

# 産業活動由来の希薄な窒素化合物の循環技術創出 —プラネタリーバウンダリー問題の解決に向けて

【PM氏名】川本 徹(産業技術総合研究所)

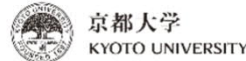
【代表提案機関】産業技術総合研究所

【共同提案機関】東京大, 早稲田大, 東京農工大, 大阪大, 神戸大,  
山口大, 協和発酵バイオ, アストム, 東洋紡, フソウ,  
UBE

【再委託機関】東京工業大, 京都大, 広島大, 山形大, 西部技研  
計17機関(1国研・10大学・6企業)

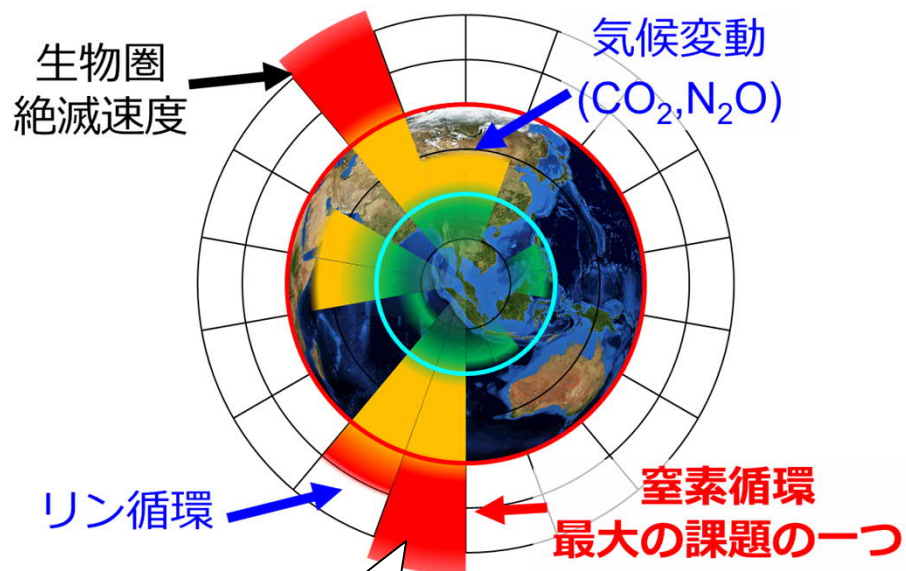


PM 川本徹

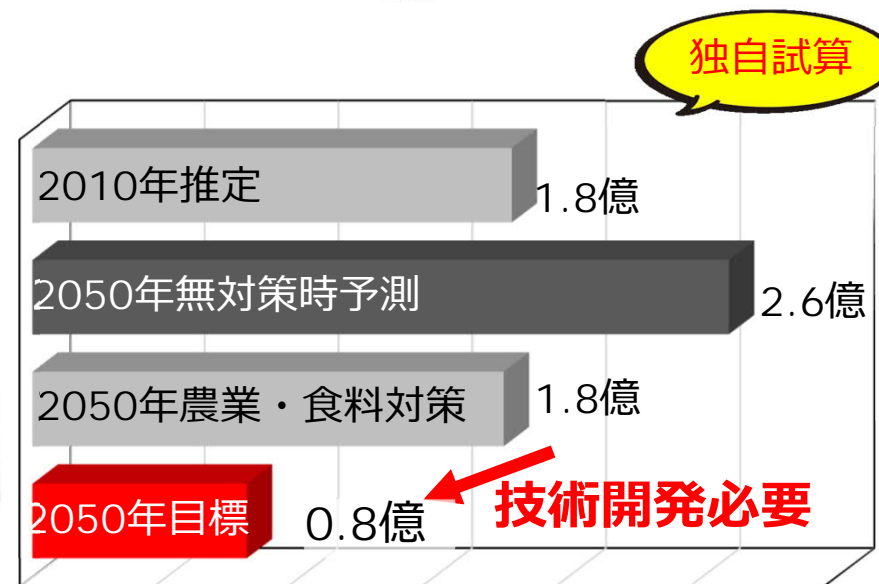
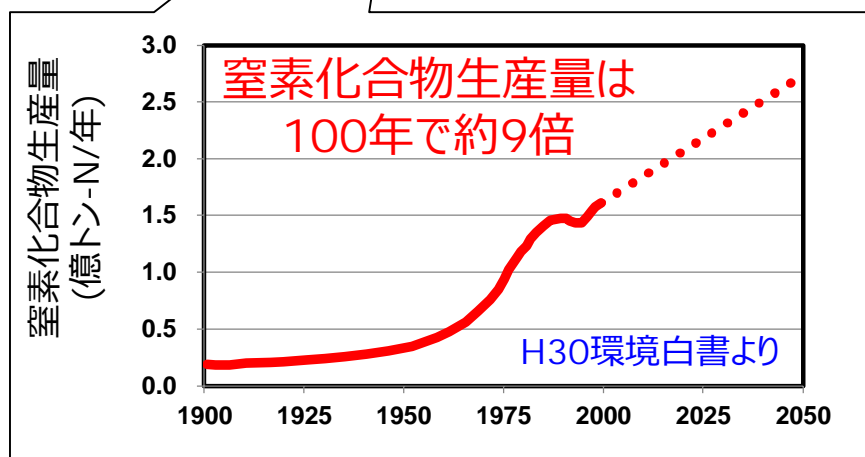


窒素化合物排出は最大の環境問題の一つで、**排出量1億トン-N/年削減が必要**

【プラネタリーバウンダリーの最大の問題の一つ】



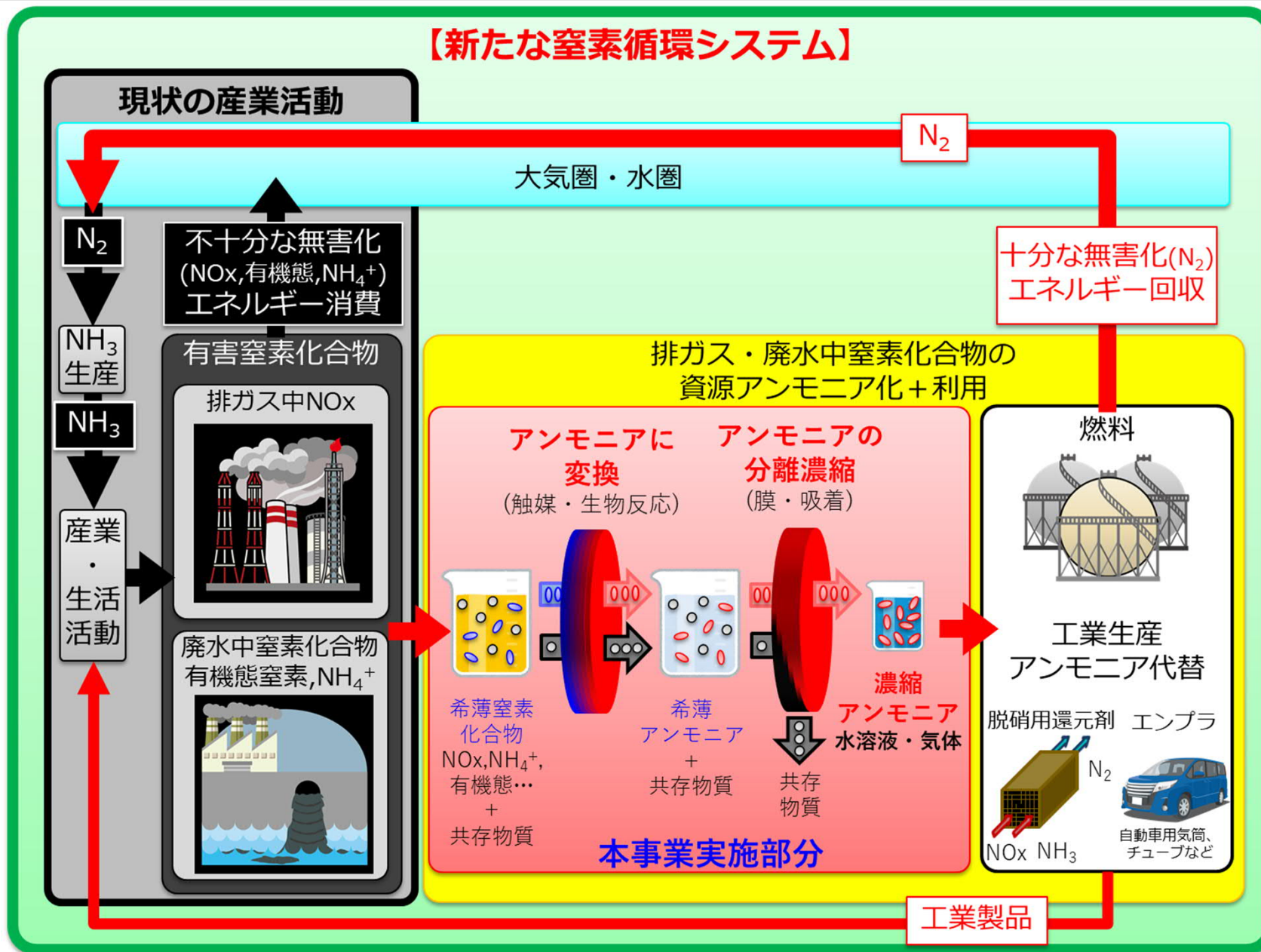
【人為的窒素化合物排出量の目標設定】



**1億トン-N/年の削減を実現する技術開発が必要**

(\*) Cohen. et al. Lancet 389, 1907 (2017)

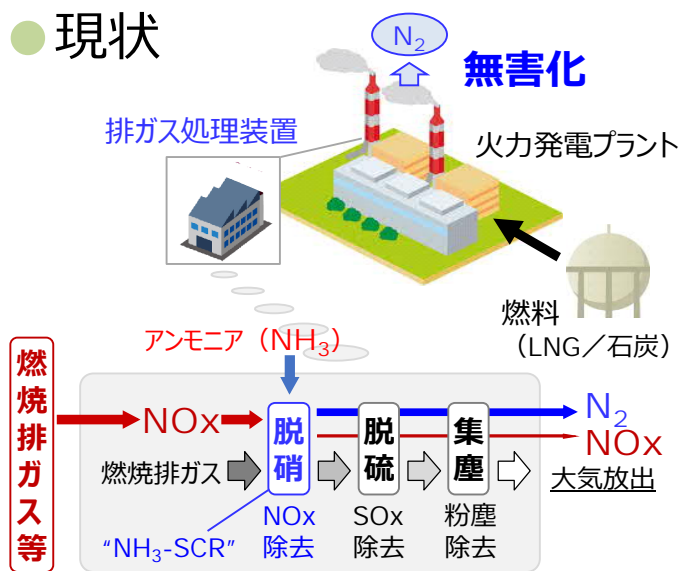
排出量1億トン-N/年削減を実現するための新たな窒素循環システムを構築



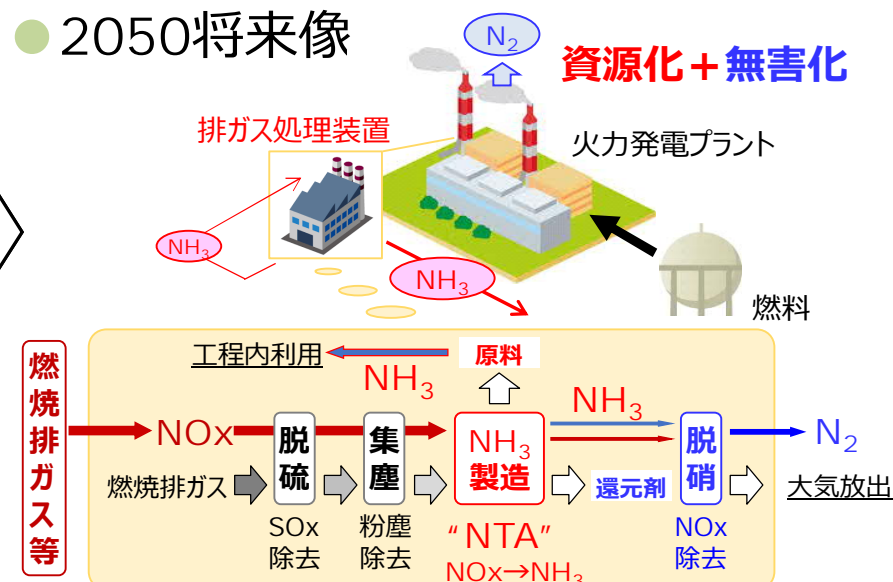
排ガス中NO<sub>x</sub>をNH<sub>3</sub>に変換、脱硝材や工業原料に活用。廃水中窒素化合物はアンモニア資源として回収、燃料や原料として利用

