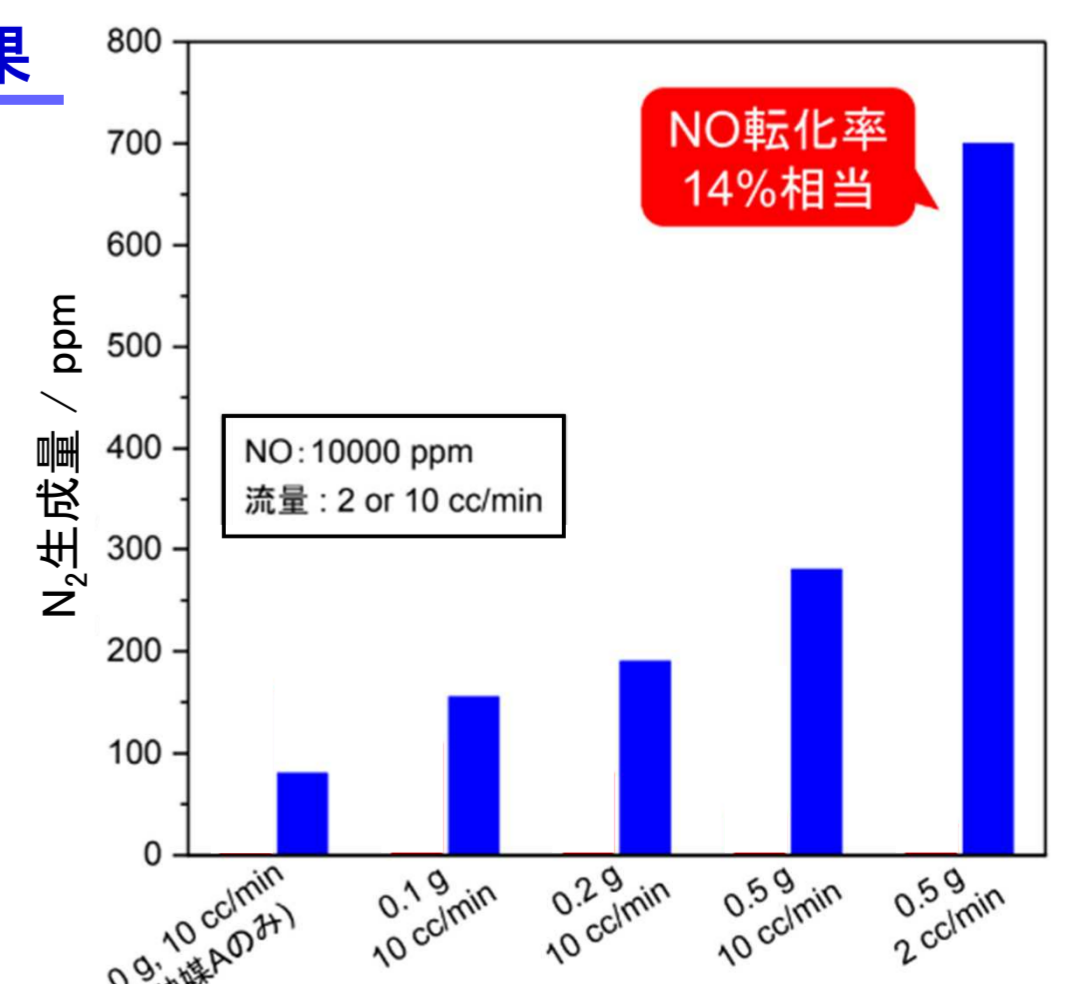
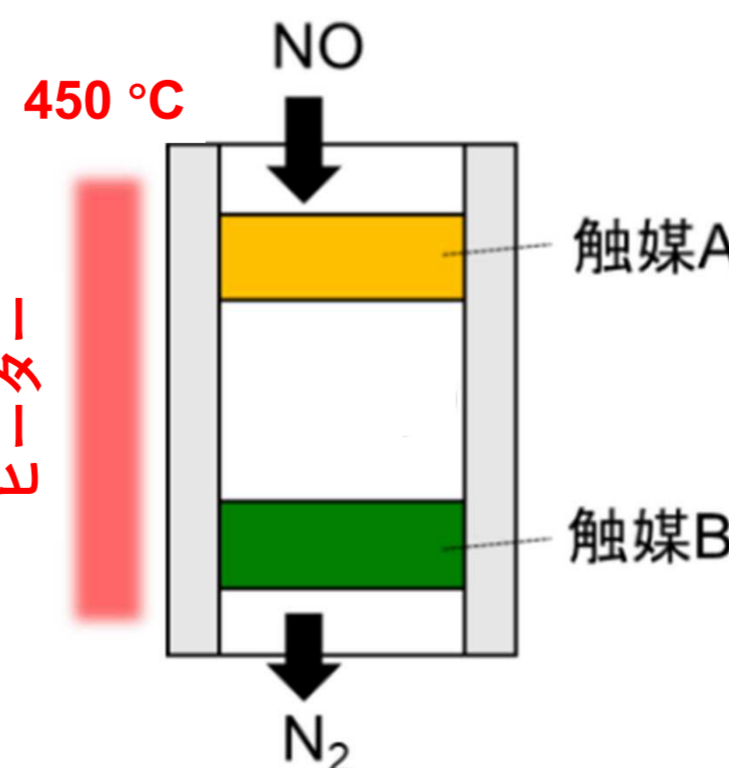


NOx転化率



タンデム式による直接NOx分解

脱硝効果



番号: A-14-3J

PJ: 窒素資源循環社会を実現するための希薄反応性窒素の回収・除去技術開発

テーマ名: 電子顕微鏡観察及びガス吸脱着測定によるゼオライトの構造評価

担当機関名: 国立研究開発法人 産業技術総合研究所 化学プロセス研究部門

問合せ先: 上村 佳大 (yoshihiro-kamimura@aist.go.jp)



●ゼオライトの高機能化：合成から評価まで

現行触媒
・水熱耐久性低い
・NOx転化率の低下
・副反応の進行

②ポスト処理

組成・活性点の制御
欠陥の低減
活性種の導入

期待される性能：
高NOx転化率・高水熱耐久性
副生成物のN₂Oを出さない
NOxの還元とN₂O生成の抑制を両立できる
最高性能の触媒の創出

①合成

組成・活性点・骨格制御
基礎物性評価

③触媒性能評価

耐久性評価
劣化機構解明

●2024年度までの具体的な実施内容

1) ナノ多孔質材料の細孔構造解析

本プロジェクトで創出された、ナノ多孔質材料を主とする触媒の更なる高耐久化や性能向上に向けて、ガスおよび蒸気吸着法による細孔構造、活性種分布、構造欠陥や劣化挙動を把握して触媒や吸着性能との相関を明確化するとともに合成手法へのフィードバックを行う。

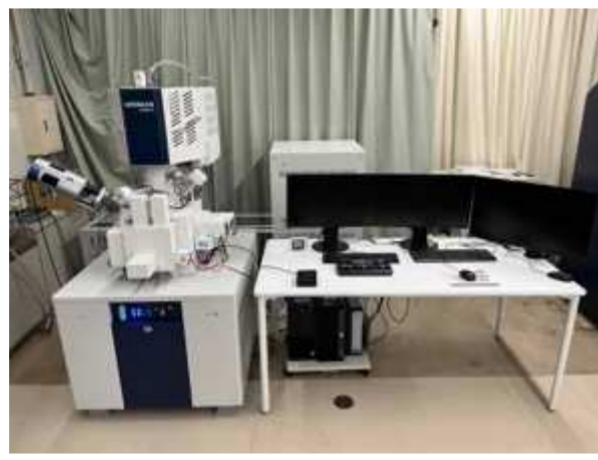
2) ナノ多孔質材料粒子の構造解析

高分解能走査電子顕微鏡システムを用いて上記1)で対象とした触媒粒子の表面及び断面観察を広く実施し、得られた画像の構造解析を行い、開発触媒の更なる高耐久化や性能向上を目指した触媒の開発支援を行う。電子顕微鏡によるメソ孔やマクロ孔の構造観察に加えて、EDSを利用した高分解能と定量性を両立させた触媒粒子内部構造の成分分析評価技術の確立を目指す。

