

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



■PM 脇原徹

国立大学法人東京大学 教授

■PJ参画機関

国立大学法人東京大学

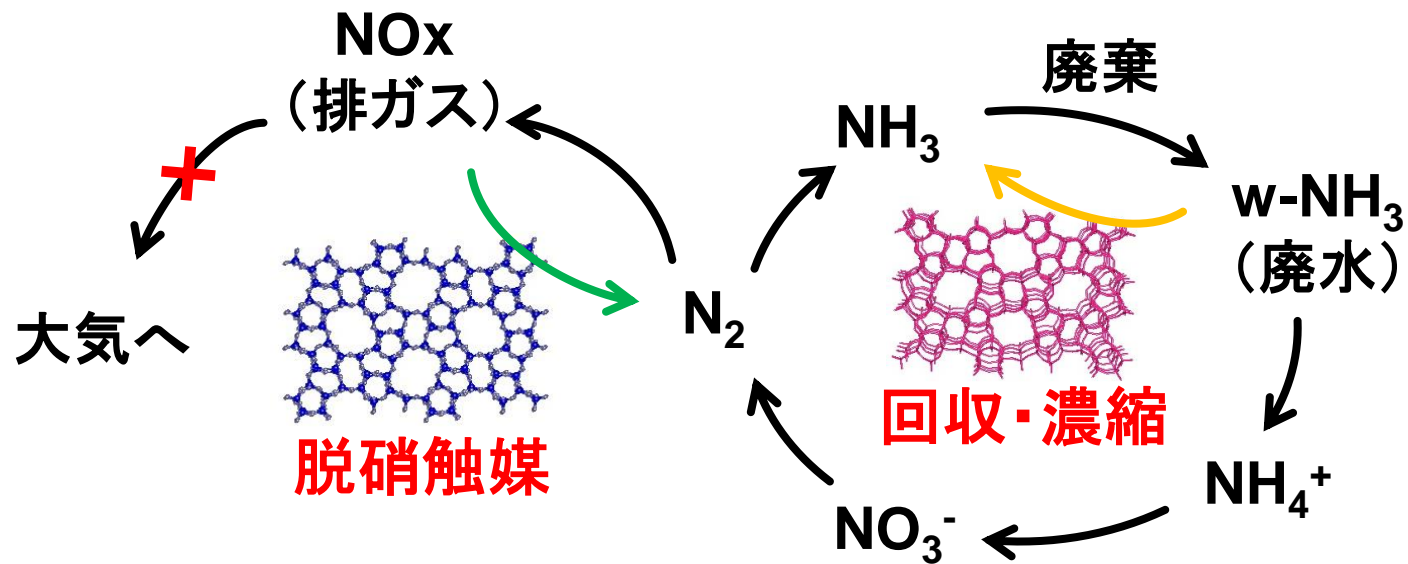
国立研究開発法人産業技術総合研究所

一般財団法人ファインセラミックスセンター

三菱ケミカル株式会社



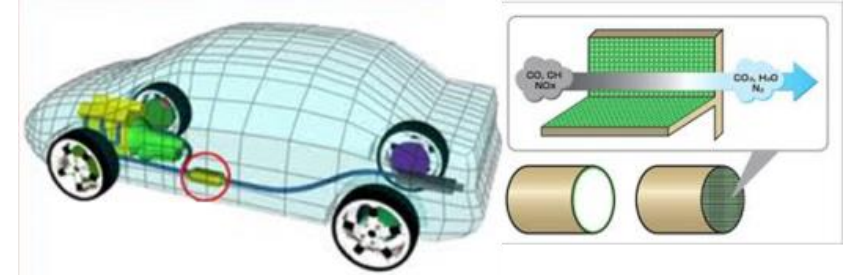
プロジェクト概要



窒素循環社会構築のためには

脱硝・アンモニア回収 技術の開発が喫緊の課題

自動車排ガス (NOx)



産業廃液 (w-NH3)



- 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走行中も交換不要となった結果、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の再利用による肥料用尿素の製造費減少等によるコスト削減

最終目標抜粋

- ・廃水からNH₃回収が可能であることをパイロット設備で実証
- ・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