## 排ガス

### ● 現状

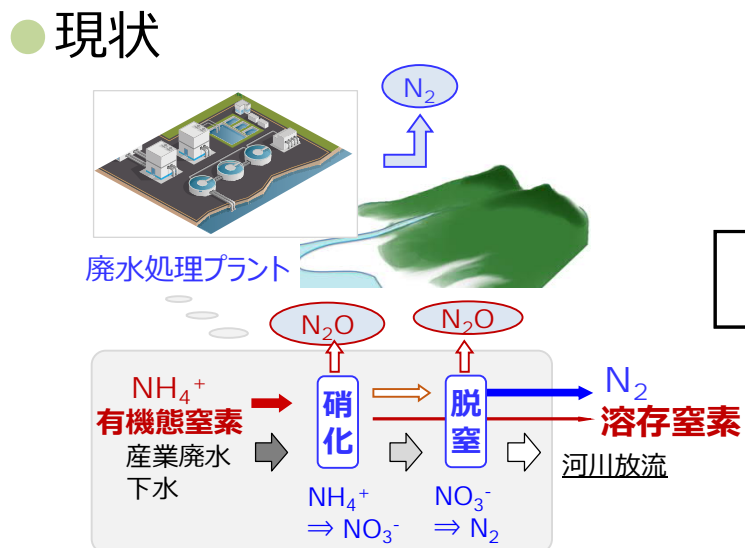


### ● 2050将来像



## 廃水

### ● 現状

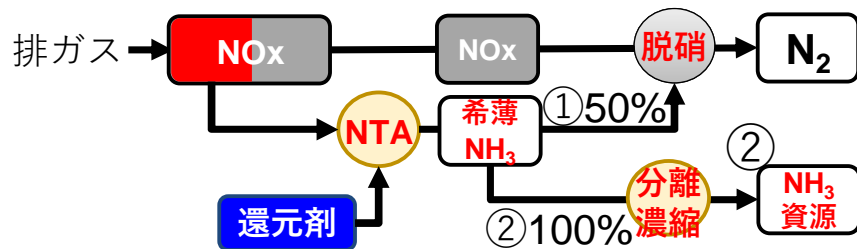


### ● 2050将来像



## 【項目1. 気相NOx無害化・資源化】

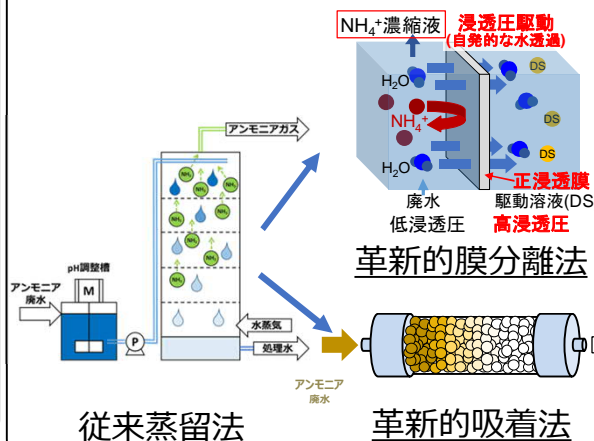
- ①排ガス中低濃度NOx・NH<sub>3</sub>の濃縮
- ②NOx→NH<sub>3</sub>触媒の低温活性向上でエネルギー削減
- ③共存酸素の影響のない手法開発(O<sub>2</sub>分離、酸素下でも使用できる触媒)



- ①変換率50% →アンモニアを脱硝材に利用。NOx完全浄化
- ②変換率100%→分離濃縮し、アンモニア資源へ

## 【項目2-2. 水相資源化(濃縮)】

- ①項目2-1からの様々なNH<sub>4</sub><sup>+</sup>・夾雑物濃度の廃水に適用可能な膜分離/吸着分離の新規開発
- ②超省エネ分離濃縮プロセス構築

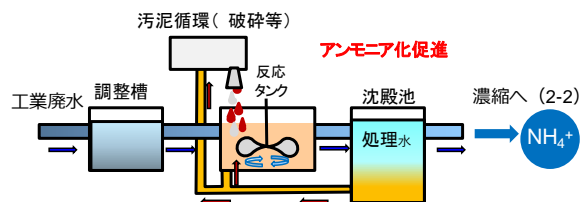


・従来蒸留法の  
1/100以下の消費エ  
ネルギーの達成

## 【項目2-1. 水相資源化(変換)】

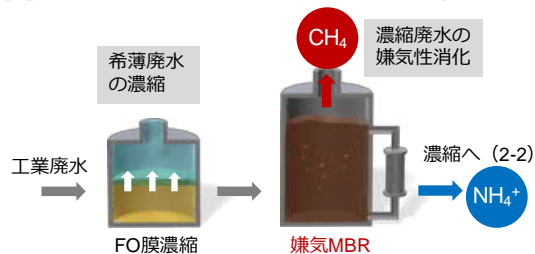
多様な施設・廃水に適用できる好気・嫌気の効率的NH<sub>4</sub><sup>+</sup>変換バイオプロセスの構築

### ● 微好気NH<sub>4</sub><sup>+</sup>変換プロセス (レトロフィット、低濃度廃水)



- ・NH<sub>4</sub><sup>+</sup>消失阻止
- ・余剰汚泥を窒素源として利用

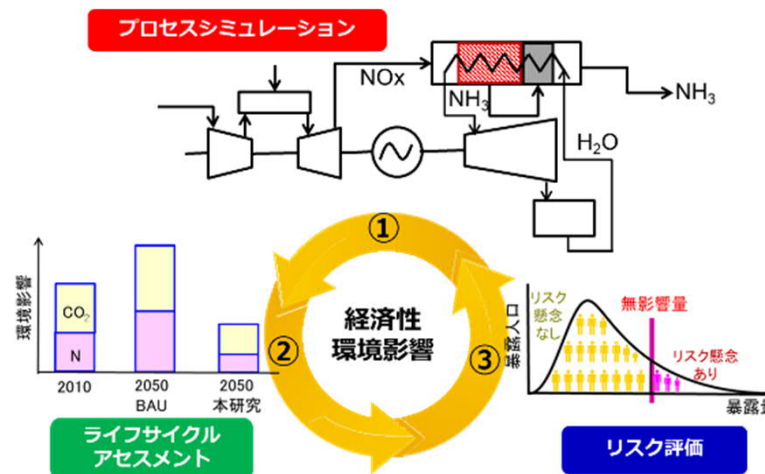
### ● 高濃度窒素対応嫌気膜分離活性汚泥法(MBR) (新設、高濃度廃水)



- ・高窒素濃度障害への耐性賦与
- ・高省エネ性、コンパクト

## 【項目3. 全体像構築】

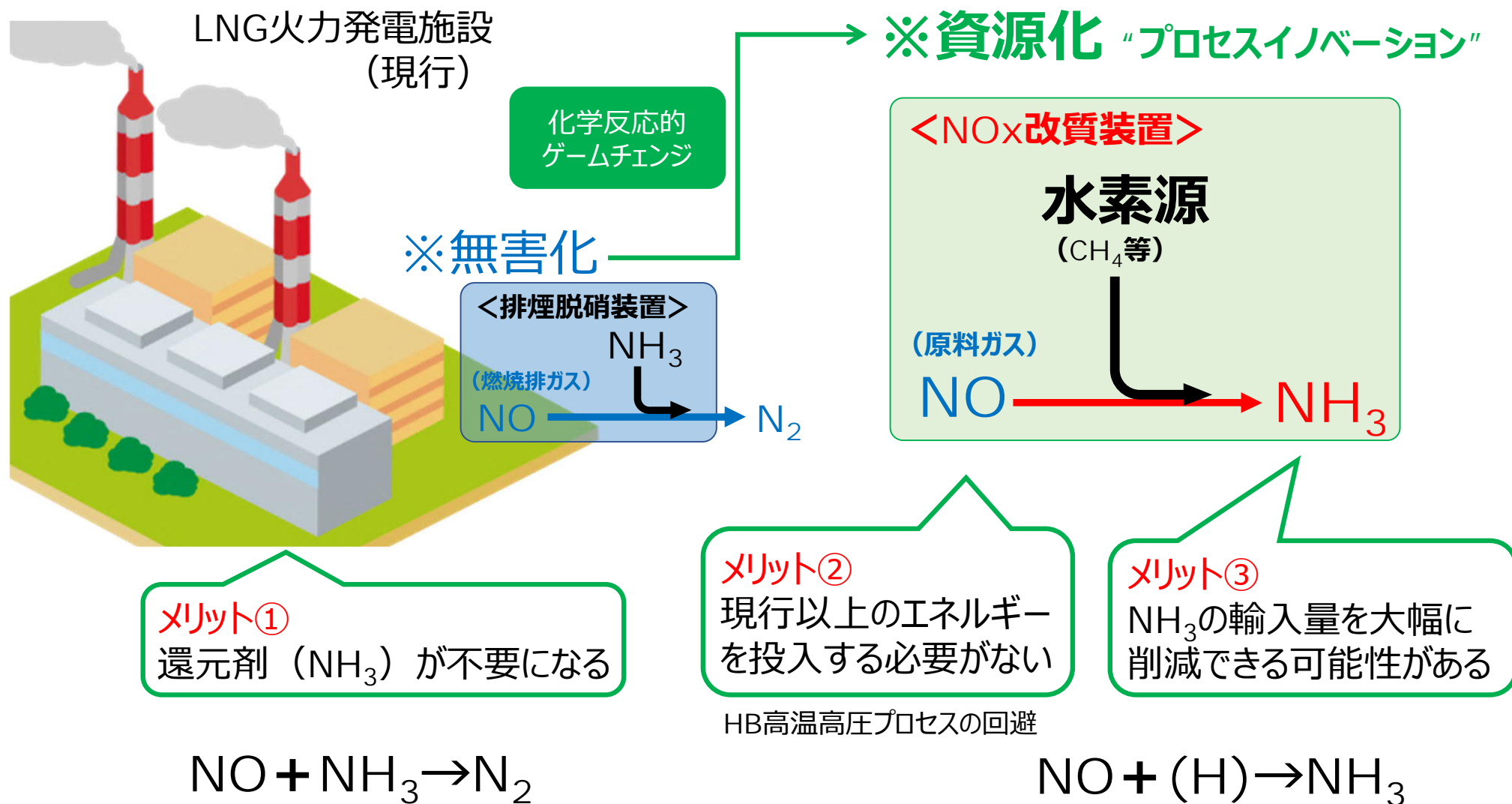
- ①全体プロセス設計による実機・パイロット等具現化
- ②LCA・リスク評価技術に立脚した経済性・環境影響評価