●AIST 装置紹介：構造評価に向けて

<構造観察>

粒子径、粒子形状、表面・断面構造、
Al成分や活性種分布可視化



断面作製装置
(Hitachi IM4000plus)
2020年度導入

超高分解能走査型電子顕微鏡システム
(Hitachi SU8600)
+EDS分析装置(Oxford Extreme)
2021年度導入

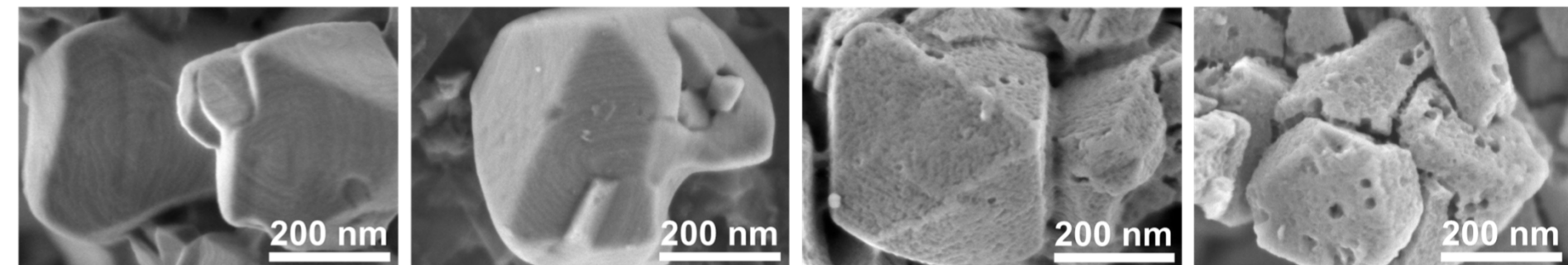


高精度ガス吸脱着測定装置
(Microtrac-Bel Belsorp MAX X)
2022年度導入(本体)
2023年度導入(圧力センサ)

欠陥構造評価装置

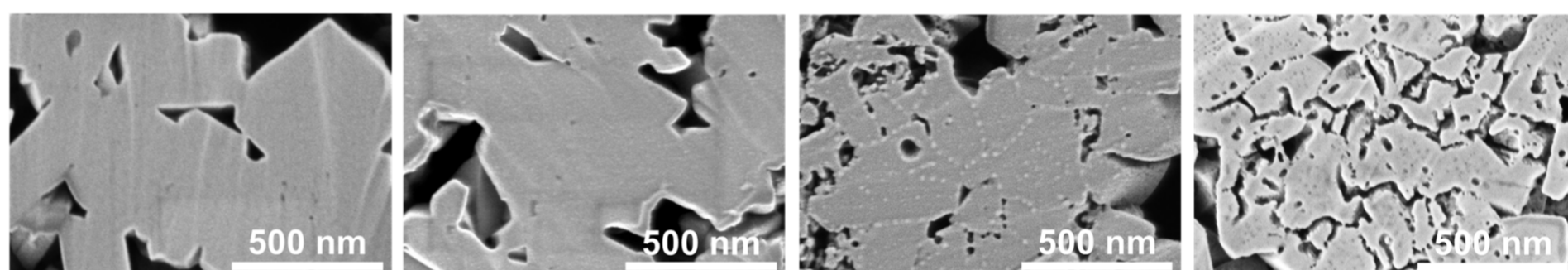
→2023.12.20.納品完了予定→2024年1月より稼働開始

●脱Al処理前後の表面と断面構造変化



Zeolite (parent) (Na-form, Si/Al_{Total} = 2.8) Zeolite (ion-exchange) (NH₄-form, Si/Al_{Total} = 2.8) Zeolite (steam) (H-form, Si/Al_{Total} = 2.8) Zeolite (acid) (H-form, Si/Al_{Total} = 250)

表面構造：Smooth から rough へ変化

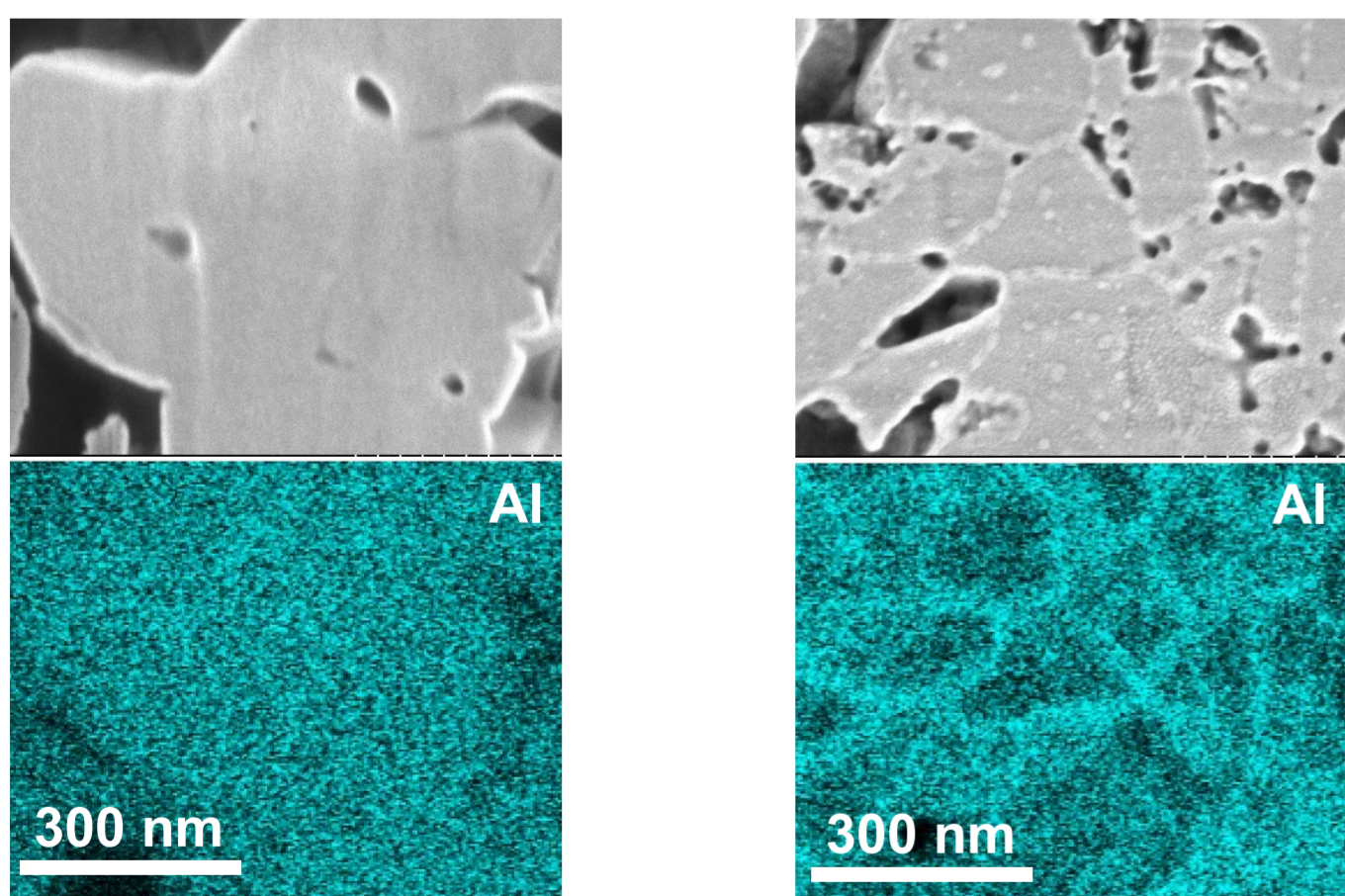


Zeolite (parent) (Na-form, Si/Al_{Total} = 2.8) Zeolite (ion-exchange) (NH₄-form, Si/Al_{Total} = 2.8) Zeolite (steam) (H-form, Si/Al_{Total} = 2.8) Zeolite (acid) (H-form, Si/Al_{Total} = 250)

断面構造(スチーミング)：コントラストを確認

断面構造(酸処理)：メソ孔を確認

●FE-SEM/EDSによる断面Al分布評価



Zeolite (parent) (Na-form, Si/Al_{Total} = 2.8)

Zeolite (steam) (H-form, Si/Al_{Total} = 2.8)