プロジェクト開始当初の組織体制

参画機関

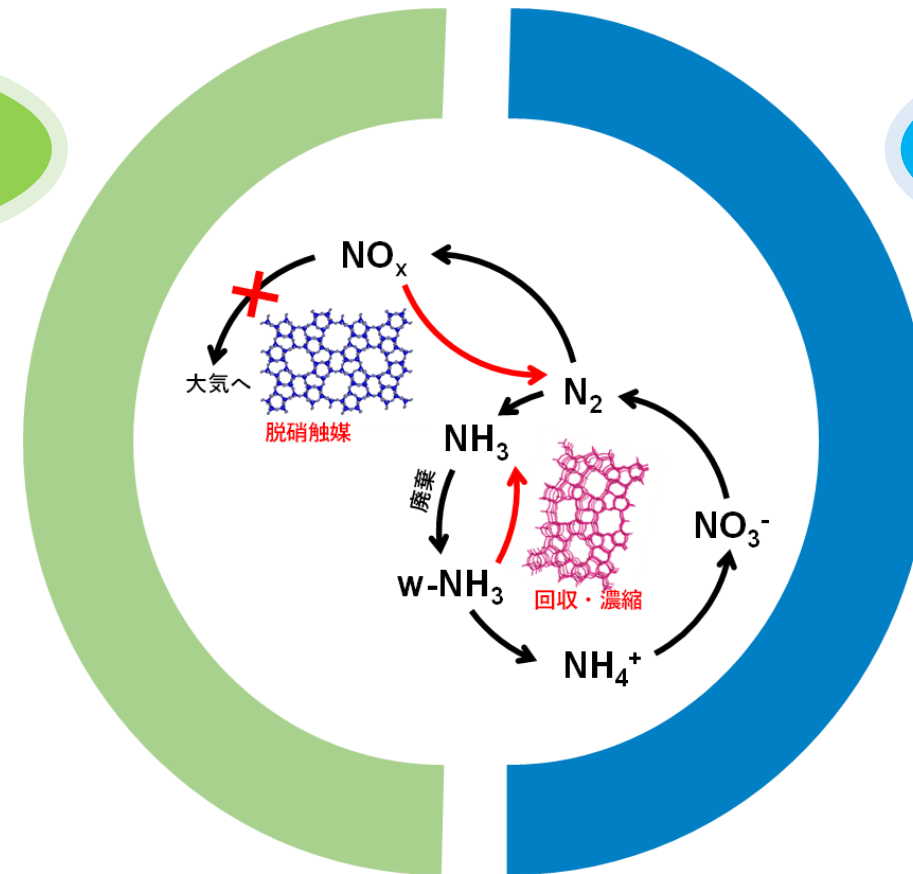
東京大学
三菱ケミカル
産総研
JFCC

脱硝

材料開発
評価法開発
システム開発

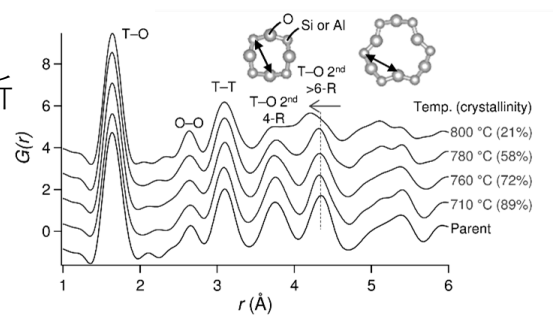
$\text{NH}_3, \text{NH}_4^+$

材料開発
評価法開発
システム開発

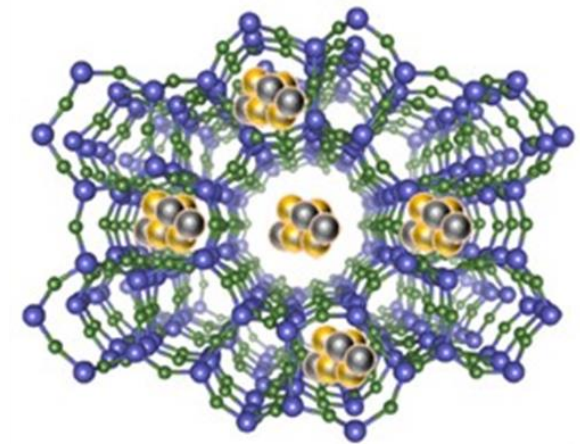
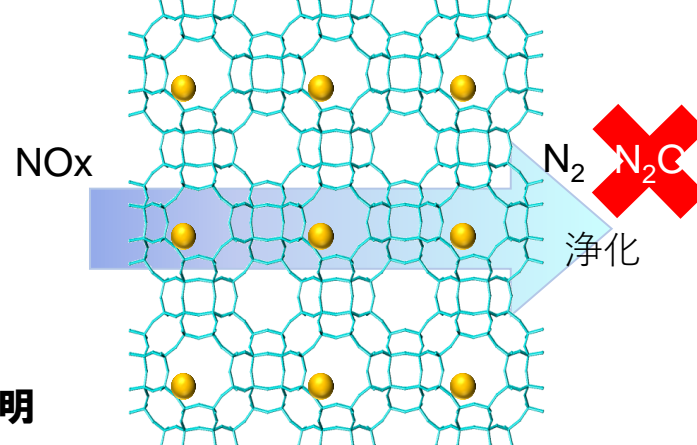


研究方針(始動当初)

二体分布関数解析



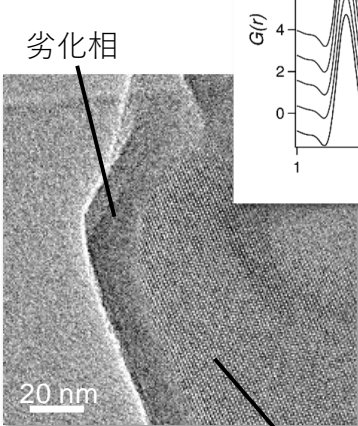
超精密原子配列制御型・高耐久性ゼオライト材



メタルナノクラスター含有ゼオライト

新たな吸着点

微細構造解析



原子レベルでの劣化機構解明

高機能触媒・吸着材開発

マニュアル化・社会実装可能性評価

ゼオライトに焦点を当てた研究



脱硝における組織体制拡充とコア技術

東京大学

- ✓ 材料開発
- ✓ システム開発
- ✓ LCA評価

JFCC 産総研

- ✓ 構造解析
- ✓ 評価法開発

三菱ケミカル 会社A 会社B

- ✓ スケールアップ
- ✓ ゼオライト生産・販売

会社C

- ✓ ゼオライト成型

アリカンテ大学 (スペイン)

- ✓ 高機能性触媒の開発

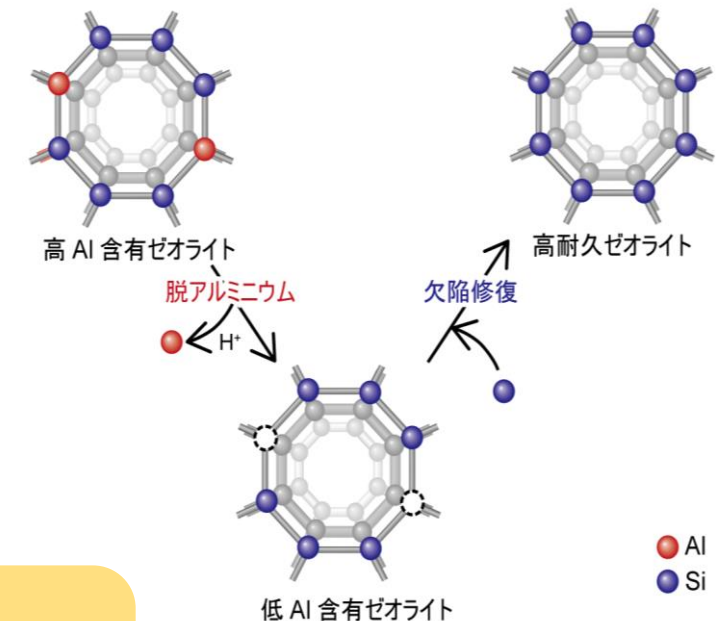
萌芽的技術

- 光触媒
- プラズマ反応
- 欠陥修復(耐久化)技術
- 組成調整(脱Al)技術

コア技術

- 高速合成
- 流通式合成
- 欠陥修復(耐久化)技術
- 組成調整(脱Al)技術

- ✓ 新規脱硝触媒の高速合成
→ 高活性・低N₂O排出を両立!



✓ 人員大幅増加でPJ遂行 → 萌芽技術がコア技術へ!!



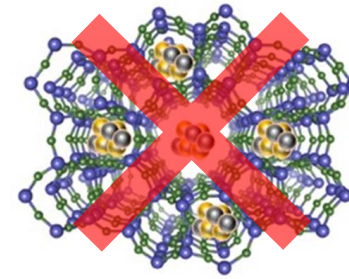
アンモニア回収における組織体制拡充とコア技術

東京大学

- ✓ 材料開発
- ✓ システム開発
- ✓ LCA評価

JFCC

- ✓ 構造解析
- ✓ 評価法開発



合成ゼオライト

萌芽的技術

- 非晶質アルミノシリケート
- 廃材原料

ナザルバエフ大学 (カザフスタン)