2024年にベンチ実証、2029年にパイロット実証のスケジュールに沿って開発を進める

	2020	2021	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028	2029	2039	2050
<b>全体計画</b>	基礎技術の確立			ベンチスケール実証		パイロット実証に向けた技術構築・設置			パイロット実証		実用化普及	
<b>気相中窒素化合物アンモニア資源化</b>	NOx無害化 ・高性能NTA触媒の開発 ・高性能NOx吸着材の開発			NOx無害化 ・2stepNTA触媒システム設計		NOx資源化 ・実プロセスの課題抽出			実ガスパイロット実証		窒素資源循環技術の実用化・普及  プラネタリーバウンダリー問題の解決	
<b>水相中窒素化合物アンモニア資源化</b>	水相NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 変換 ・窒素変換微生物群集の構築			水相NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 変換 水相NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 資源化 ・ベンチ実証		水相NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 変換 ・パイロット設計諸元の決定と運転手法の確立			実廃水パイロット実証			
	水相NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 資源化 ・膜・吸着材開発					水相NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 資源化 ・パイロット設計・パイロット用モジュール作製						
<b>窒素循環システムの構築</b>	プロセス・環境影響評価 ・プロセスモデル・サプライチェーンモデルの作成			プロセスの設計 ・省エネ性評価 ・インベントリデータ作成		窒素循環プロセスの設計 ・パイロットプラント評価 ・導入地域の環境影響評価			窒素循環システム設計			

## NOx to Ammonia(NTA)触媒



脱硝はそのままNH<sub>3</sub>を活用。他用途活用へ、得られたNH<sub>3</sub>の濃縮技術も開発。

## 2Step-NTAシステム

- NO → NO<sub>ad</sub> (吸着・濃縮)
- NO<sub>ad</sub> + 還元剤 → NH<sub>3</sub>

第一工程で酸素分離することで効率的なNTA反応が可能に

八二カムローターの役割:

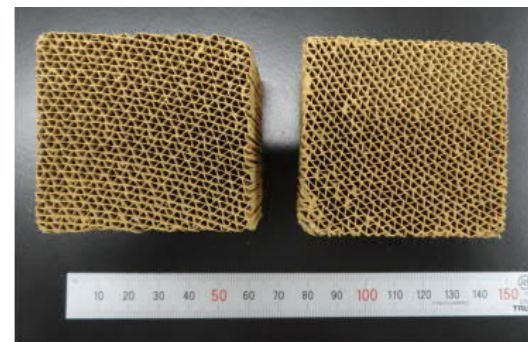
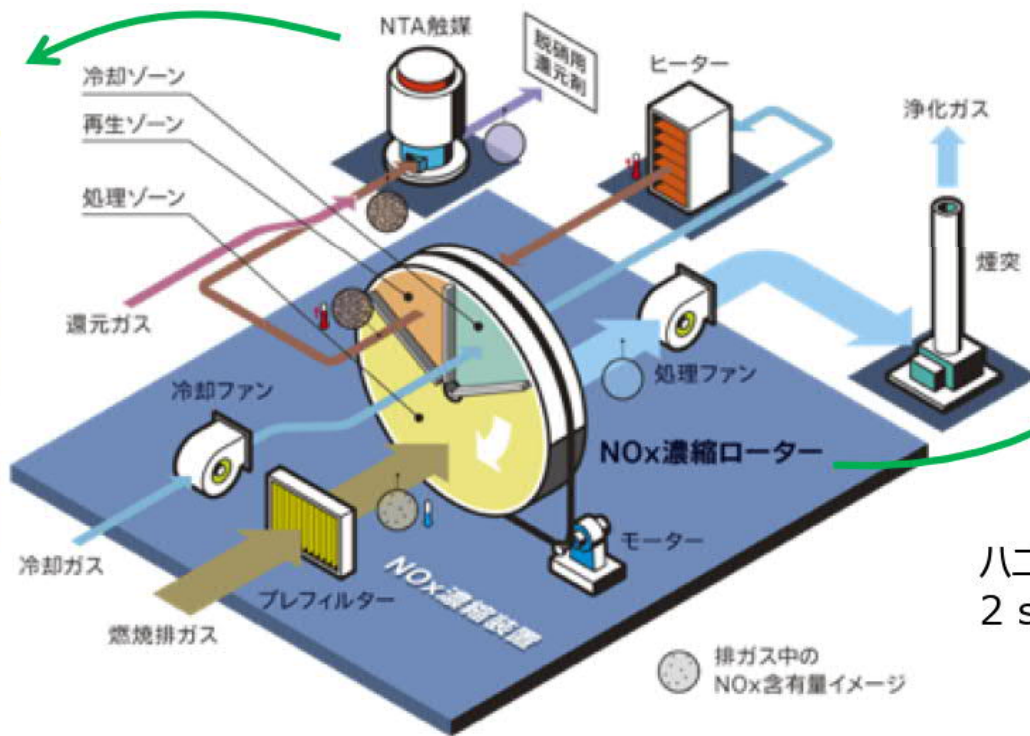
- ① 燃焼排ガスからのNO<sub>x</sub>選択吸着 (処理ゾーン)
- ② 酸素非共存冷却ガスにより産総研・NTA触媒へ濃縮NO供給 (再生ゾーン)

NTA触媒は後置



NTA大型反応器@産総研福島

+還元剤  
 NO<sub>ad</sub> → → → NH<sub>3</sub> (NTA)



八二カムテストピース  
NO<sub>x</sub>吸着材 (Pdゼオライト) コート済み

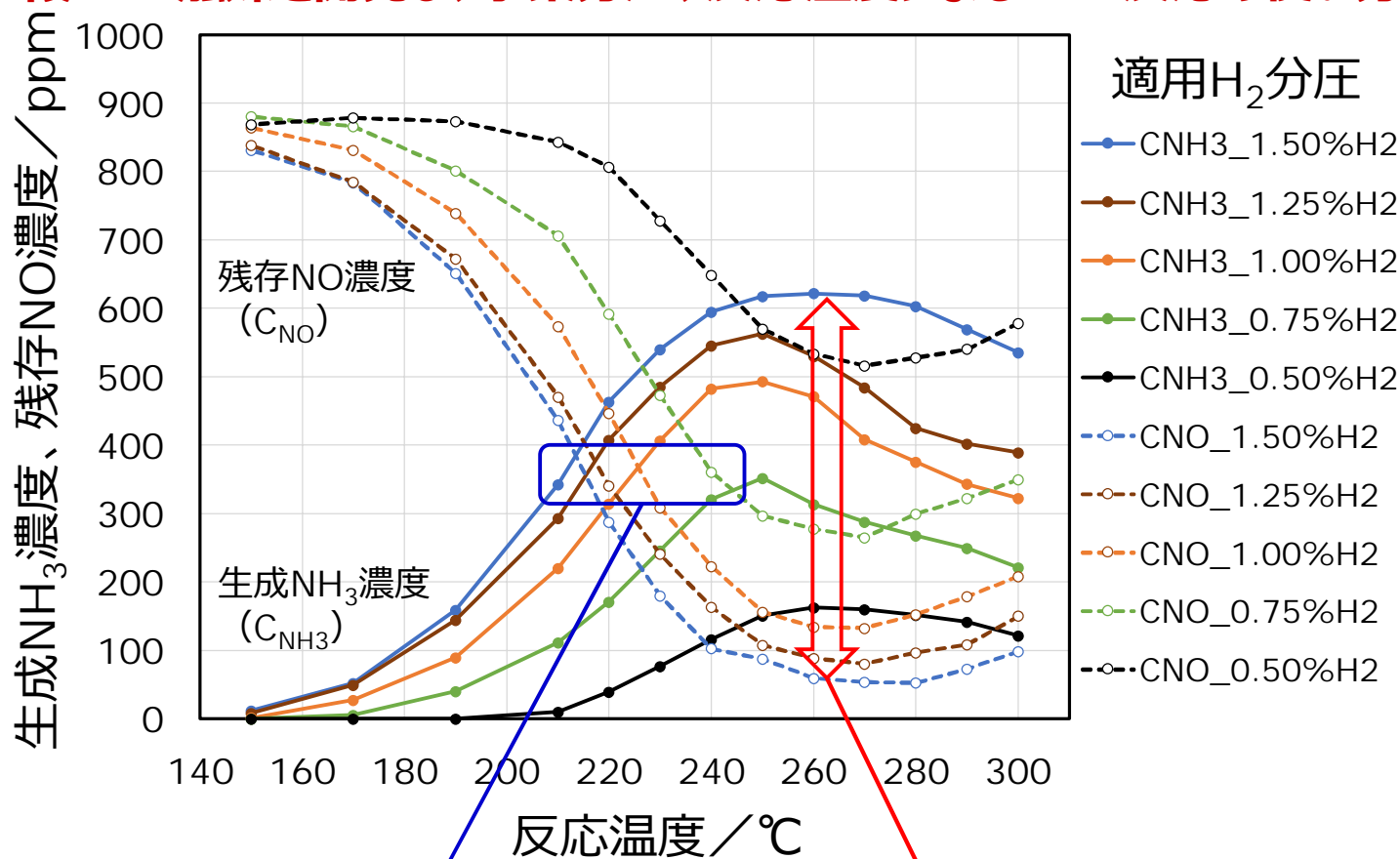
NO → NO<sub>ad</sub> (吸着・濃縮)