脱Al処理後のゼオライト

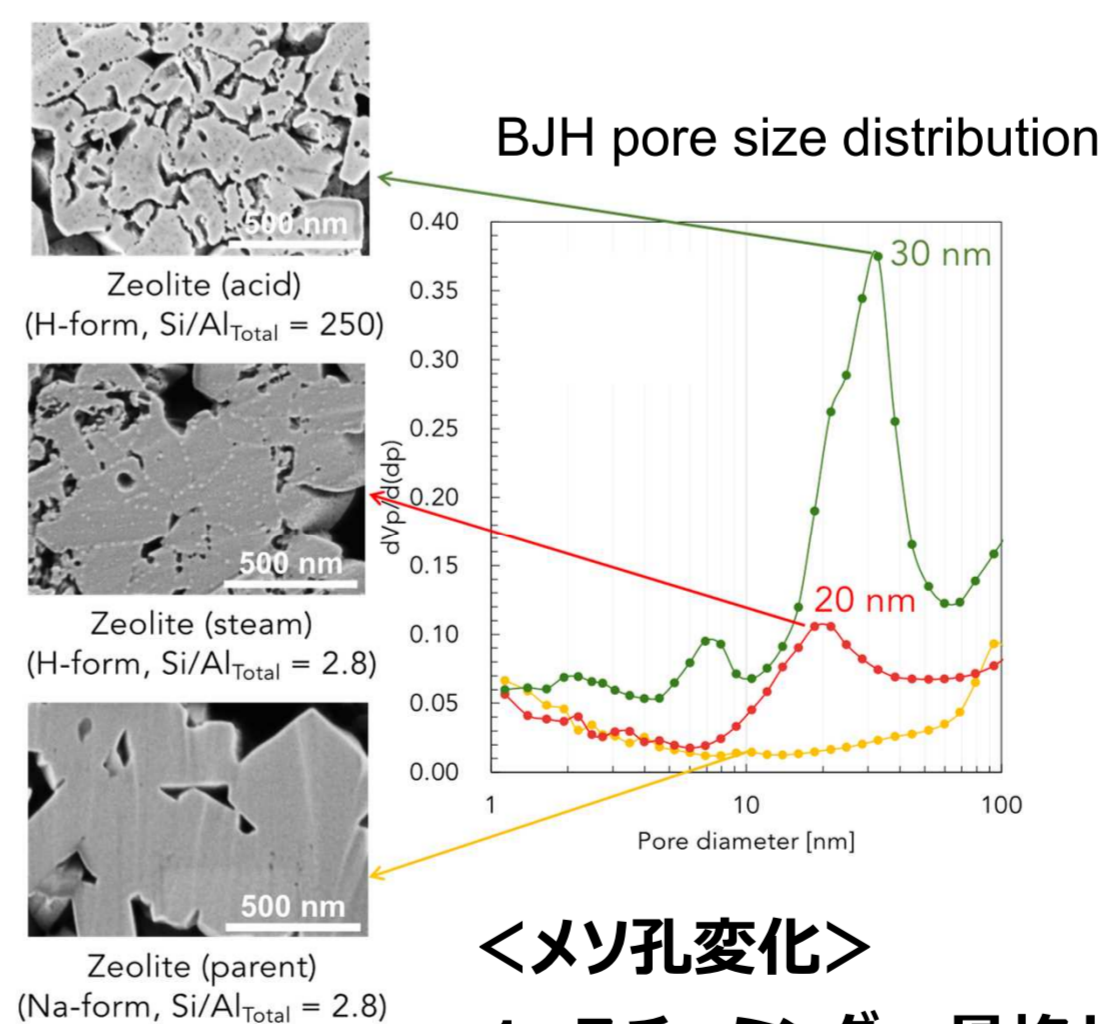
→断面FE-SEMのコントラスト部位のAl濃度が高い

ゼオライト結晶内で、

崩壊した部位がアモルファスアルミノシリケートとして偏析

●脱Al処理前後による細孔構造変化 (Ar吸脱着測定)

メソ孔分布の変化



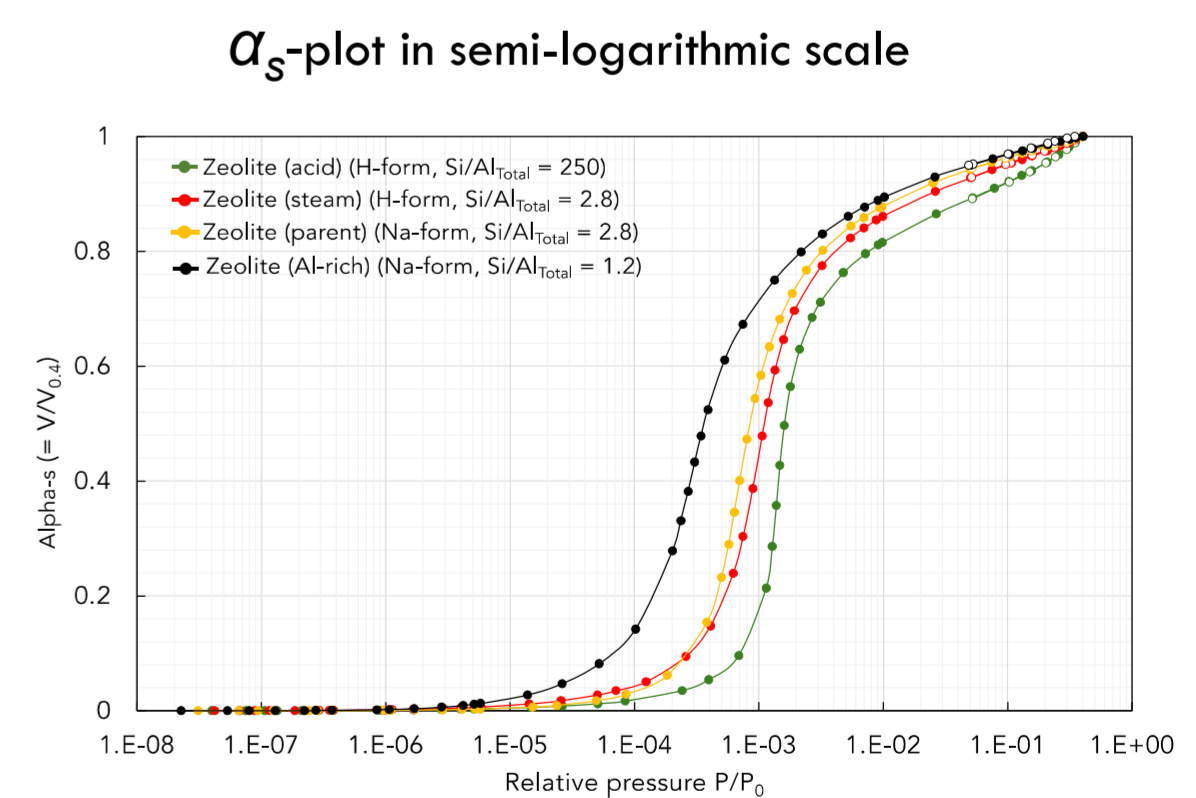
<メソ孔変化>

- スチーミング→骨格からの脱Alに伴いメソ孔を形成
- 酸処理→偏析アモルファスアルミノシリケートの除去→メソ孔を形成

<マイクロ孔変化>

同じゼオライト骨格構造においても、
脱Al処理の進行に伴い有効マイクロ孔径が大きくなる

低相対圧からのAr吸着等温線 マイクロ孔の変化



<これまでの研究実施内容 (産業技術総合研究所) >

本プロジェクトで対象としたゼオライト触媒について、極低相対圧(10⁻⁸)からのArガス吸脱着測定による細孔構造評価、高分解能走査電子顕微鏡を用いた表面及び内部構造観察、エネルギー分散型X線分光法による断面組成分析を実施した。高温水蒸気処理やポスト処理を行なったゼオライトについて、平均微細細孔構造の定量的な劣化評価、局所表面構造の劣化挙動の可視化、局所断面(内部)構造における脱アルミニウム挙動や分布状態の可視化を検討し、現行触媒と開発触媒の特徴を明確化した。ゼオライト触媒の選定ならびに触媒の高耐久化に資する情報を提供するための材料評価の基盤技術を確立した。