- ✓ 天然ゼオライト・アルミノシリケートを用いたNH₃回収の高度化

会社A

会社B

会社C

- ✓ ゼオライト製造・販売
- ✓ 天然ゼオライト販売

会社D

会社E

会社F

- ✓ NH₃回収・再利用
- ✓ 尿素製造

会社G

- ✓ 吸着装置設計

会社I

- ✓ 開発品の成型

会社H

- ✓ 処理施設への吸着剤導入

コア技術

- 非晶質アルミノシリケート
- 廃材原料
- 天然ゼオライト



成形体

- ✓ 低コスト・短時間・簡便な製造プロセス
- ✓ 優れたアンモニア回収能

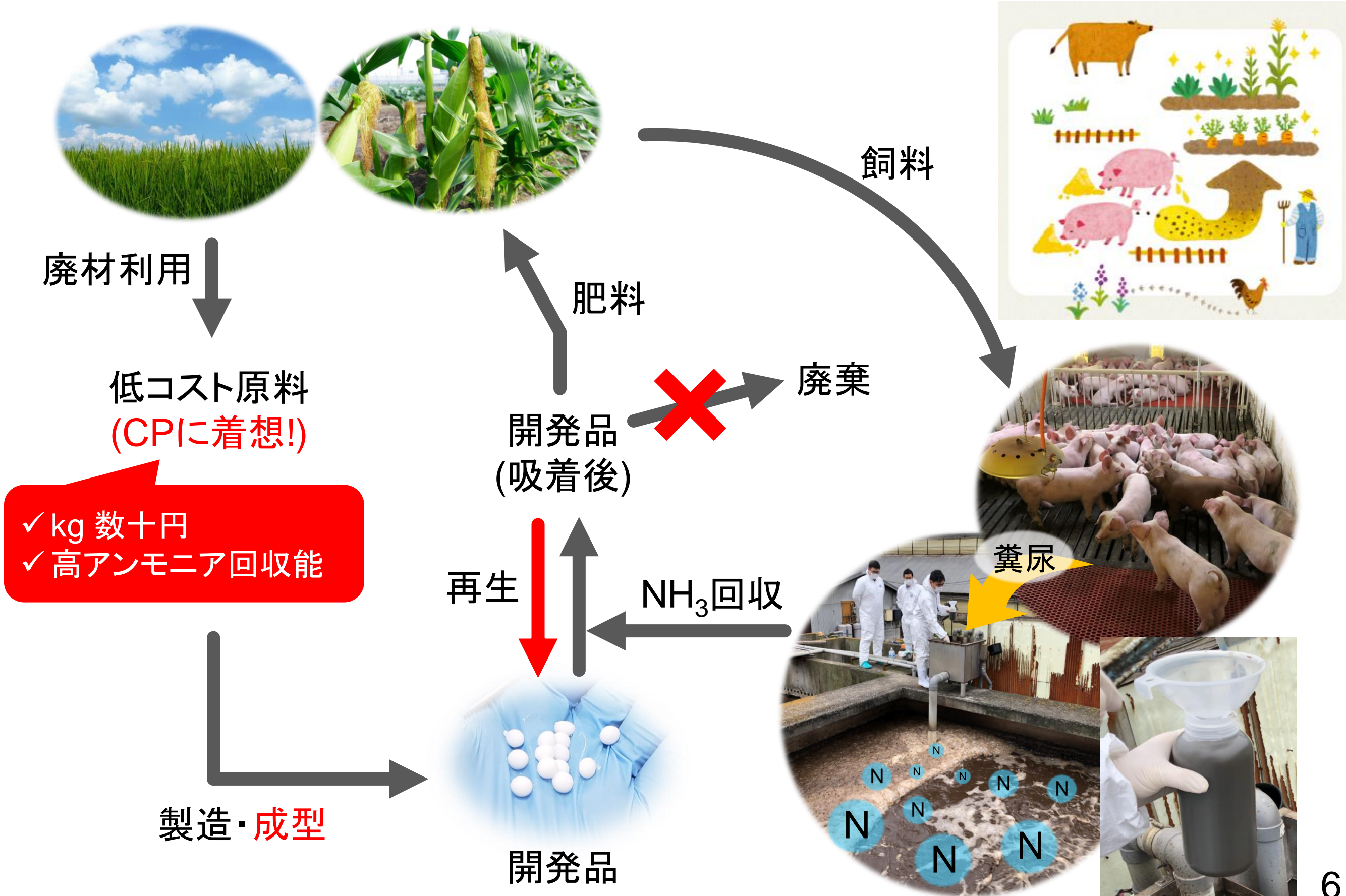
→ 地域内窒素循環システムの構築



人員大幅増加でPJ遂行→ 萌芽技術がコア技術へ!!



地域内窒素循環のイメージ図





液相におけるアンモニア回収の実装イメージ

産業廃液からの回収と循環

関連会社

会社A 会社B 会社C

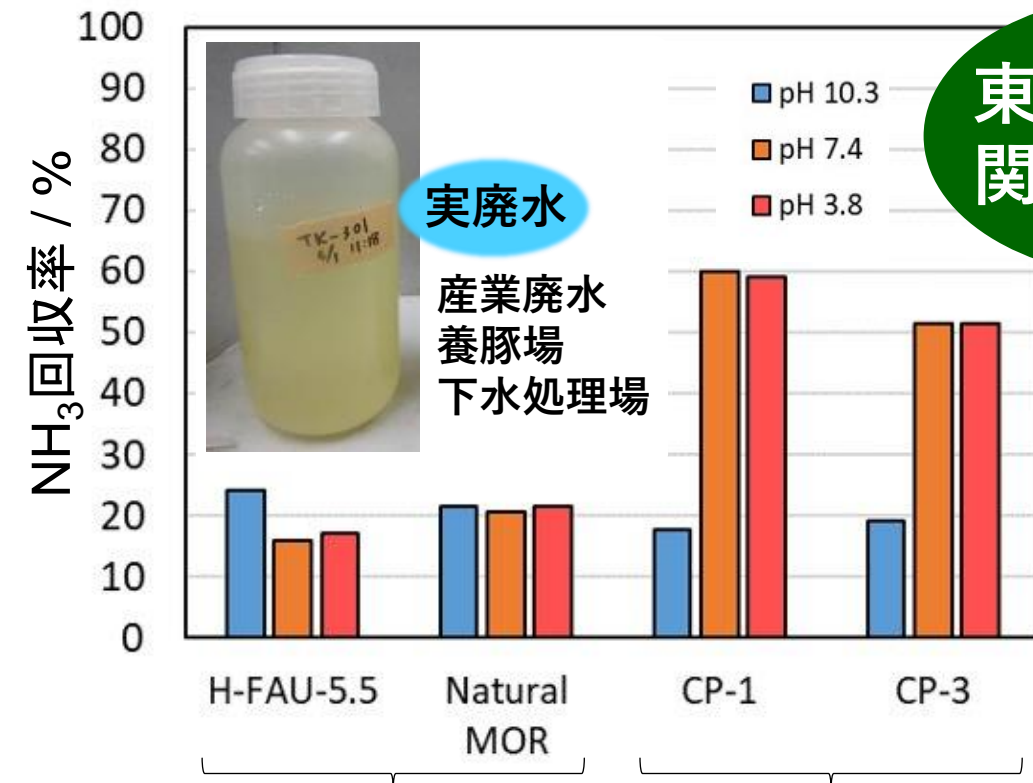


1000-2000 ppm NH₄⁺含有
5万トン/年受け入れ



工場内のアンモニア臭
床に拡散

排出



東大
関連会社

技術開発、
吸着材提供

現行品

開発品

燃料の一部
として利用

200 ton/年のアンモニア

関連会社

一度システムができれば
同様の会社多数

関連会社

蒸留濃縮NH₃水
として市場へ

堆肥の原料
市場へ



* N₂O回収システムの実装も検討中
(本PJとは別テーマ)