排ガスから有価物! ?  
**NTA =**  
**NO<sub>x</sub> To Ammonia**

八二カムローター型  
 2 step NTA触媒システム  
 作図 西部技研



## 高効率一段NTA触媒を開発し、水素分圧、反応温度によるNTA反応の使い分けを提案



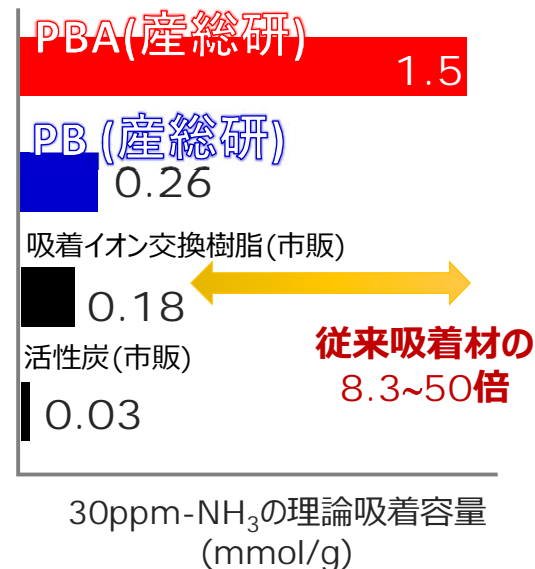
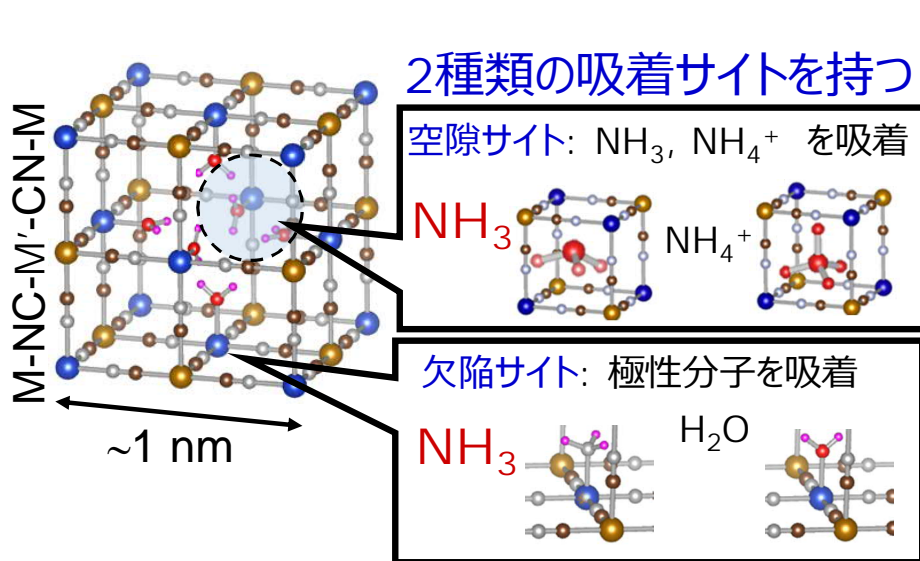
**NH<sub>3</sub>供給が不要なNH<sub>3</sub>-SCRの実現**

クロスポイント  $C_{NO} = C_{NH3}$   
 $H_2$ -NTA + NH<sub>3</sub>-SCRでN<sub>2</sub>へ  
 わずかP<sub>H2</sub>=0.75%で実現可能

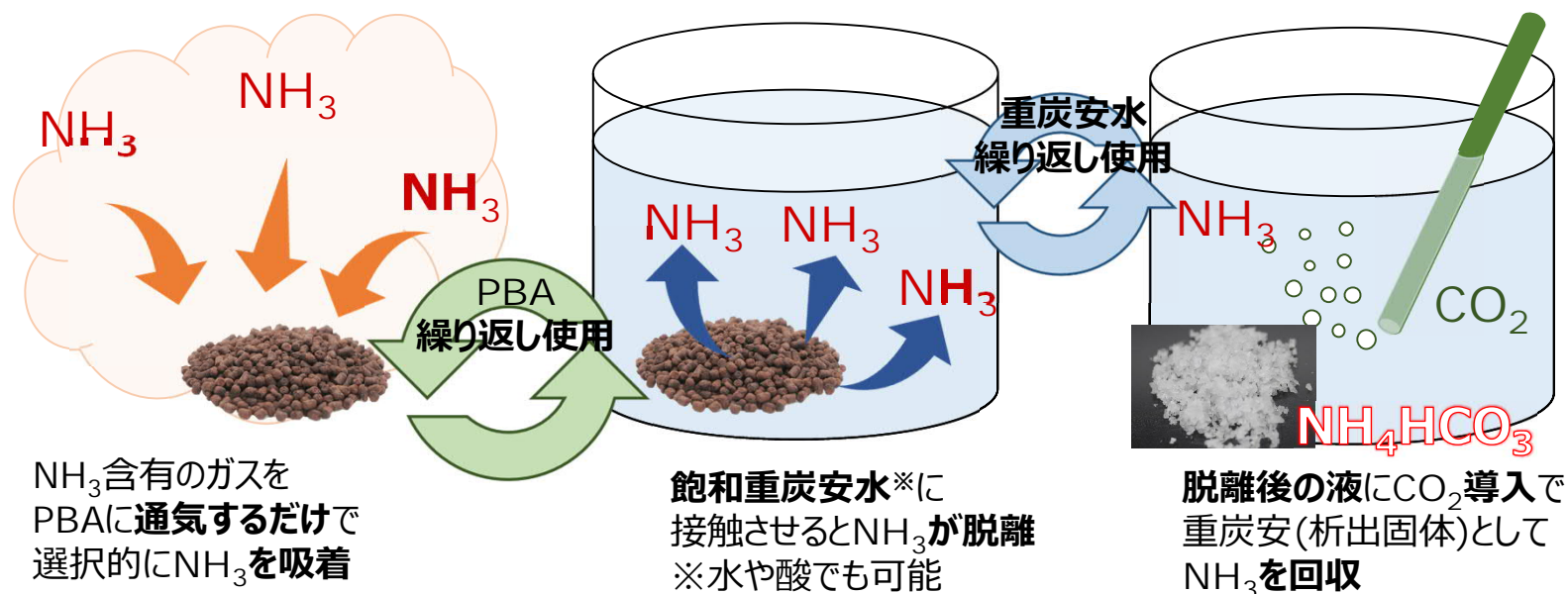
**NH<sub>3</sub>の吸着濃縮プロセス(右図)に接続し、燃料や工業生産アンモニア代替のための資源化を実現**

生成NH<sub>3</sub>量が残存NO量よりも多い  $C_{NH3} \gg C_{NO}$   
 NH<sub>3</sub>の分離濃縮プロセスへ  
 濃縮プロセスで利用可能なNH<sub>3</sub>量は  $C_{NH3} - C_{NO}$

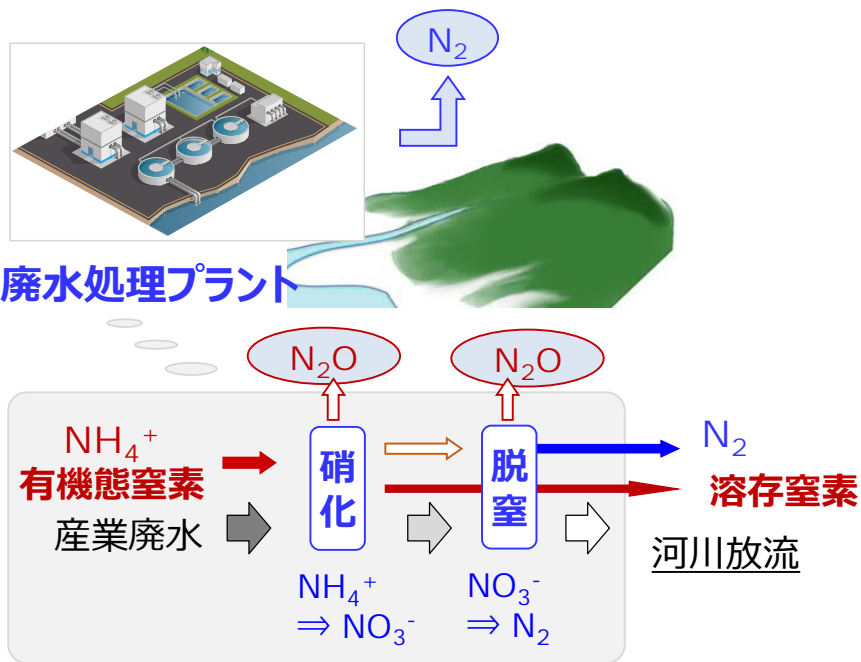
## プルシアンブルー型錯体(PBA)が高いNH<sub>3</sub>吸着能を示すことを発見



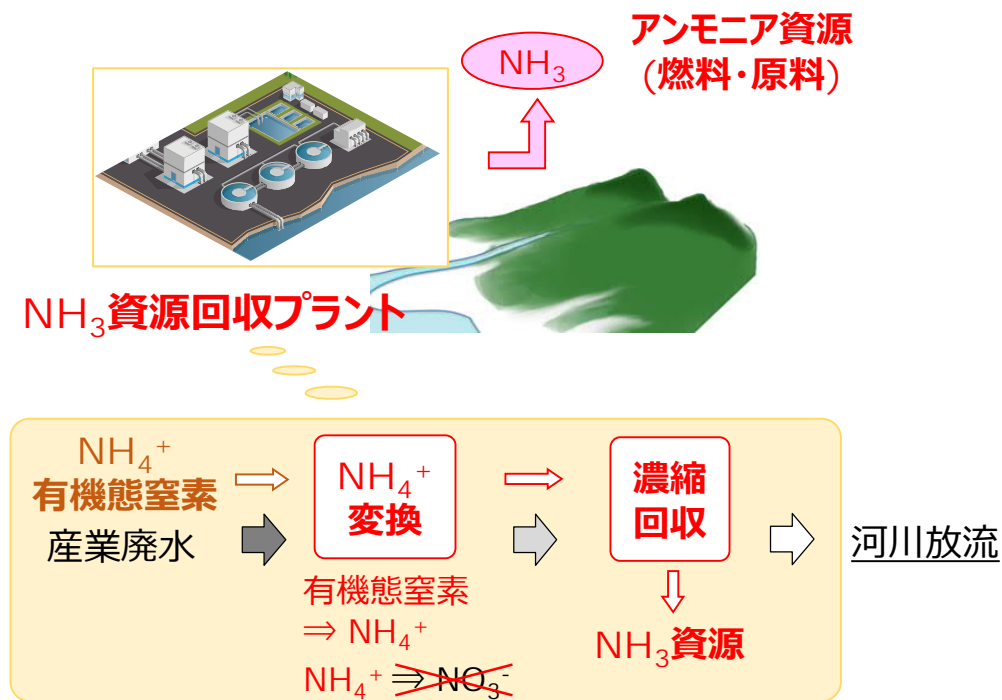
## NH<sub>3</sub>を重炭安(NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>)固体として濃縮回収