➤ STEM-EDS法によって実現した、空間分解能10nm以下でゼオライト前駆体ゲルの化学組成分布を評価し、結晶化への影響について議論した

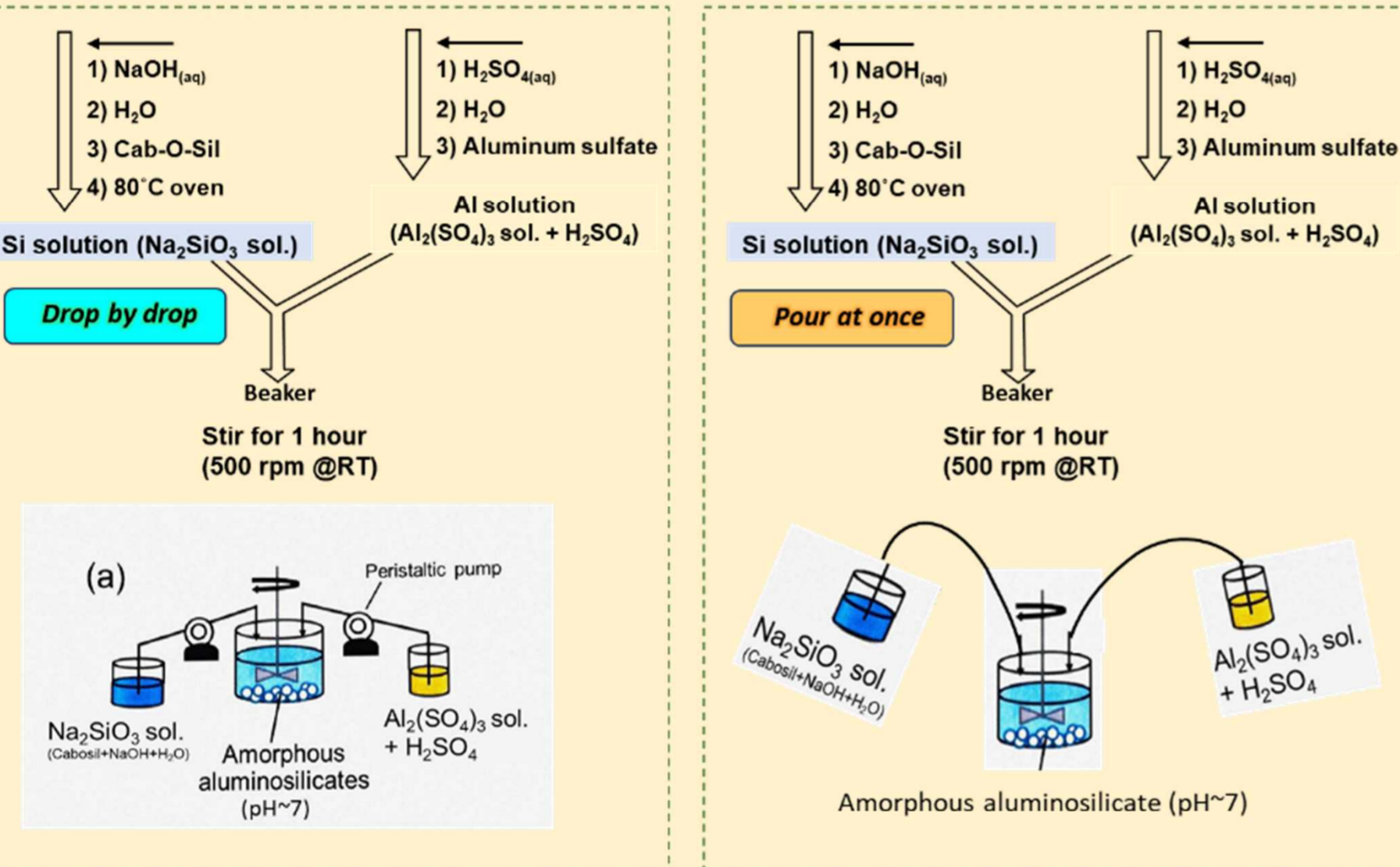
ゲルの組成分布 (均一性) は

- ➡ ゼオライト結晶化における均一核生成に影響
- ➡ ゼオライト結晶粒子径に影響

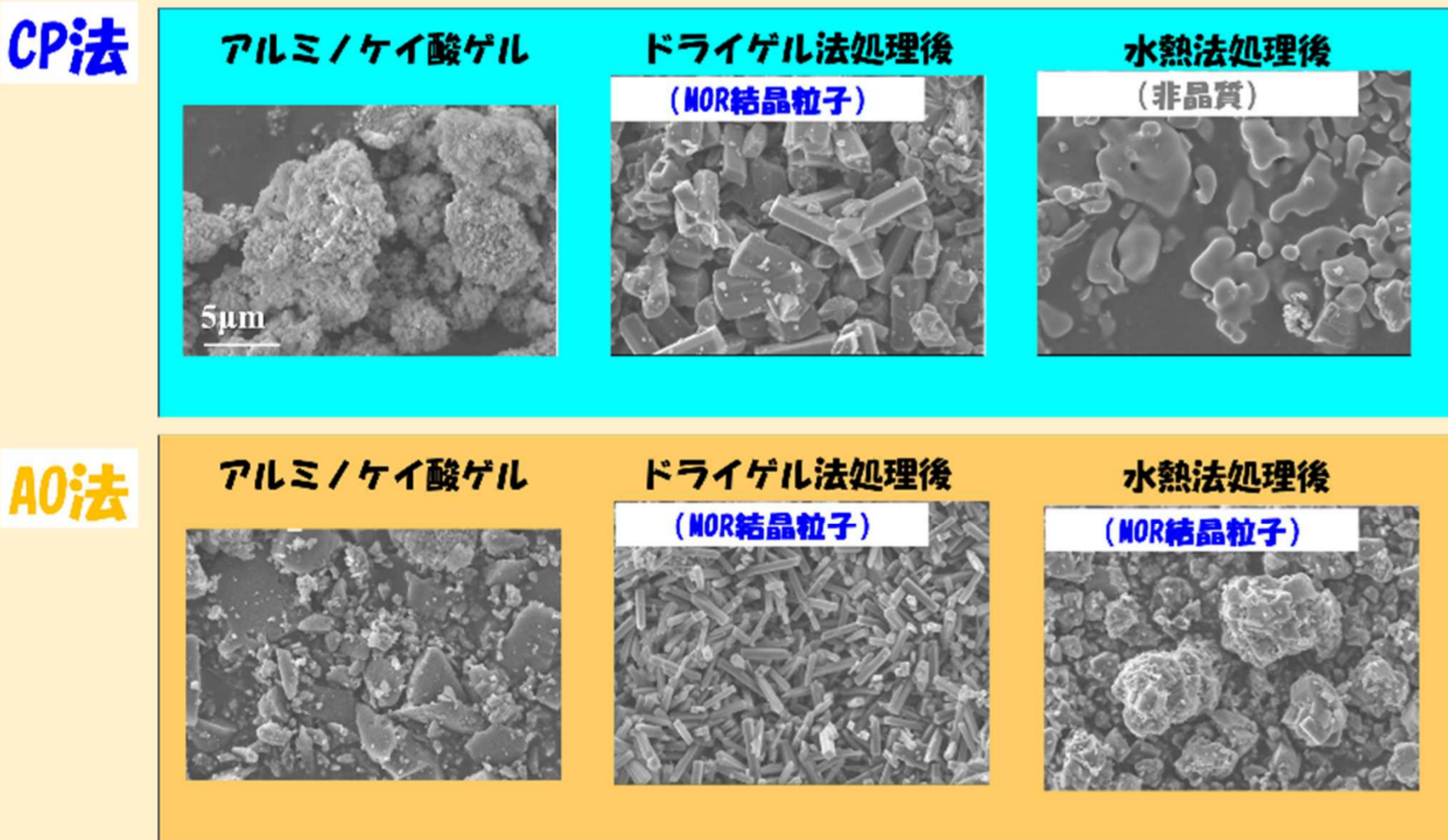
前駆体ゲルの合成条件とそのゲルから形成されたゼオライト結晶のSEM写真

CP法 Co-precipitation Method

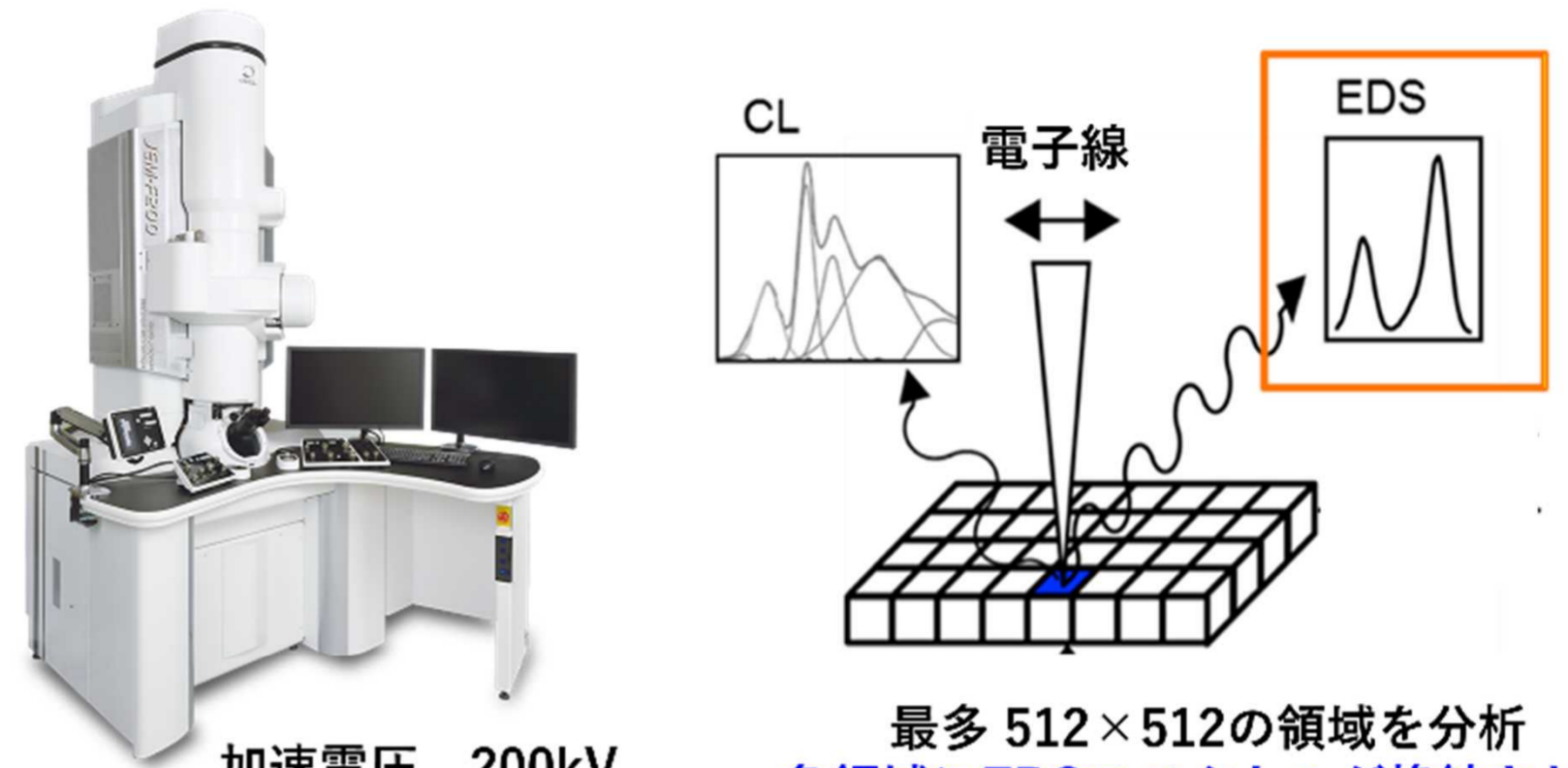
AO法 At-once Method



Hikichi, Chem Asian J. 2020, 15, 2029-2034



STEM-EDS (ハイパーマッピング法)



加速電圧 200kV

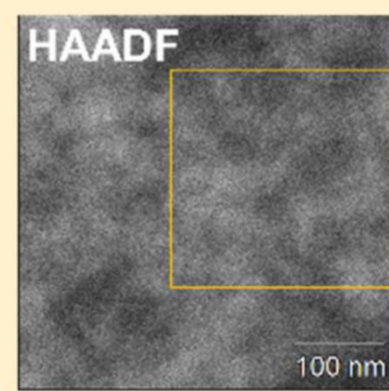
最多 512×512の領域を分析
各領域にEDSスペクトルが格納される

1 pixel : 0.8nm

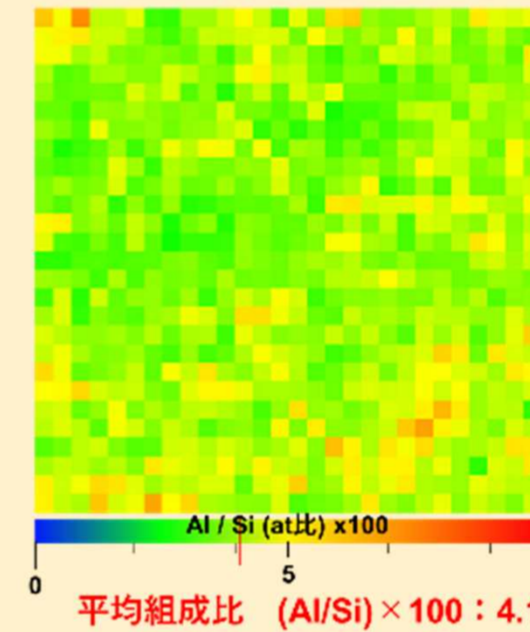
測定時間: 1時間 (1 pixel測定時間: 0.0137秒)