2022年度末 目標: 廃水からの NH₃の回収率 50%以上 **達成**

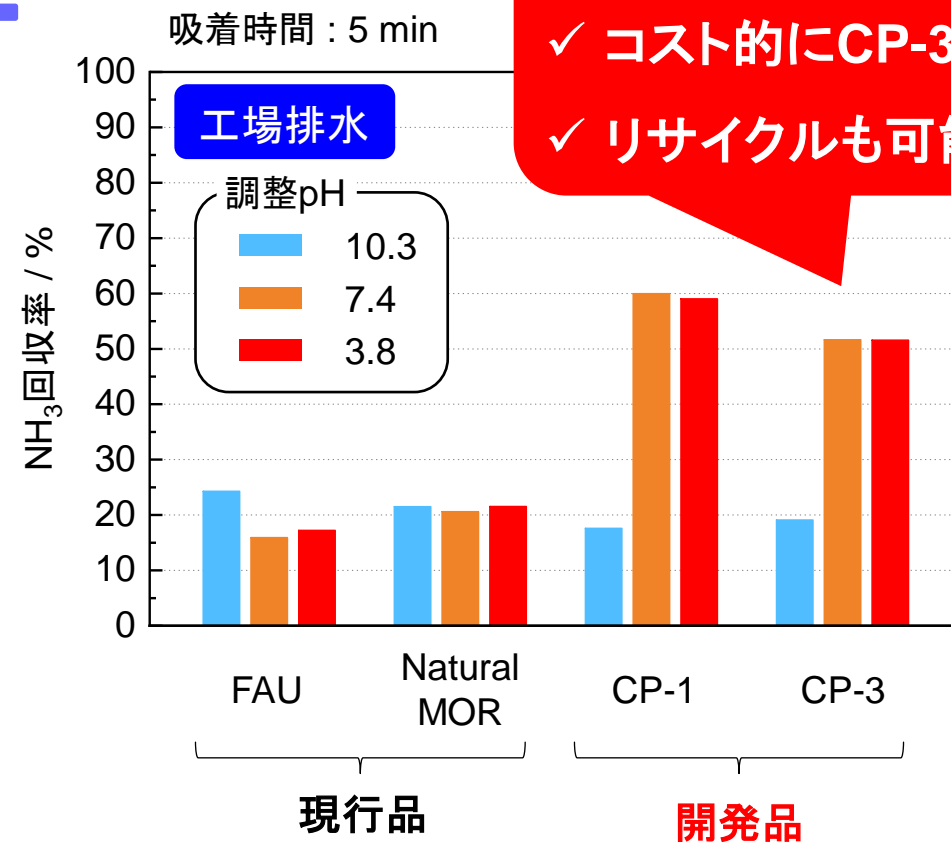
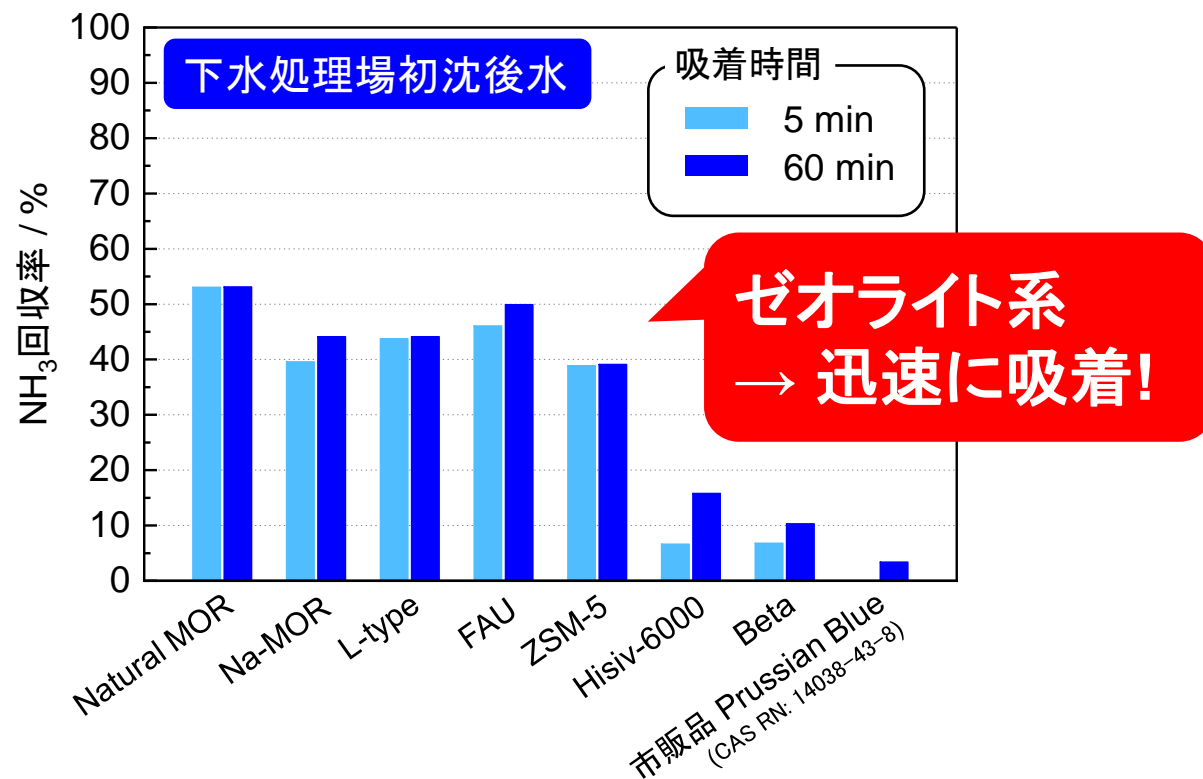


吸着材の選定

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)