## ● 現状

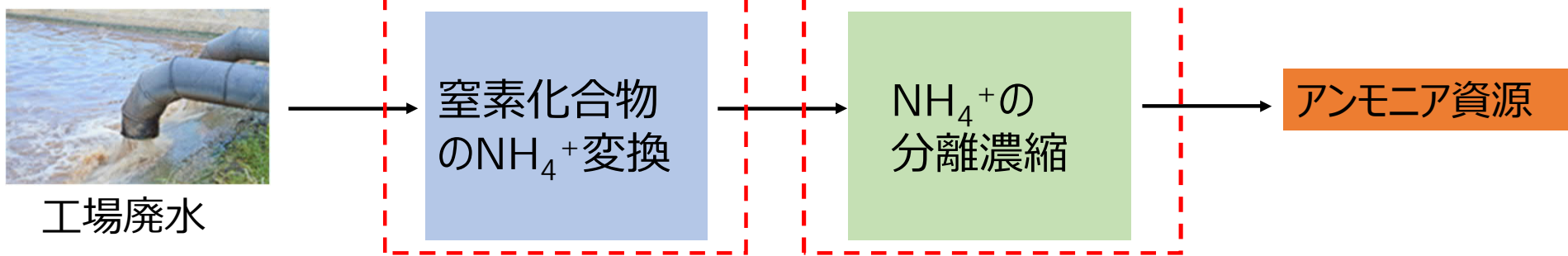


## ● 2050将来像

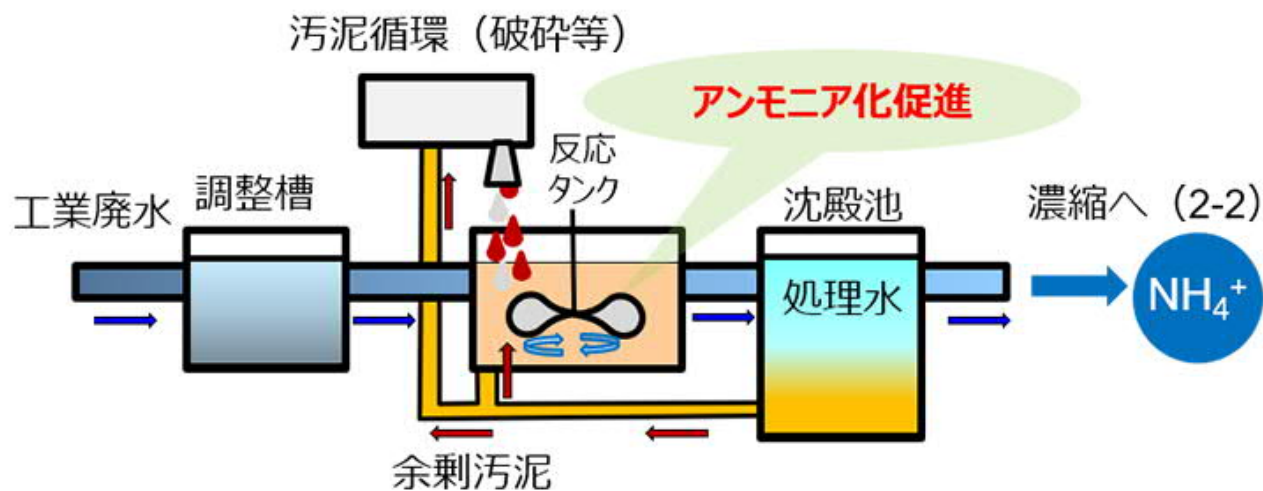


### 研究開発項目 2 - 1

### 研究開発項目 2 - 2

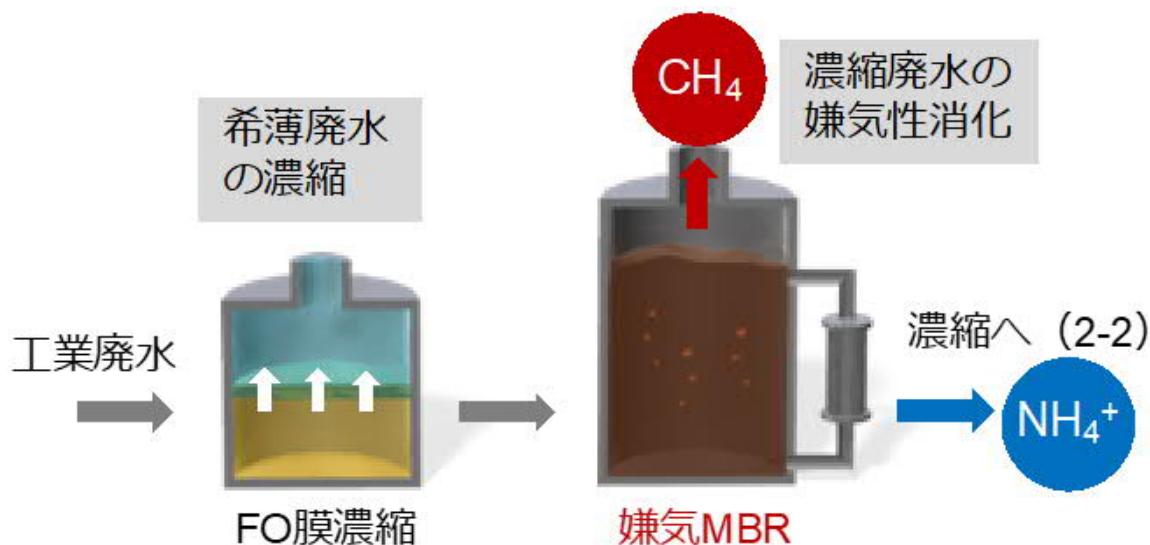


## ● 微好気NH<sub>4</sub><sup>+</sup>変換プロセス (レトロフィット、低濃度廃水)



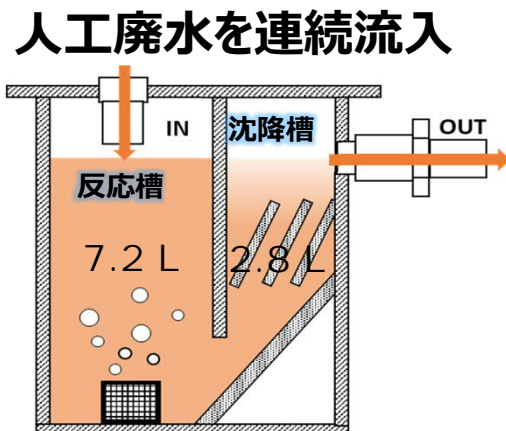
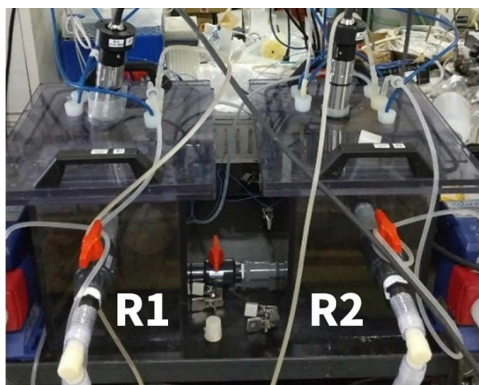
- ・NH<sub>4</sub><sup>+</sup>消失阻止
- ・余剰汚泥を窒素源として利用

## ● 高濃度窒素対応型嫌気MBR (新設、高濃度廃水)

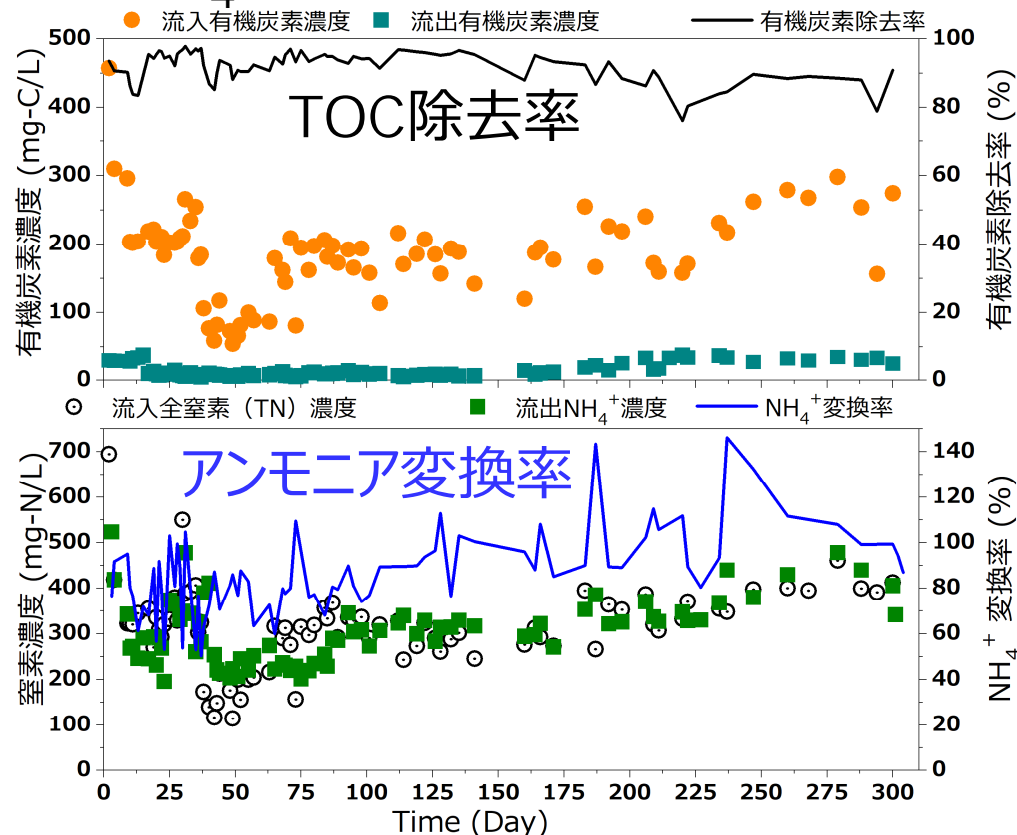


- ・高窒素濃度阻害への耐性賦与
- ・省エネ性が高く微生物制御を容易にするコンパクト化

## ● 簡易型 (一槽式) 装置による微生物性NH<sub>4</sub><sup>+</sup>変換プロセスの性能評価



リアクター (2連)	期間 [day]	HRT [hrs]	SRT [days]	曝気風量 [L/min]
R1	0~300	11.2	5	2.0
R2				(溶存O <sub>2</sub> 濃度0.1 mg-O <sub>2</sub> /L)

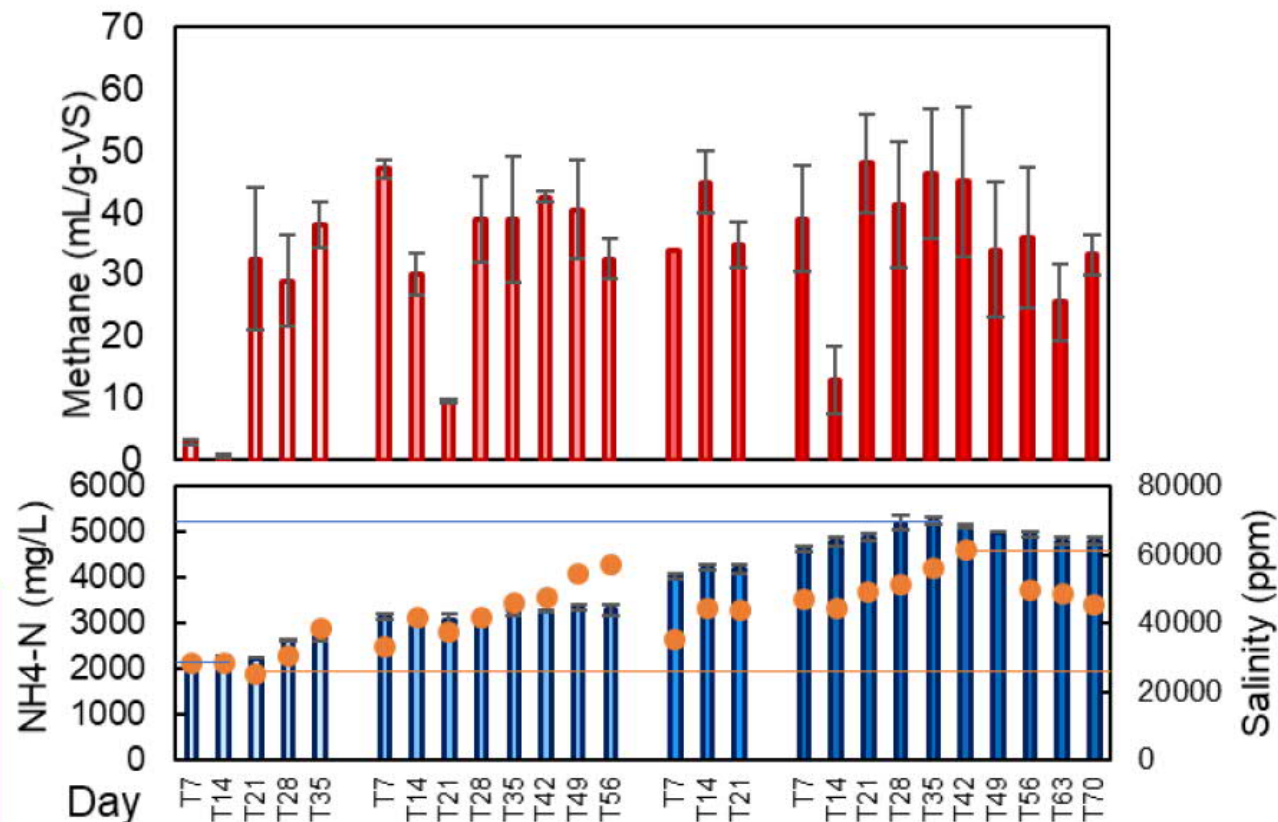
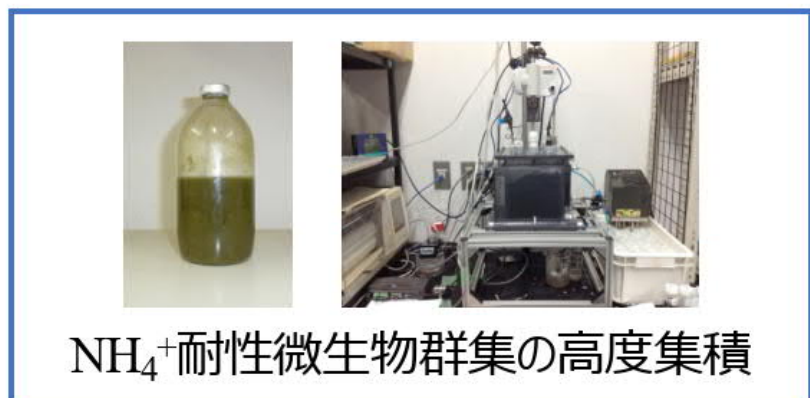