組成分布の解析結果 (濃度分布)

CP法



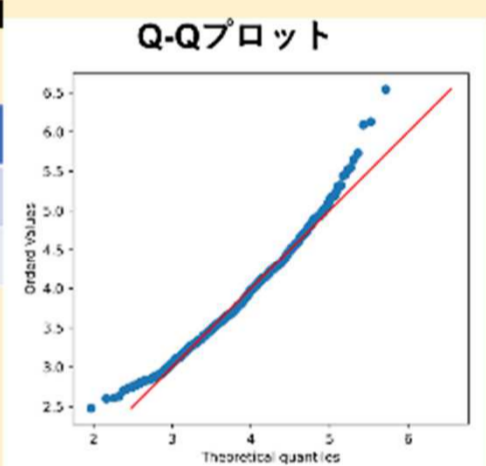
Ai/Siの組成比分布
(バインディングサイズ:11x11)



8.75 nm/pixel
(27 x 27 pix)

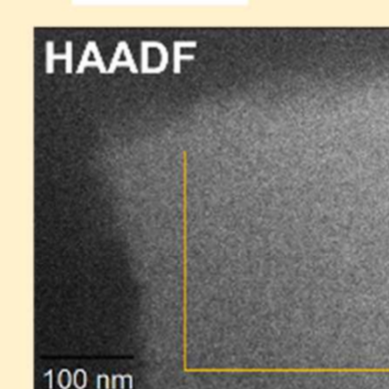
元素	at%
Al K	3.84
Si K	96.14

標準偏差: 0.66

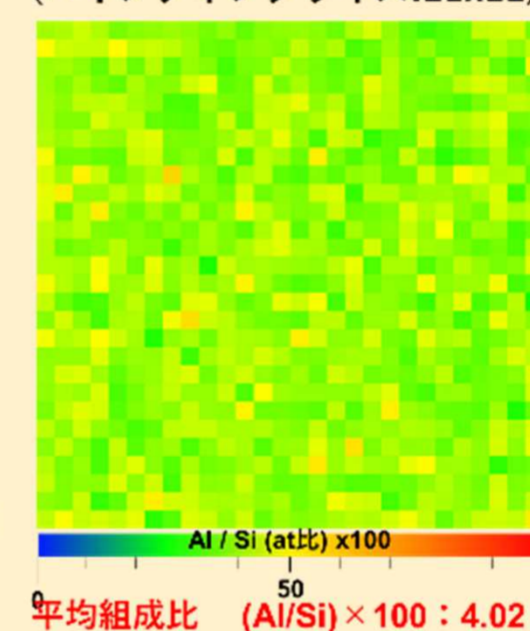


定量メソッド:スタンダードレス
補正メソッド:Cliff-Lorimer
セラミックス協会標準ガラスで校正

AO法



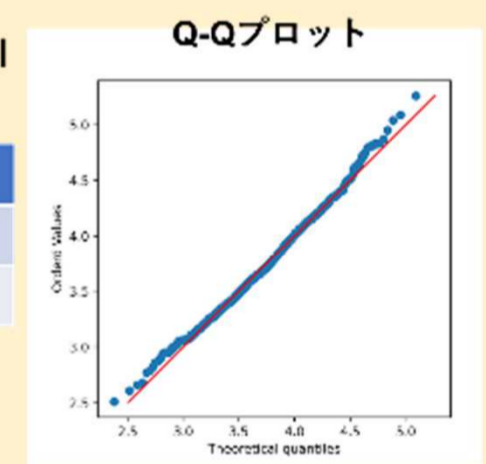
Ai/Siの組成比分布
(バインディングサイズ:11x11)



8.75 nm/pixel
(27 x 27 pix)

元素	at%
Al K	3.73
Si K	96.25

標準偏差: 0.47

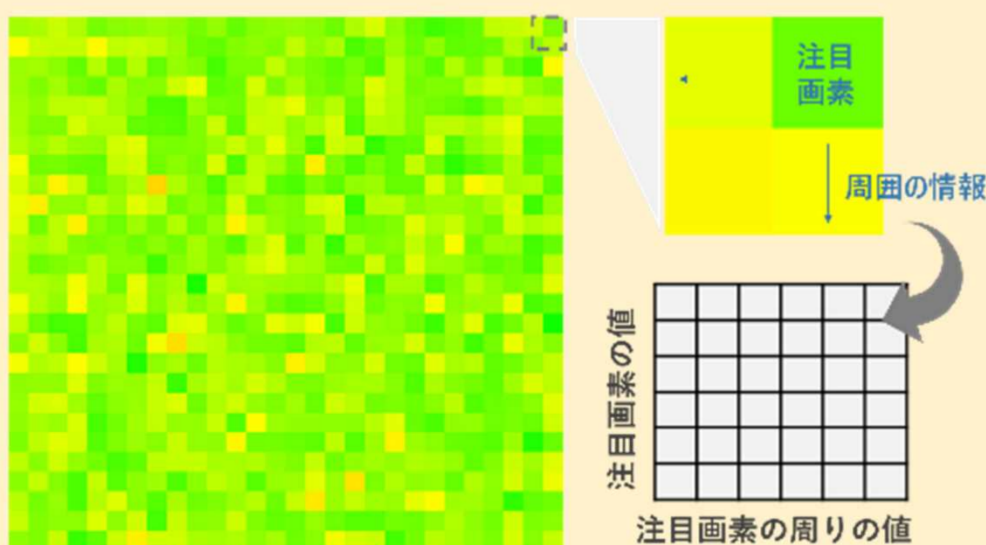


定量メソッド:スタンダードレス
補正メソッド:Cliff-Lorimer
セラミックス協会標準ガラスで校正

組成均一性: AO法 > CP法

組成分布の解析結果 (組成の空間分布)