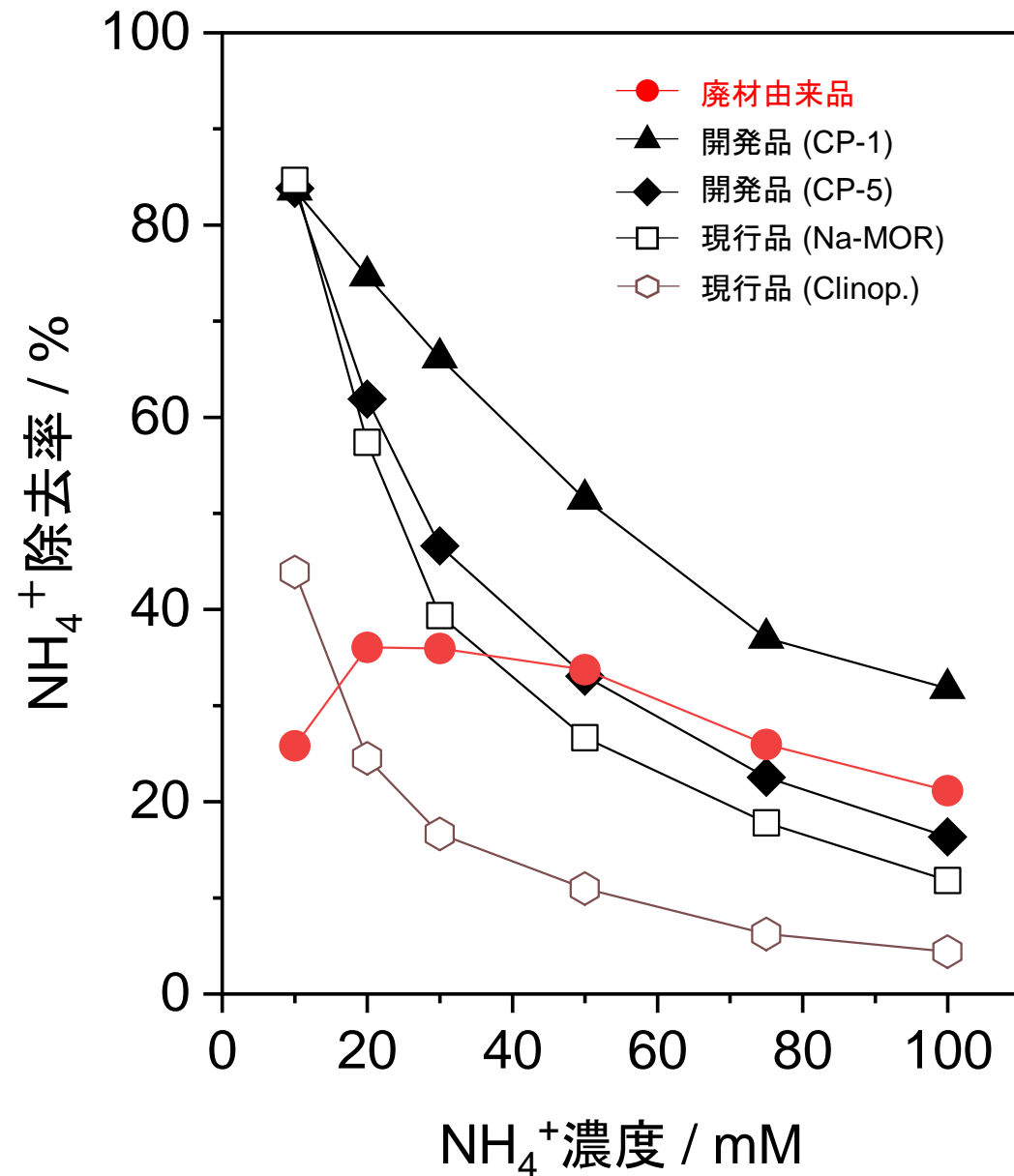


- ✓ 実廃水に対して高い回収率 !!
- ✓ コスト的にCP-3が有用!
- ✓ リサイクルも可能

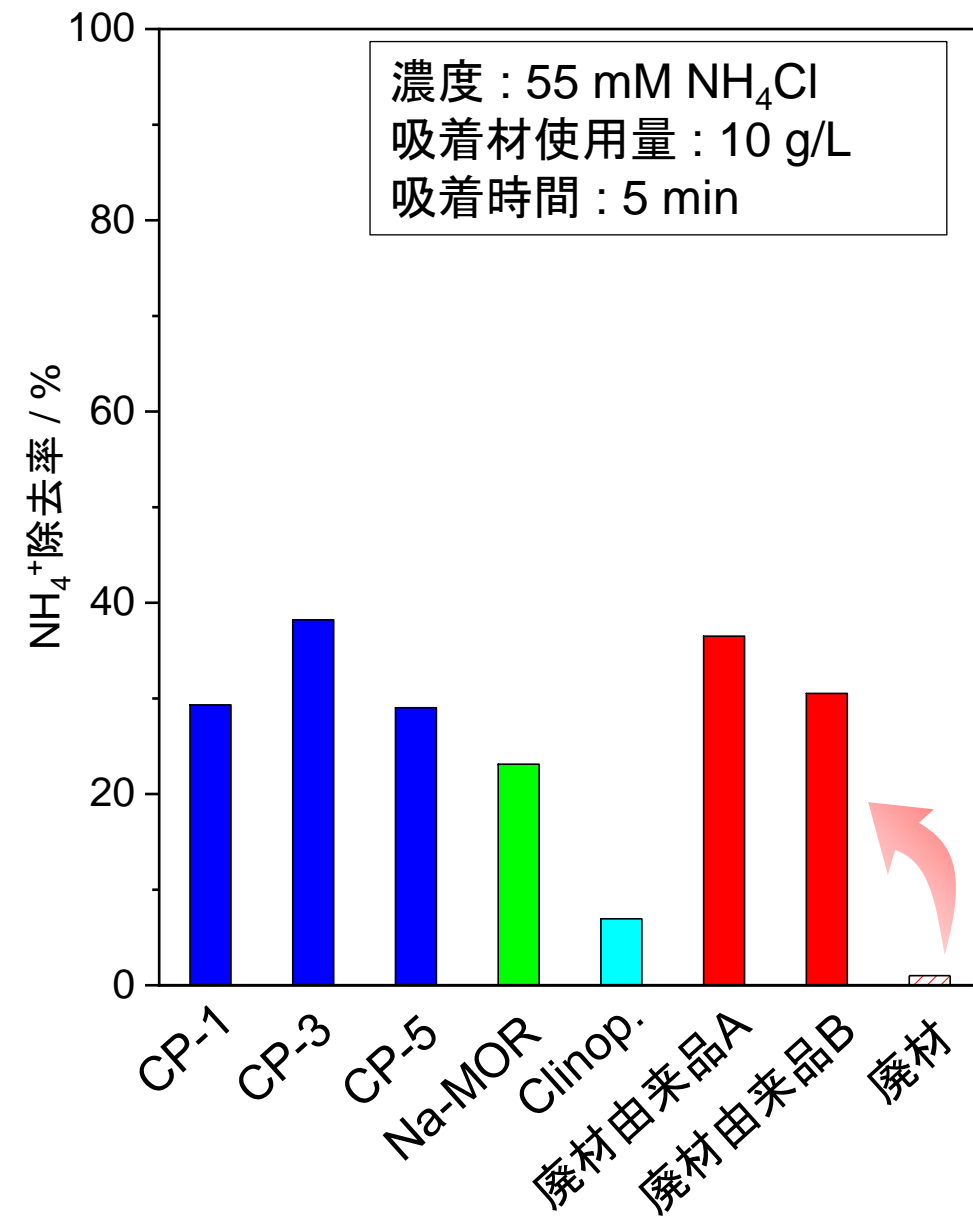


アンモニア回収能の比較

□ NH₄⁺濃度依存性



□ 吸着材の比較

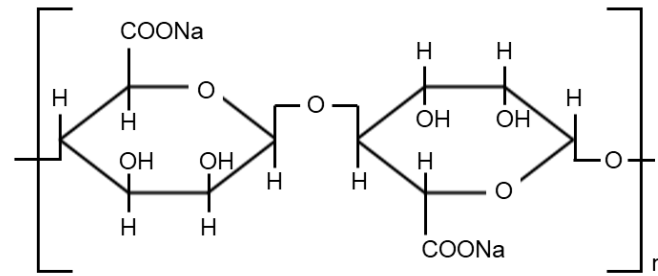


✓ CP吸着材と同等のアンモニア回収能!!