- 発酵産業廃水の長期安定処理
- 廃水中の炭素化合物を除去しながら高いアンモニア変換率(>80%)を達成

## ➤ Bioaugmentationに用いる耐性微生物群集の構築



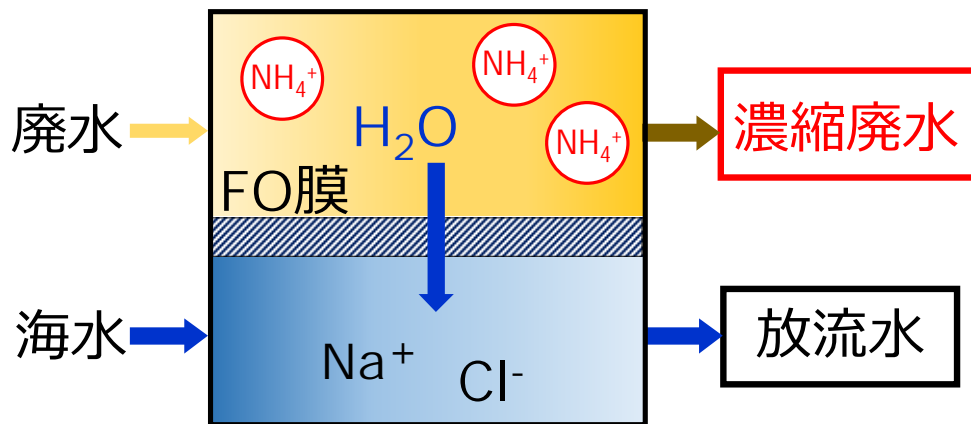
FO濃縮廃水を模した合成廃水によるNH<sub>4</sub><sup>+</sup>馴致



海洋底泥を微生物ソースに用いたNH<sub>4</sub><sup>+</sup>・塩類耐性微生物群集の構築例

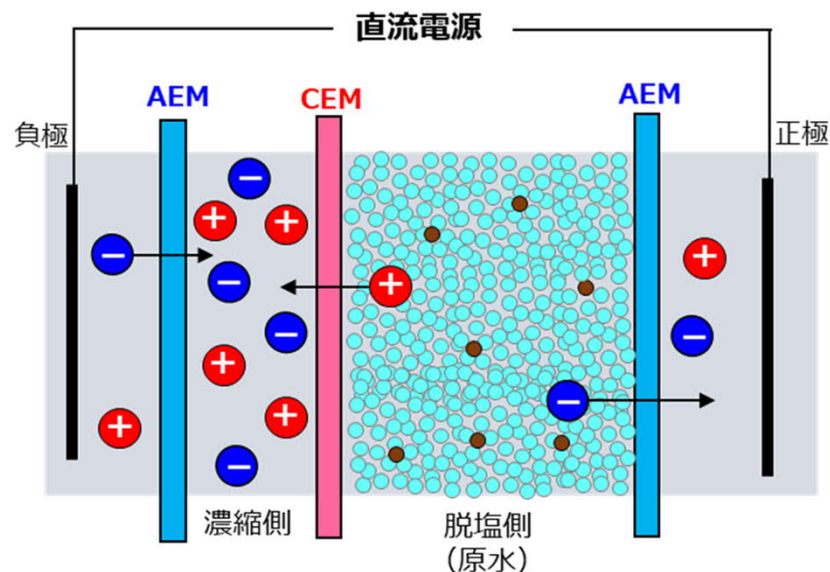
## 多様な技術を組合せ、各廃水へ対応(濃縮の数値は一例)

正浸透膜：超省エネ 500mg/L→5,000mg/L

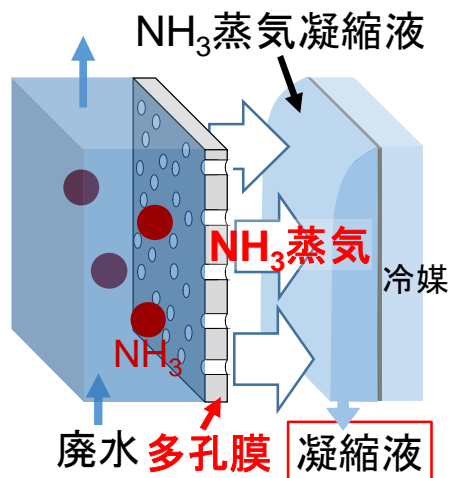


- FOプロセス後に生じた希釈海水はそのまま放流可能
- 濃縮にかかるエネルギーはポンプ動力のみ

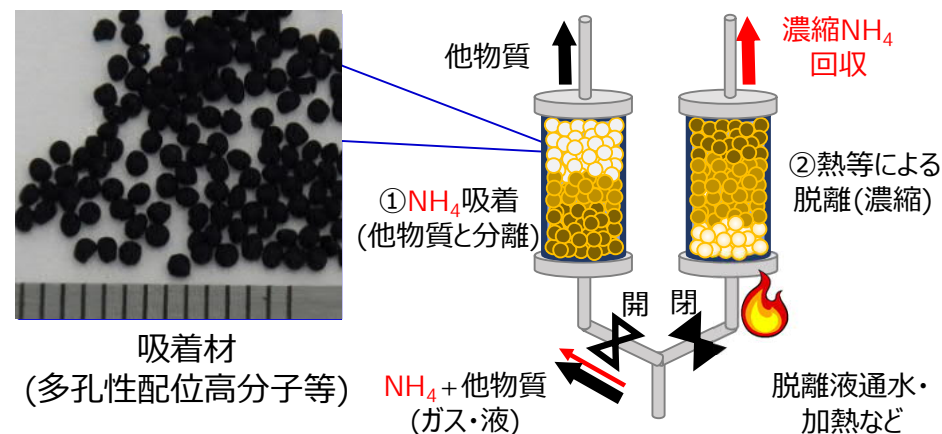
イオン交換膜：Ca除去, 3,000mg/L→3%

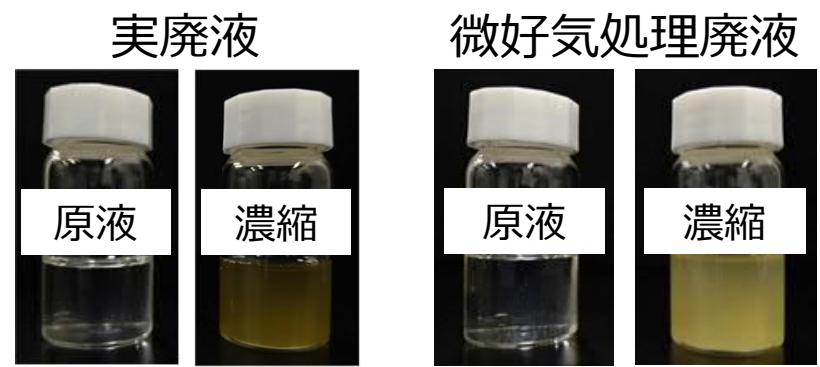
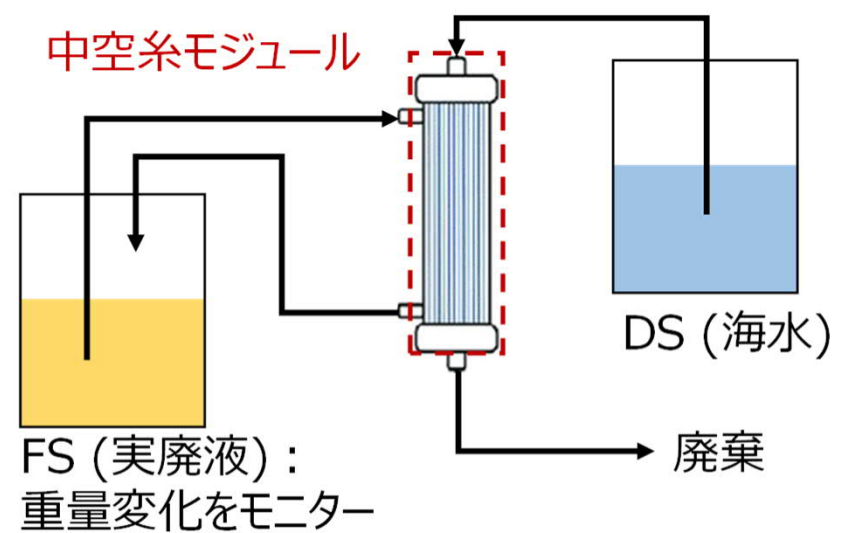
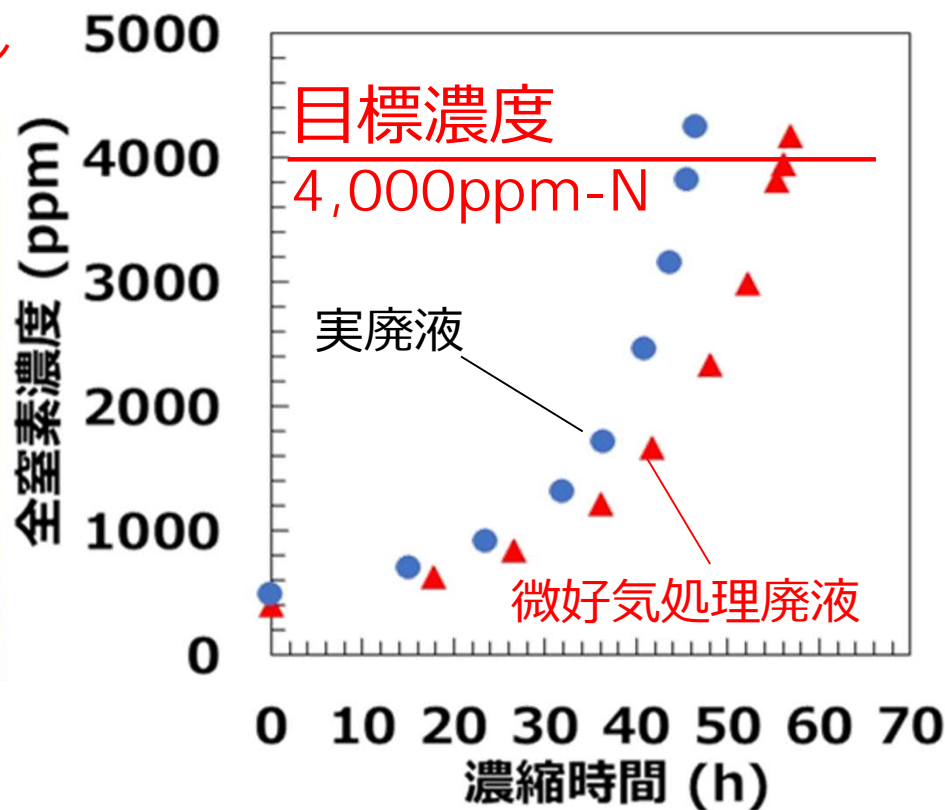