テクスチャ解析 (Gray-Level Co-occurrence Matrix, GLCM)

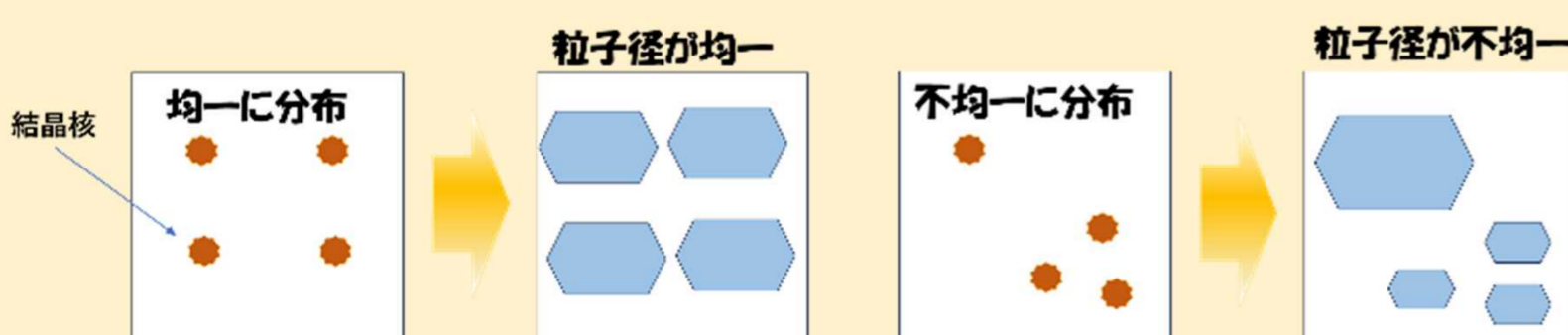


Dissimilarity (不均一性)



$$Dissimilarity = \sum_{i,j} P(i,j) |i-j|$$

ビンディングサイズ 11×11



組成の空間分布: AO法 > CP法

➤ 空間分布の不均一は粒子径分布の不均一を生じる

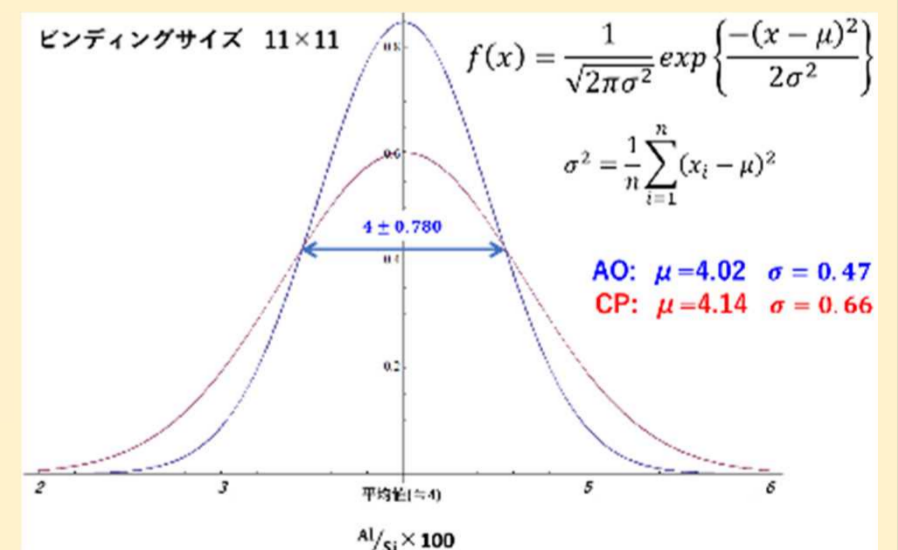
反応溶液環境の化学ポテンシャルの変化量と均一核生成密度 (速度)

$$q_r^* = q_1 \times \exp \left\{ \frac{-\left(\frac{3\pi r^*3}{4v} \times \Delta\mu + 2\pi r^*2\gamma \right)}{kT} \right\}$$

q_r^* : 臨界核密度 $\Delta\mu$: 化学ポテンシャル
 v : 1モル当たりの体積 r^* : 臨界核の半径 (球近似)
 κ : ボルツマン定数 T : 温度
 q_2 : 結晶成長単位の密度 γ : 単位面積当たりの表面エネルギー

組成の均一性が高いと
結晶核の密度が高くなる

➤ 結晶数が多く、結晶サイズが小さくなる



結果の要約

- 昨年度の研究で確立した微細領域 (シングルナノサイズ) の組成分布測定法をゼオライト前駆体ゲルに応用した
- 前駆体ゲルの作製方法 (AO法とCP法) の違いによって、ゲルの組成 (Ai/Si比) の均一性およびその空間分布に差が認められた。
- AO法およびCP法で作製されたゲルを原料として合成したゼオライト結晶の違いを組成分布の均一性評価によって説明した

➤ スケールアップ等のプロセス開発に有用な知見

番号: A-14-5J

PJ: 窒素資源循環社会を実現するための希薄反応性窒素の回収・除去技術開発

テーマ名: N₂O排出量低減を目指した新規ゼオライト触媒の開発と量産化

担当機関名: 三菱ケミカル株式会社

問合せ先: 武脇 隆彦 takahiko.takewaki.mb@mcgc.com



概要

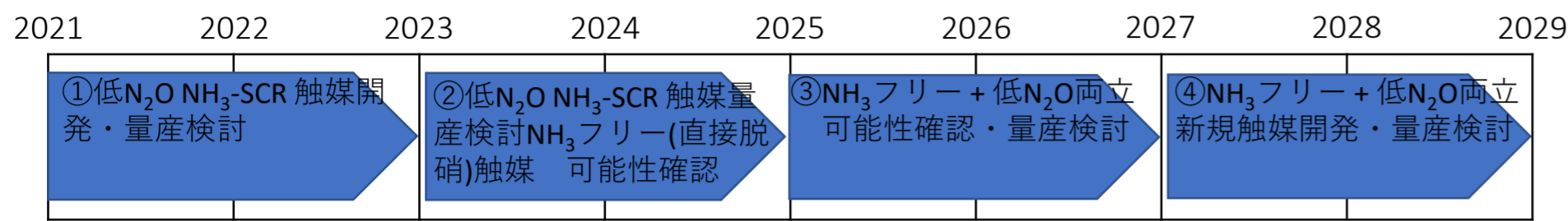


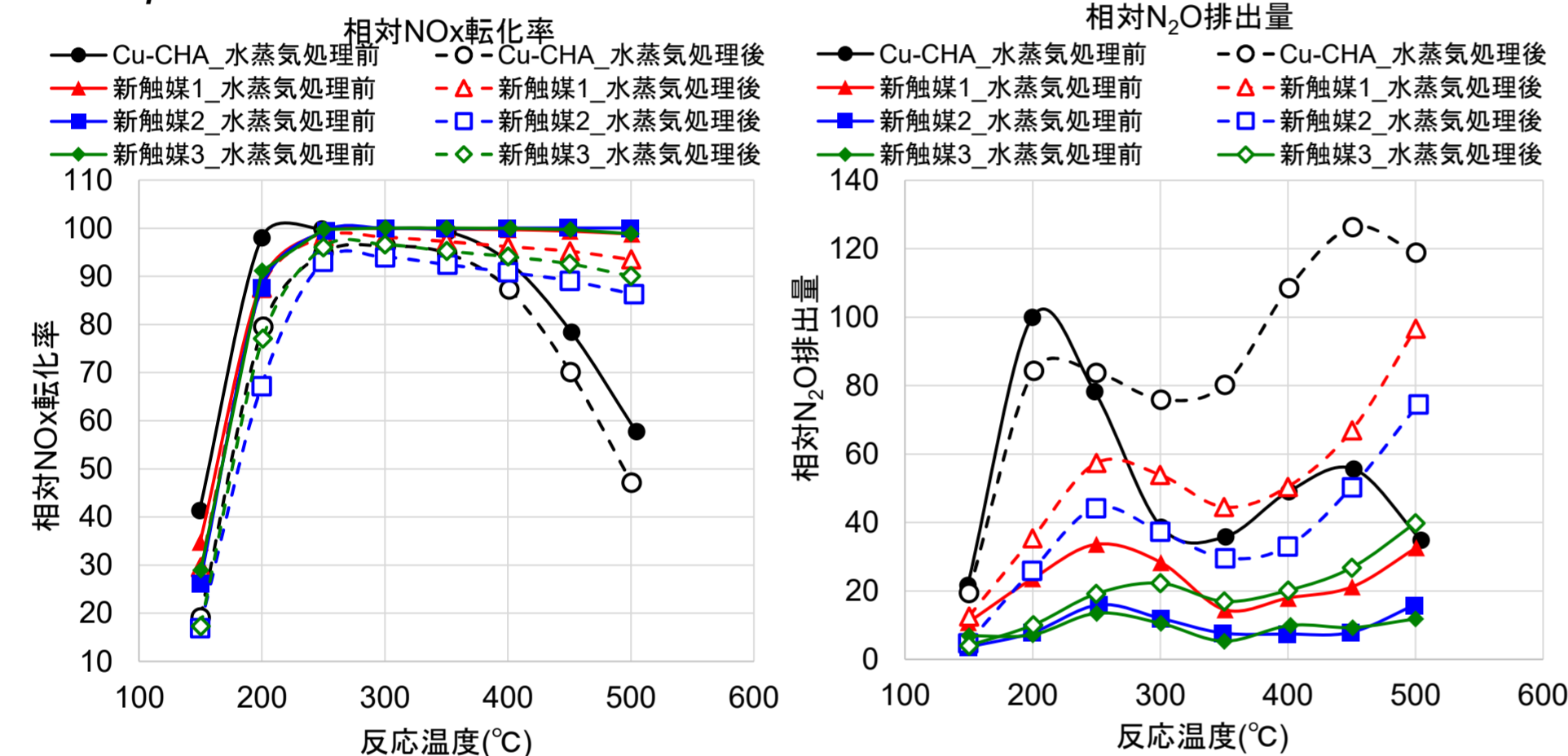
Table with 2 columns: Development Item/Content and Target/Status. Rows include: Development content (high NOx removal, catalyst search), Final target (2029), 2024 target (mass production, NH3-free catalyst), and Current achievements (800°C durability, 70-75% N2O reduction).