成形技術の検討・連続式廃水処理

開発品の成型技術の確立

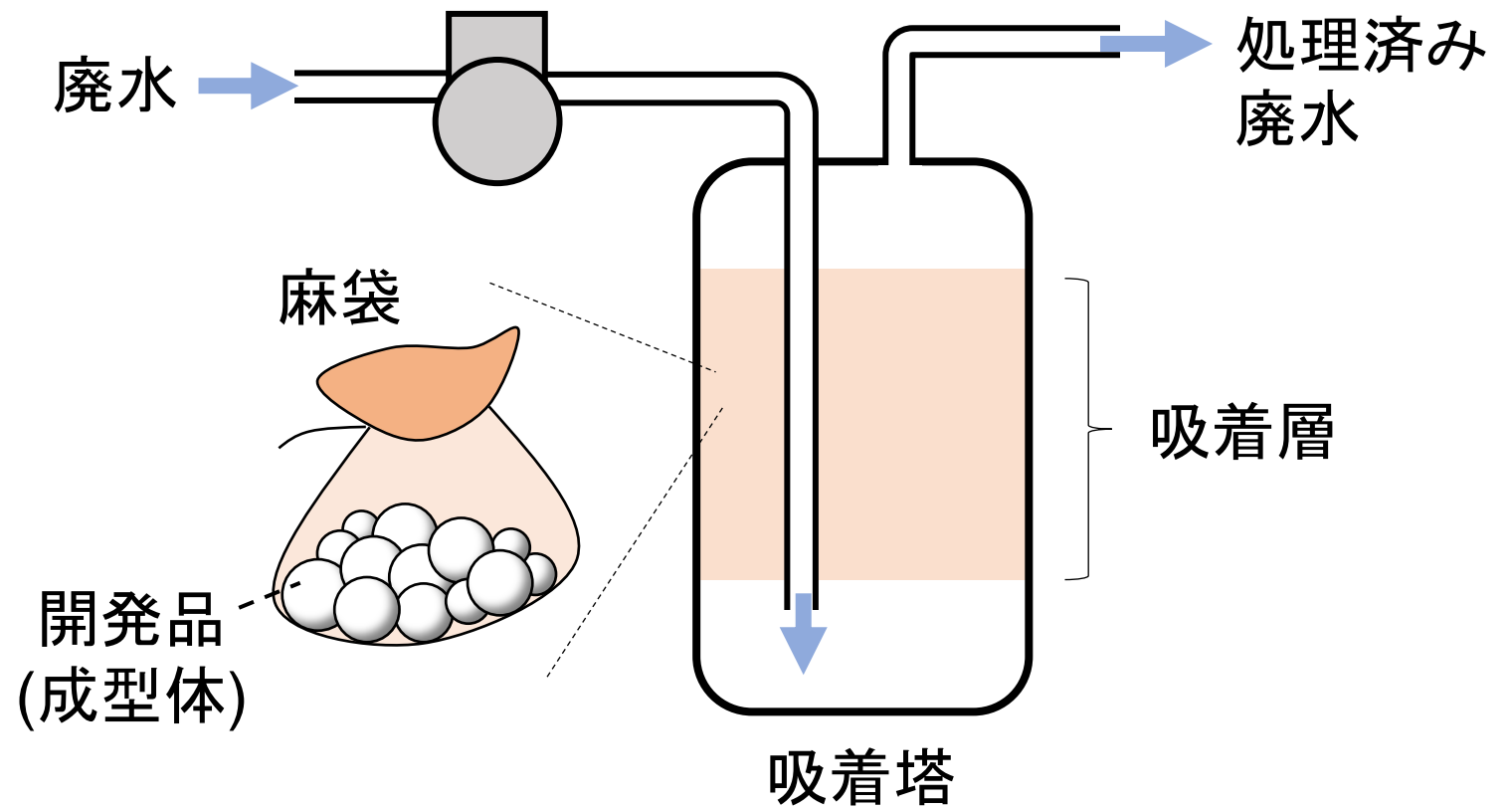


+ CaCl₂
塩化カルシウム

✓ 低温(室温下)で成形
→ 低コストな成型手法の確立!