膜蒸留：高濃度濃縮, 4%→>30%



吸着分離：Na除去, 1000mg/L→2%



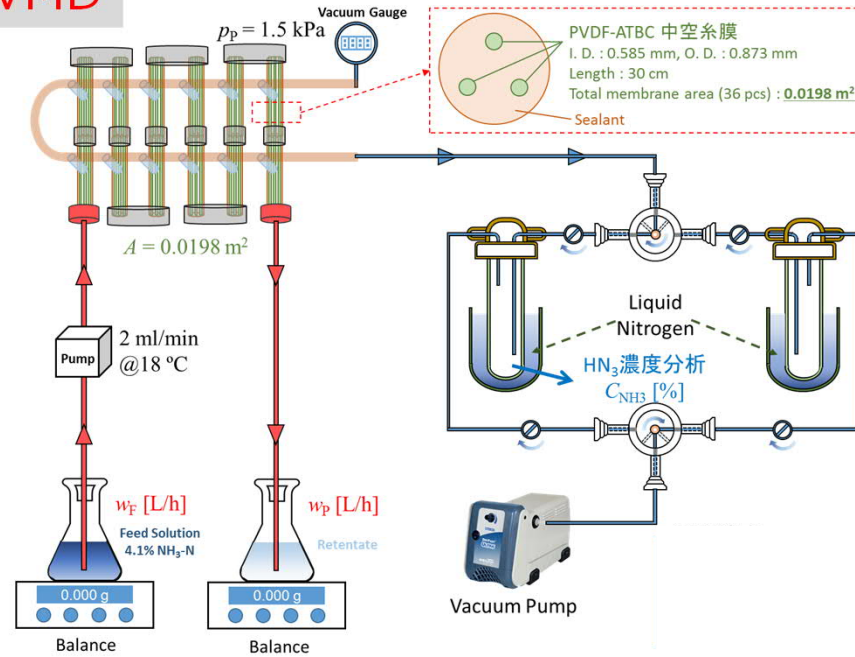


海水を用いて目標濃度(4000ppm)の濃縮実現

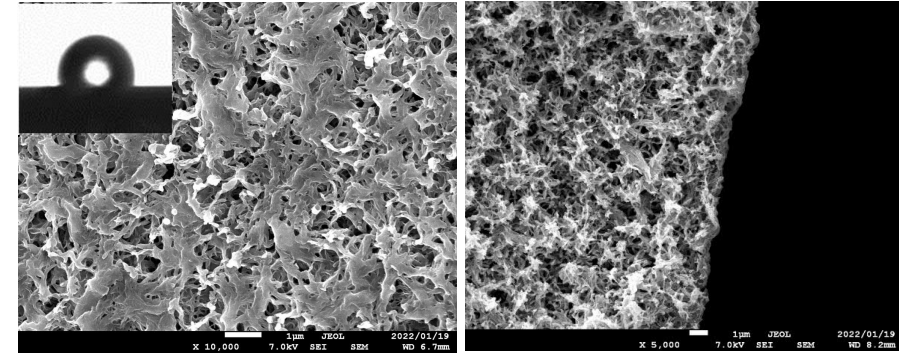


## 二種類の膜蒸留を検討、多孔性疎水膜を利用し5%→35%の濃縮に成功

### VMD

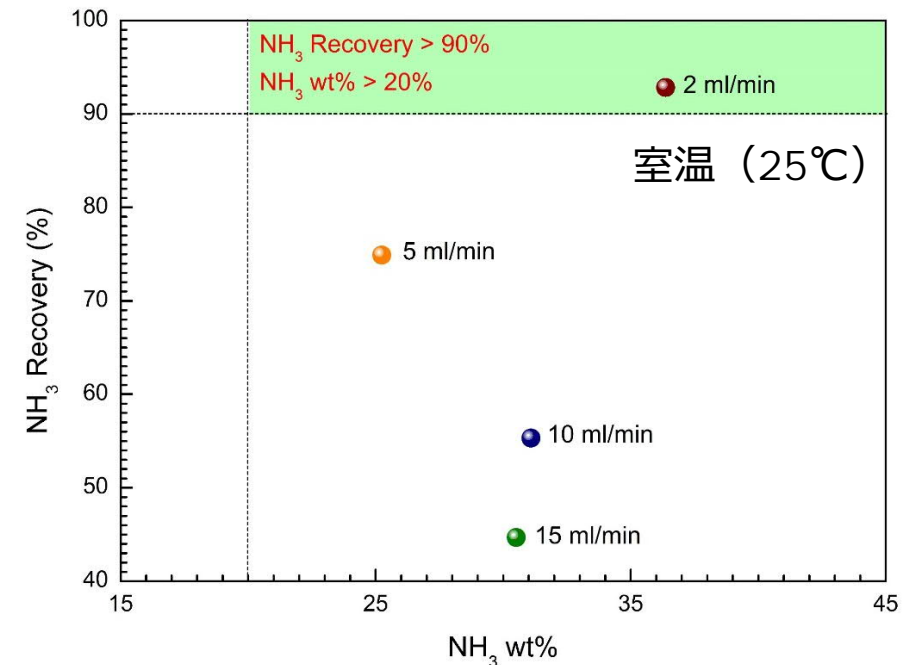
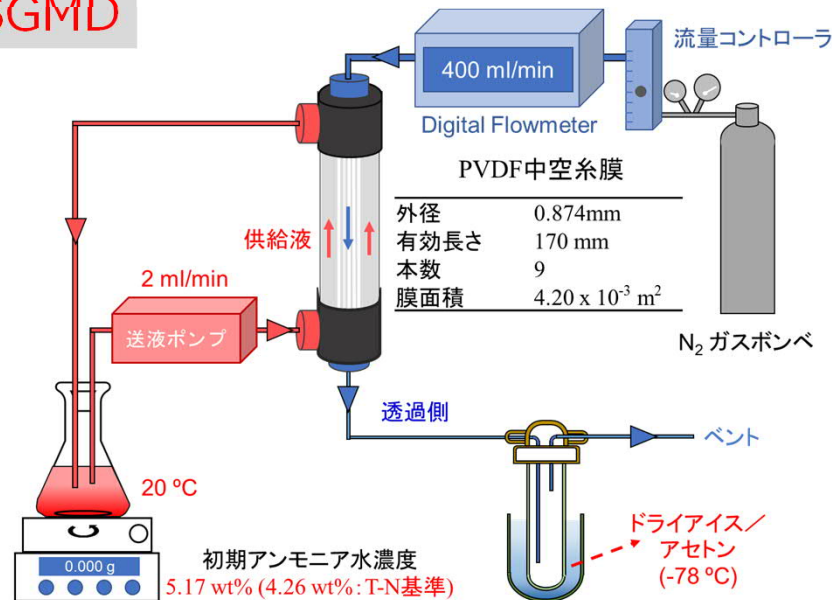