現行SCR触媒(Cu-CHA)の課題

Diagram of a car engine showing the SCR process. Includes chemical reactions for NH3-SCR and Cu-CHA. Text highlights issues: high NOx purification but N2O emissions, and the need for improved catalysts.

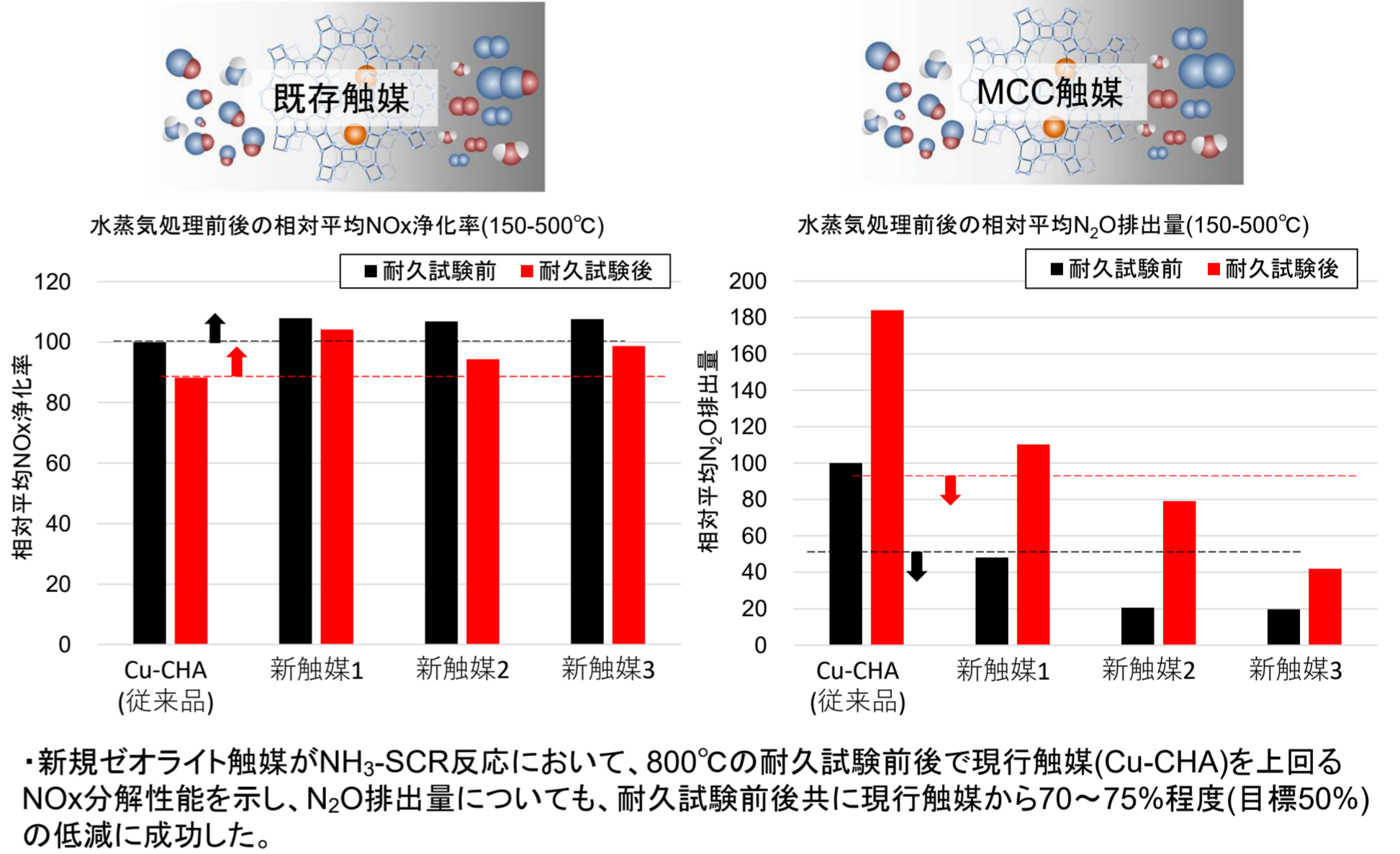
現行触媒(Cu-CHA)と新触媒のNOx浄化性能、N₂O排出量の比較

水蒸気処理条件: H₂O-10vol%, 800°C, 5h, SV = 3000 h⁻¹
反応条件: SV = 200000 h⁻¹, NOx = 350 ppm, NH₃ = 385 ppm, O₂ = 14 vol%, H₂O = 5 vol%, 触媒ペレットサイズ: 600~1000 μm



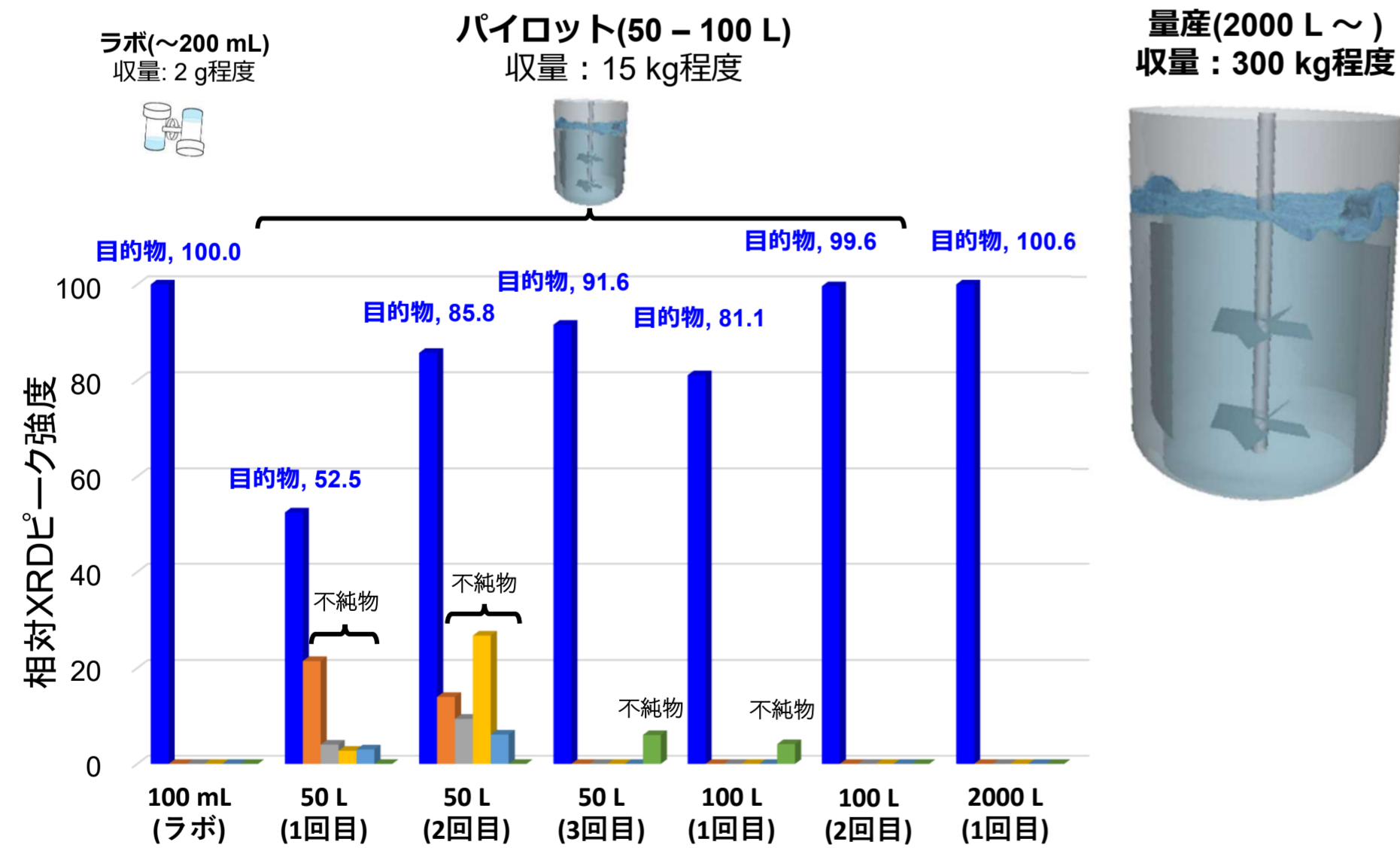
水蒸気処理前後の何れのサンプルにおいても、新規ゼオライト触媒がNOx浄化性能が高く、N₂O排出量が少なかった。