連続式廃水処理の検討

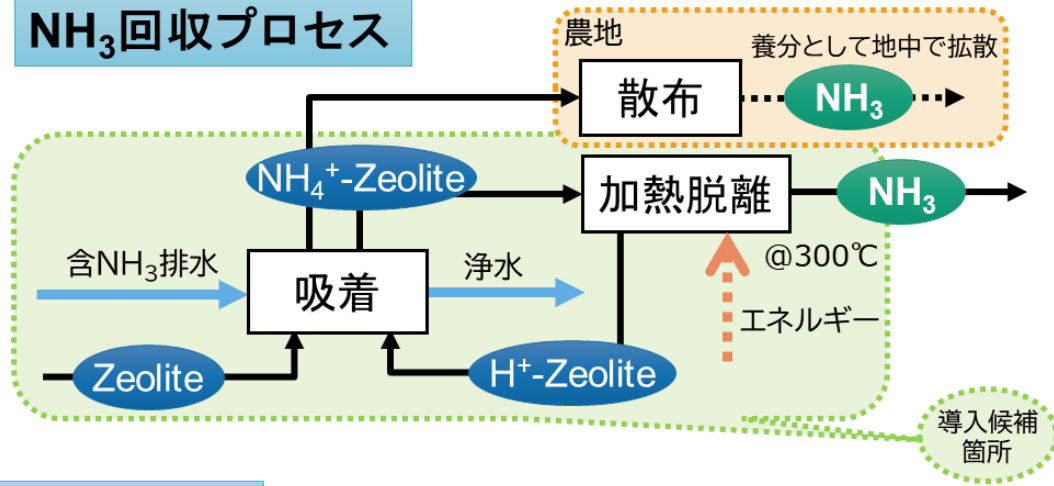


✓ 成形後もアンモニア吸着可能

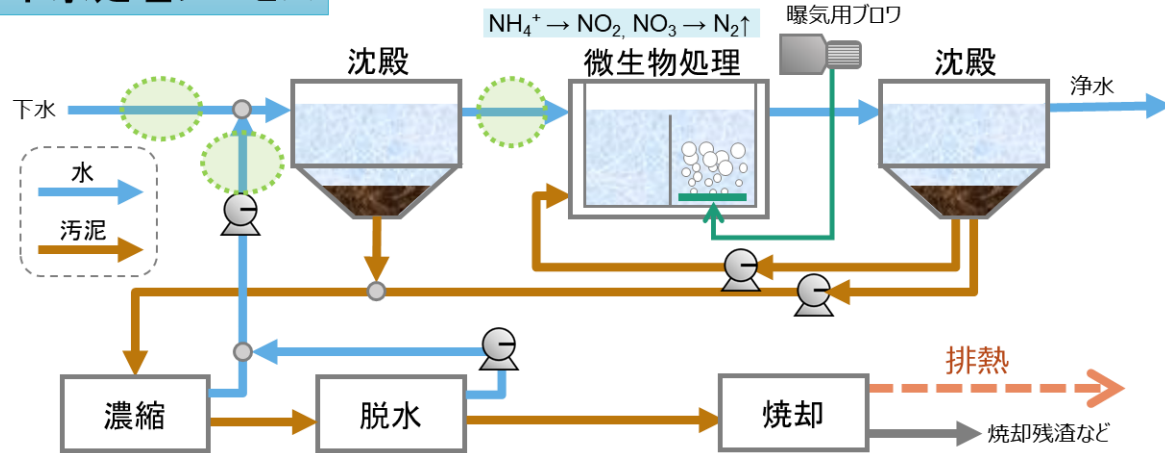


アンモニア回収プロセスのLCA評価

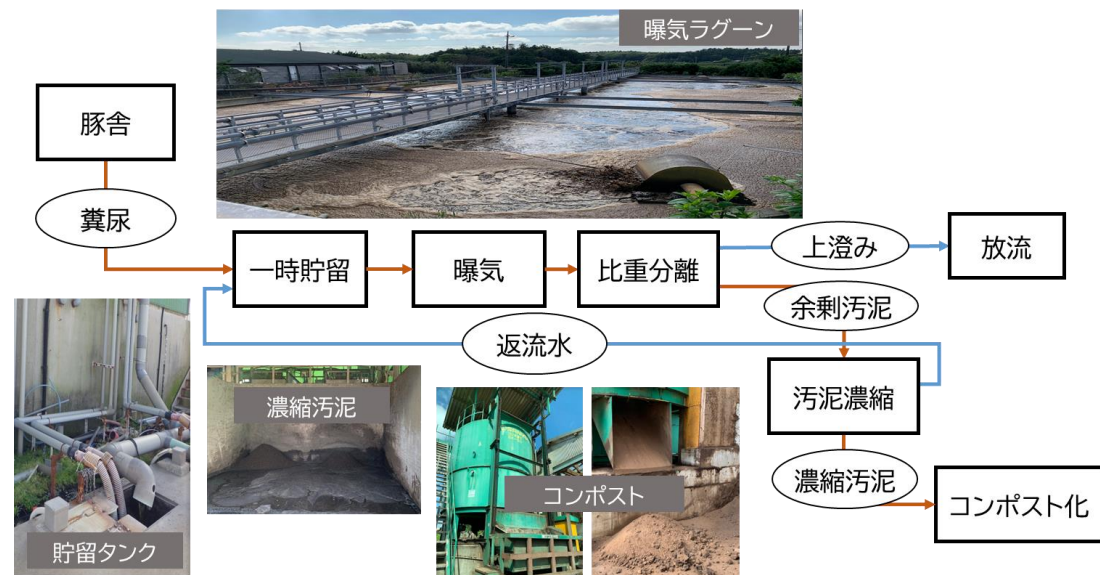
NH₃回収プロセス



下水処理プロセス (適用先の第一候補)

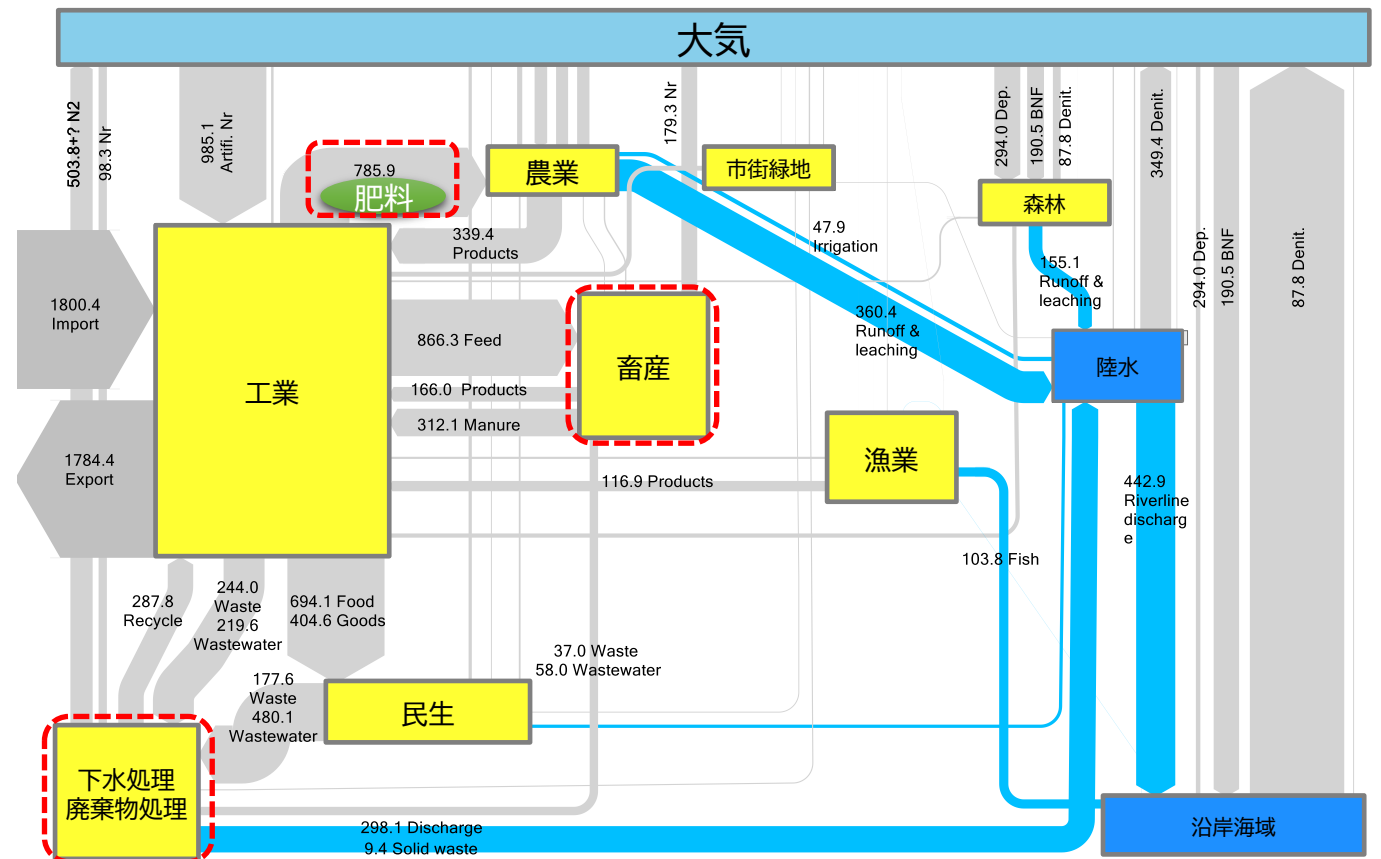


畜産排水処理プロセス



東京大学
 材料チーム: 脇原、伊與木
 都市工学チーム: 片山、橋本、飛野
 LCAチーム: 兼松

日本国内の窒素フロー



Hayashi et al., (2021)に基づきサンキー線図を作成(Fuelセクターを除外)

評価の方針

- 従来のハーバーボッシュ法 NH₃生産に対する優位性の実証および条件探索
- スケールアップ効果の検討
- 水圏への反応性N排出削減やNバランス改善の影響評価
- 汚泥焼却排熱の有効活用

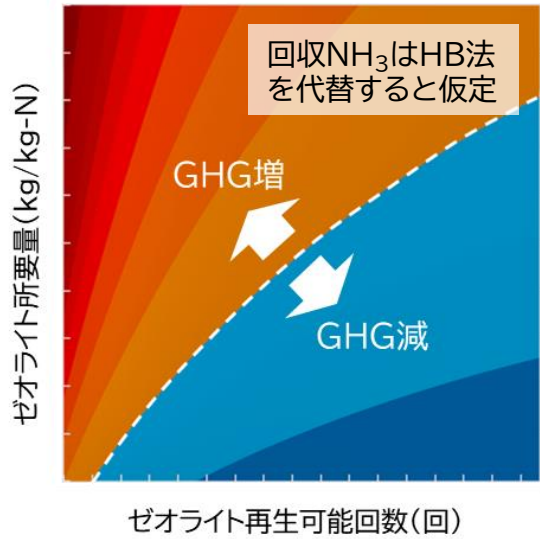
エネルギーをかけて資源を捨てている排水処理から脱却して社会システム・プロセスの変革へ