### 水接触角



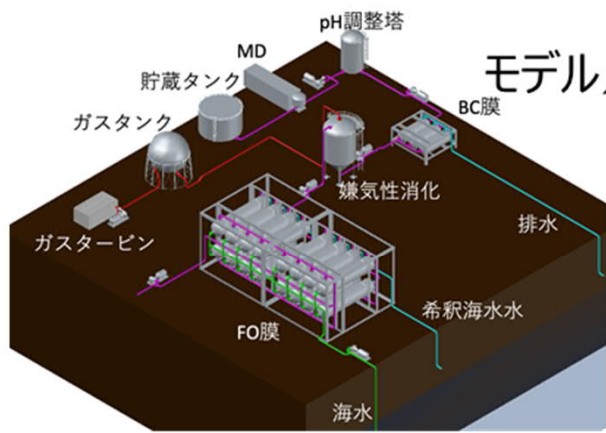
表面 断面  
使用した膜蒸留用の多孔性疎水膜

### SGMD



透過側 NH<sub>3</sub> 濃度と回収率

多くの研究者が利用しやすいように、Microsoft Excelで物質・熱フローの計算・可視化モデルの作成

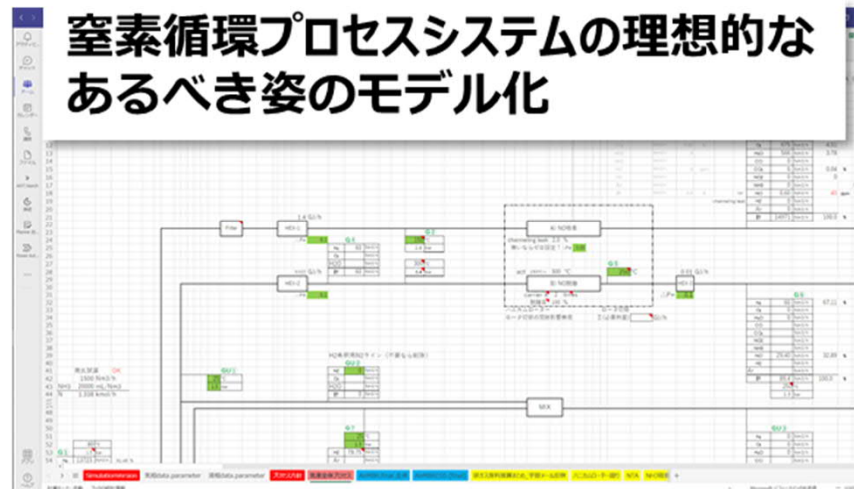


モデル/データ

データ

要素プロセス技術R&D

プロセスシステムの基本設計



窒素循環プロセスシステムの理想的な  
あるべき姿のモデル化

■ LCAによる窒素循環技術導入の評価

■ 窒素化合物循環のリスク評価

ライフサイクル影響評価

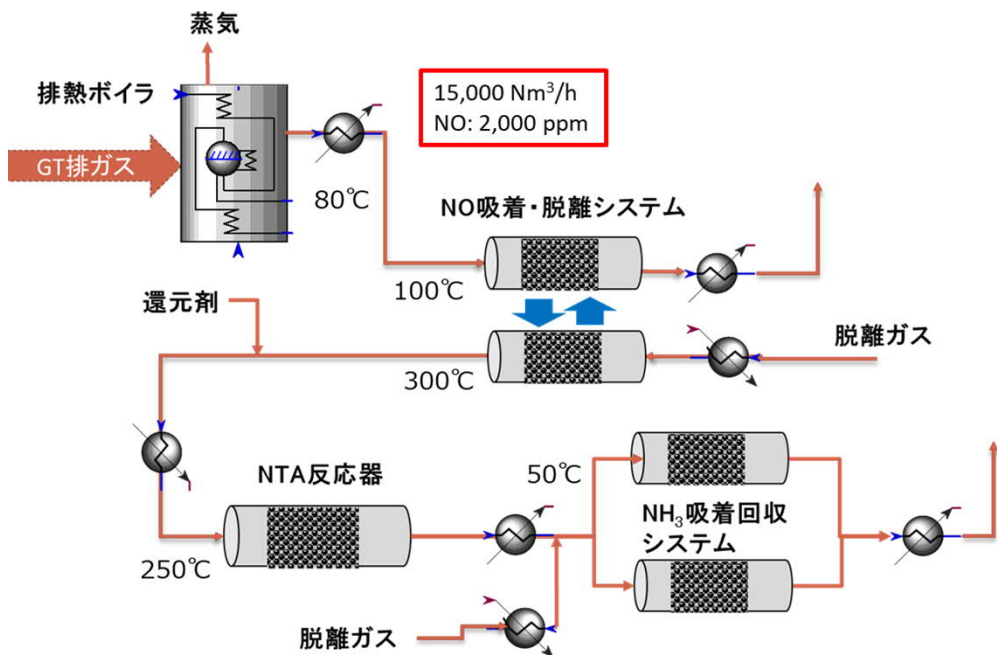
(Life Cycle Impact Assessment: LCIA)

経済的  
実行可能性 環境影響

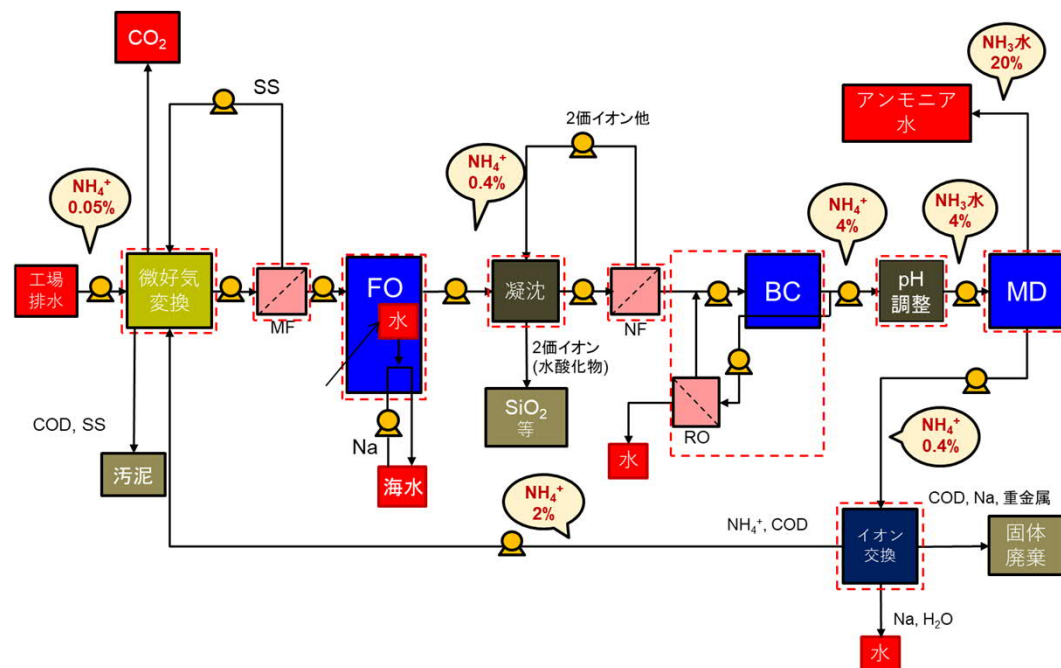


排ガス中NO<sub>x</sub>・廃水中窒素化合物などの物質収支計算  
エネルギー収支計算・CO<sub>2</sub>排出量計算など

## 排ガス中NO<sub>x</sub>のNH<sub>3</sub>への変換プロセス



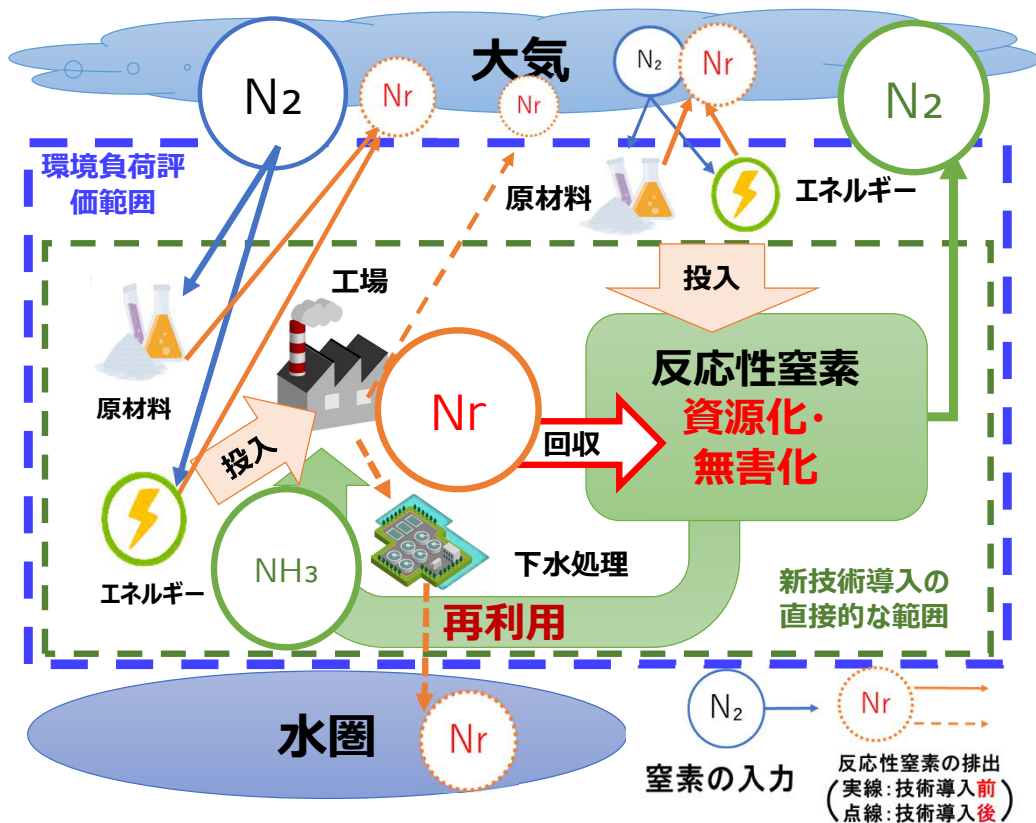
## 液相窒素化合物濃縮プロセス



- 上図の構成プロセスシステムのCO<sub>2</sub>排出量が、選択触媒還元法 (SCR)の適用の1/4以下と試算

- 上図の構成プロセスシステムのCO<sub>2</sub>排出量が、アンモニアストリッピング法の適用の1/20以下と試算

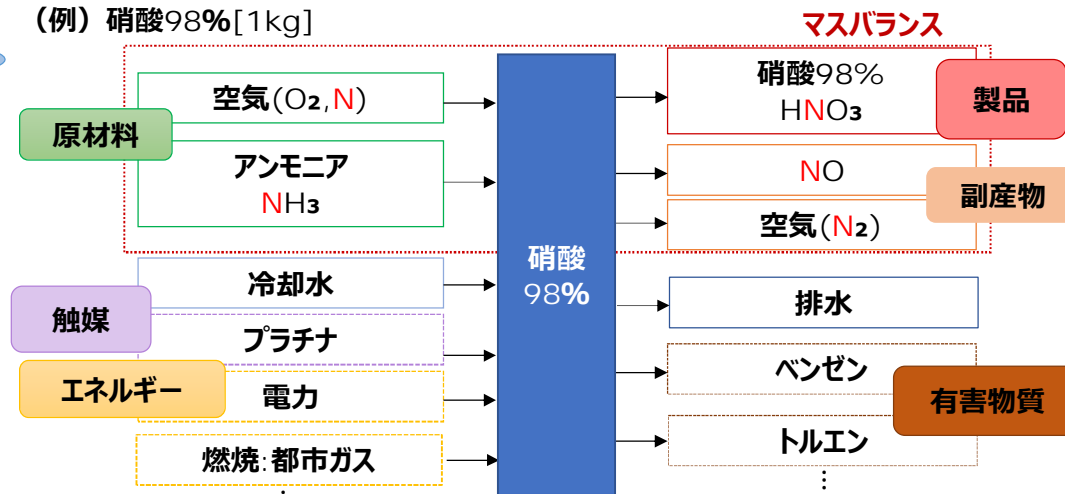
## ◇窒素循環技術の評価



工場から排出される反応性窒素:  $Nr$  ( $N_2O$ 、 $NO_x$ など) を回収し、**窒素に無害化**するか、**アンモニア**として**資源化**する技術に対する、環境負荷を定量化するため、製品ごとの**窒素データベース**を整備した。

## ◇窒素バランスの結果

(例) 硝酸98%[1kg]



バランスチェック結果

項目	入力	出力	差分	検証
マスバランス	5.443	5.443	0.000	○
炭素: C	0.000	0.000	0.000	○
窒素: N	4.302	4.304	-0.002	※○
リン: P	-	-	-	-
水	10.127	10.127	0.000	○

※ PRTRの有害化学物質については、バランスチェックの対象外



- ✓ 取り込まれる窒素と排出される窒素のバランスがとれた。
- ✓ アンモニアを原材料として投入するプロセスのデータを把握  
→ **リサイクル**できるプロセスを整備した。

## 【背景】

- 窒素化合物の環境放出は、プラネタリーバウンダリー最大の課題の一つ→回復可能性という観点では気候変動などを超えるリスク
- この課題を解決するには、産業・生活からの排出を1億トン削減することが必要

## 【研究開発の目的】

- 2050年に、1億トンの窒素化合物排出を削減する技術の開発

## 【開発項目】

- 排ガス中NO<sub>x</sub>をNH<sub>3</sub>に変換し、無害化、資源化する技術
- 廃水中窒素化合物をNH<sub>3</sub>に変換し、資源化する技術
- 開発した技術の有効性の評価

## 【成果例(項目1)】

- 90%のNO<sub>x</sub>を分解し、うち過半をNH<sub>3</sub>に変換する触媒を開発

## 【成果例(項目2)】

- 微好気発酵技術により水相中窒素化合物の80%超をアンモニアに変換
- 膜蒸留法により市販品を超える濃度のアンモニア生産に成功

## 【成果例(項目3)】

- 気相・水相共に新技術のCO<sub>2</sub>排出量が既存技術より少ないと試算