現行触媒(Cu-CHA)と新触媒の平均NOx浄化性能、N₂O排出量の比較



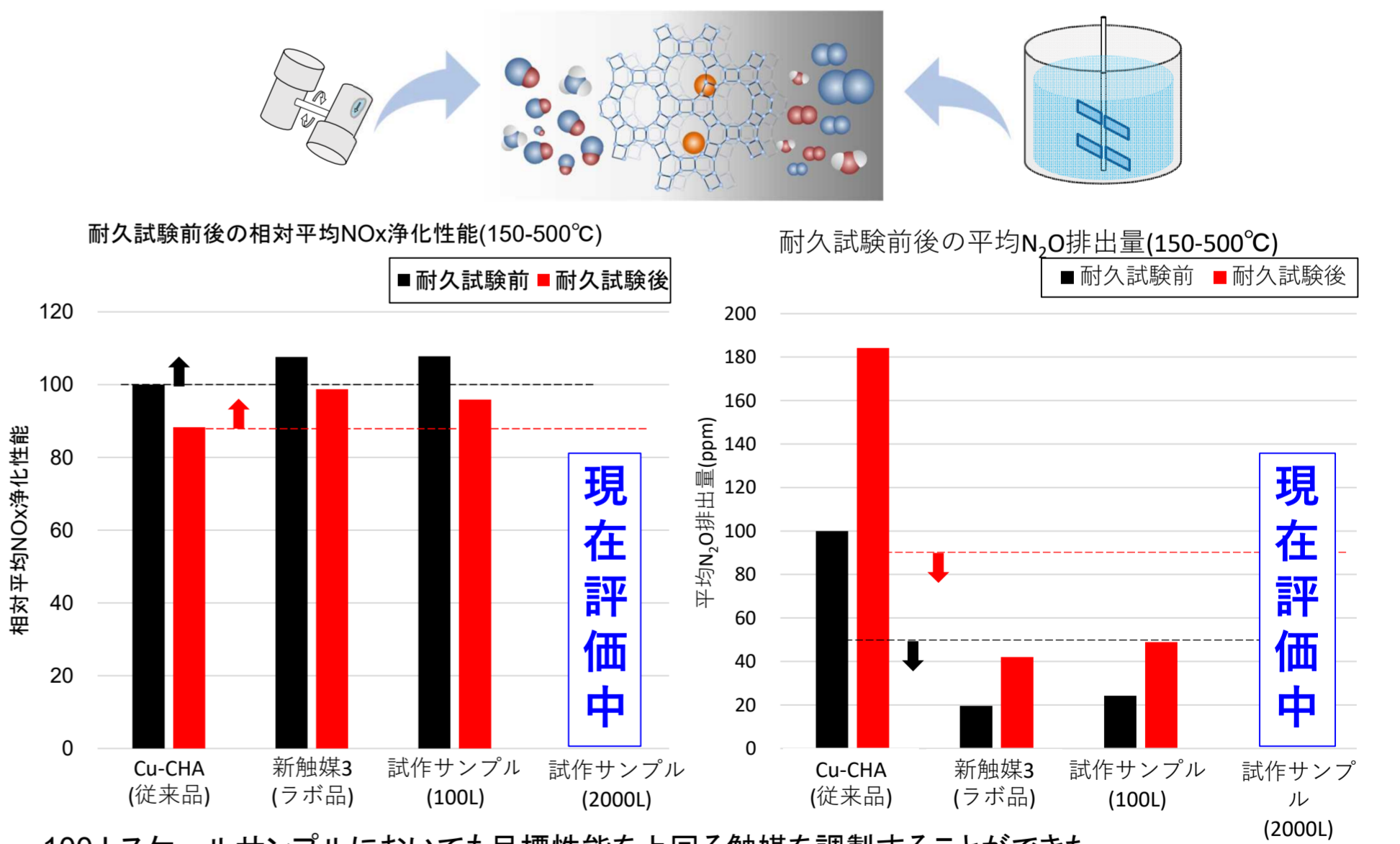
新規ゼオライト触媒がNH₃-SCR反応において、800°Cの耐久試験前後で現行触媒(Cu-CHA)を上回るNOx分解性能を示し、N₂O排出量についても、耐久試験前後共に現行触媒から70~75%程度(目標50%)の低減に成功した。

新規ゼオライト触媒のスケールアップ合成



50L, 100Lスケール試作で不純物低減化に成功。
量産スケール(2000L)での新規ゼオライト合成に成功。

スケールアップ合成品の性能評価結果



100 Lスケールサンプルにおいても目標性能を上回る触媒を調製することができた。
2m³サンプルは現在評価中。

直接脱硝: 各種複合酸化物のスクリーニング

実施事項: スクリーニング

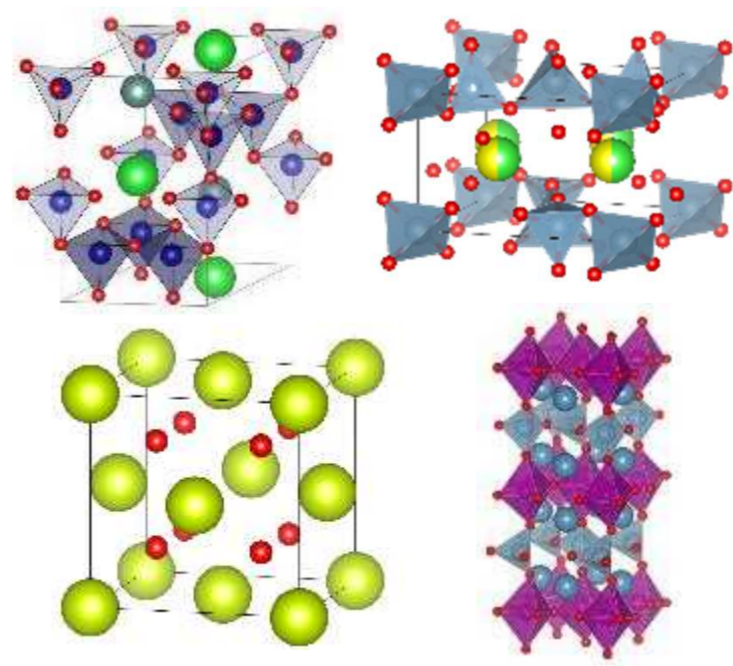
神奈川大学 本橋先生のご協力のもと、様々な構造の複合酸化物触媒をスクリーニング。

成果: 開発の方向性を決定

特定の種類の複合酸化物において活性を示す可能性を見出した。

今後の方針

複合酸化物材料のさらなるスクリーニングと高比表面積化・担持金属検討等により活性向上を目指す。



まとめ

- NH₃-SCR反応において、N₂O排出量が現行触媒(Cu-CHA)の半分以下となる新規ゼオライト触媒の開発・量産化が目標。
- 新規ゼオライト触媒が800°Cの耐久試験前後で上回るNOx分解性能を示し、N₂O排出量についても、耐久試験前後共に現行触媒から70~75%程度の低減に成功した。
- 新規ゼオライト触媒の合成方法、触媒調製方法等で特許を3件出願した。
- 量産スケール(2000L)での新規ゼオライト合成に成功した。

今後の予定

- NH₃を用いない(直接脱硝)触媒の開発・量産化
- 新規ゼオライト触媒製造法のコストダウン検討