下水処理への技術導入のLCAと窒素フロー分析

材料性能の条件探索のためのLCAフレームワークの検討

下水処理プロセスにおけるGHG排出量変化(技術導入前 - 導入後)



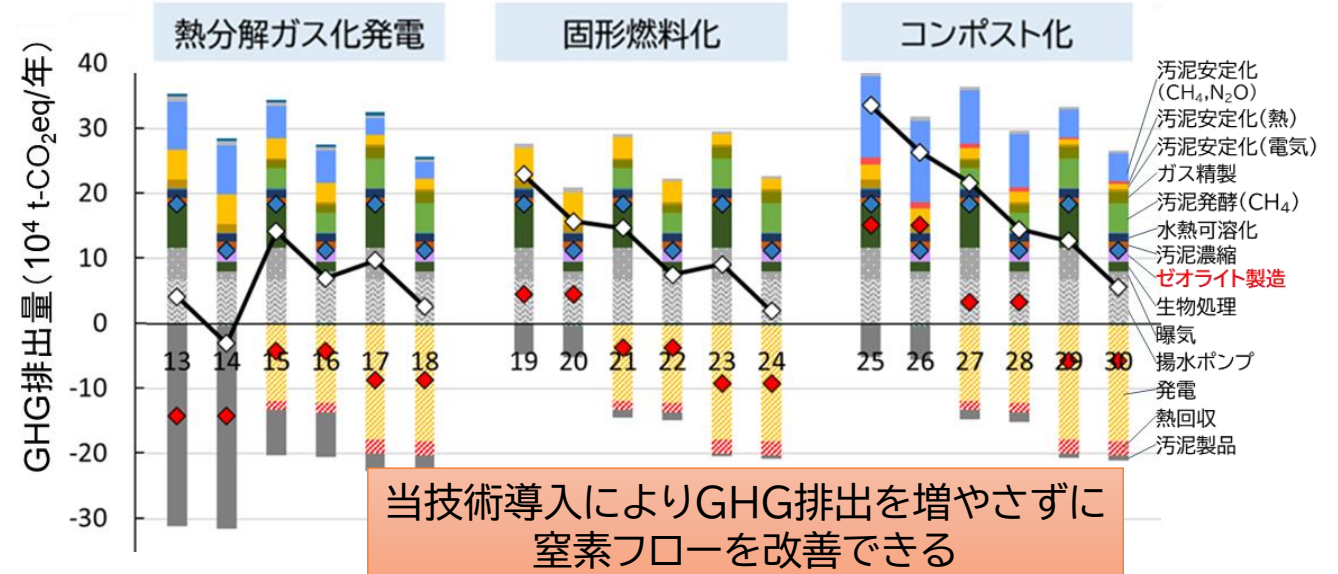
- 初期LCAとして、インベントリデータが存在するA型ゼオライトの製造時GHG排出原単位を適用
- この条件では、ゼオライトの所要量(≒吸着効率)や、再生可能回数がGHG感度が高いことを特定
→ 実験へのフィードバック

技術開発の指針となるLCA

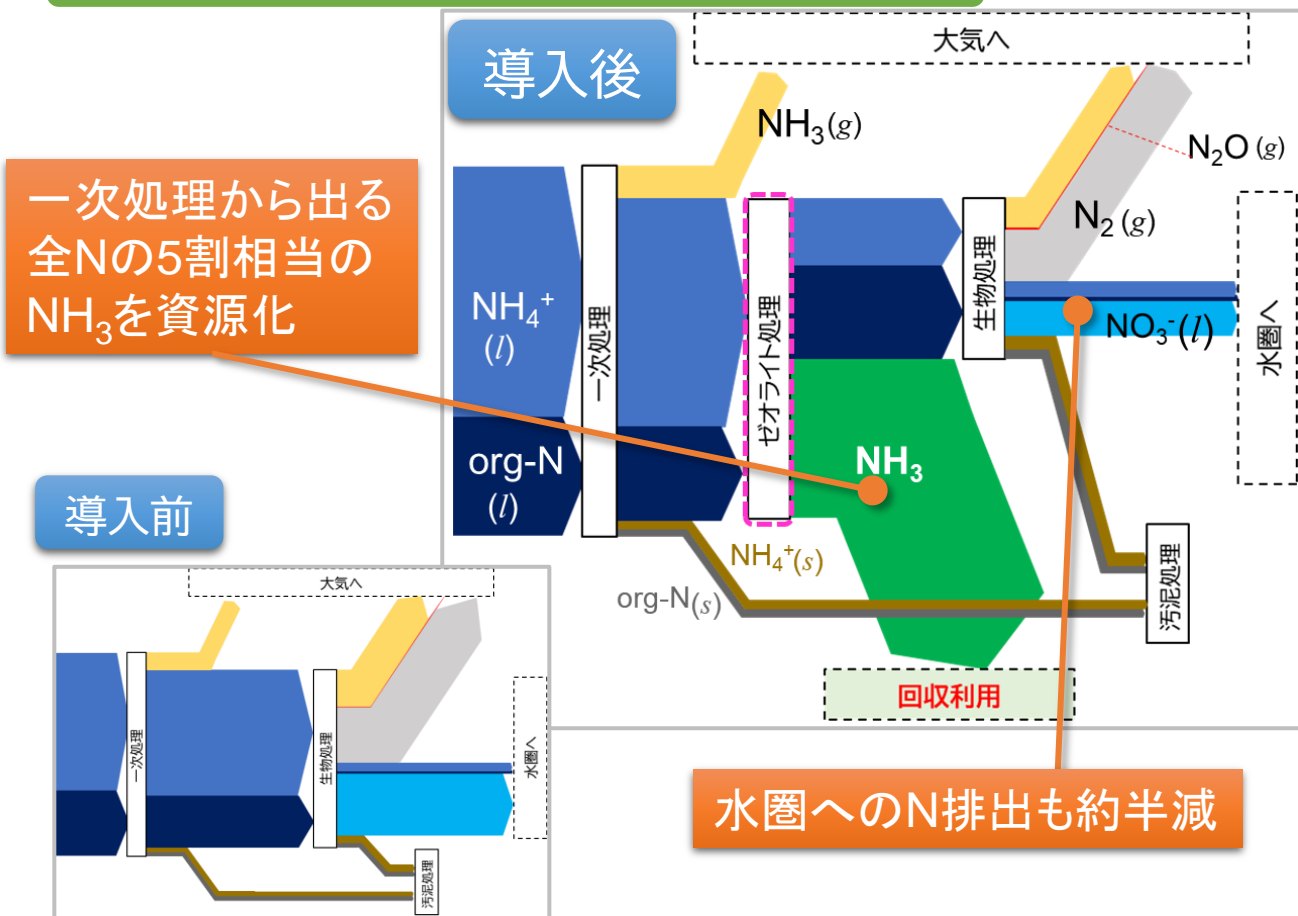
【今後】製造時排出の大幅減が期待できるCPや粉殻由来品でのLCA

実プロセスを対象としたLCA

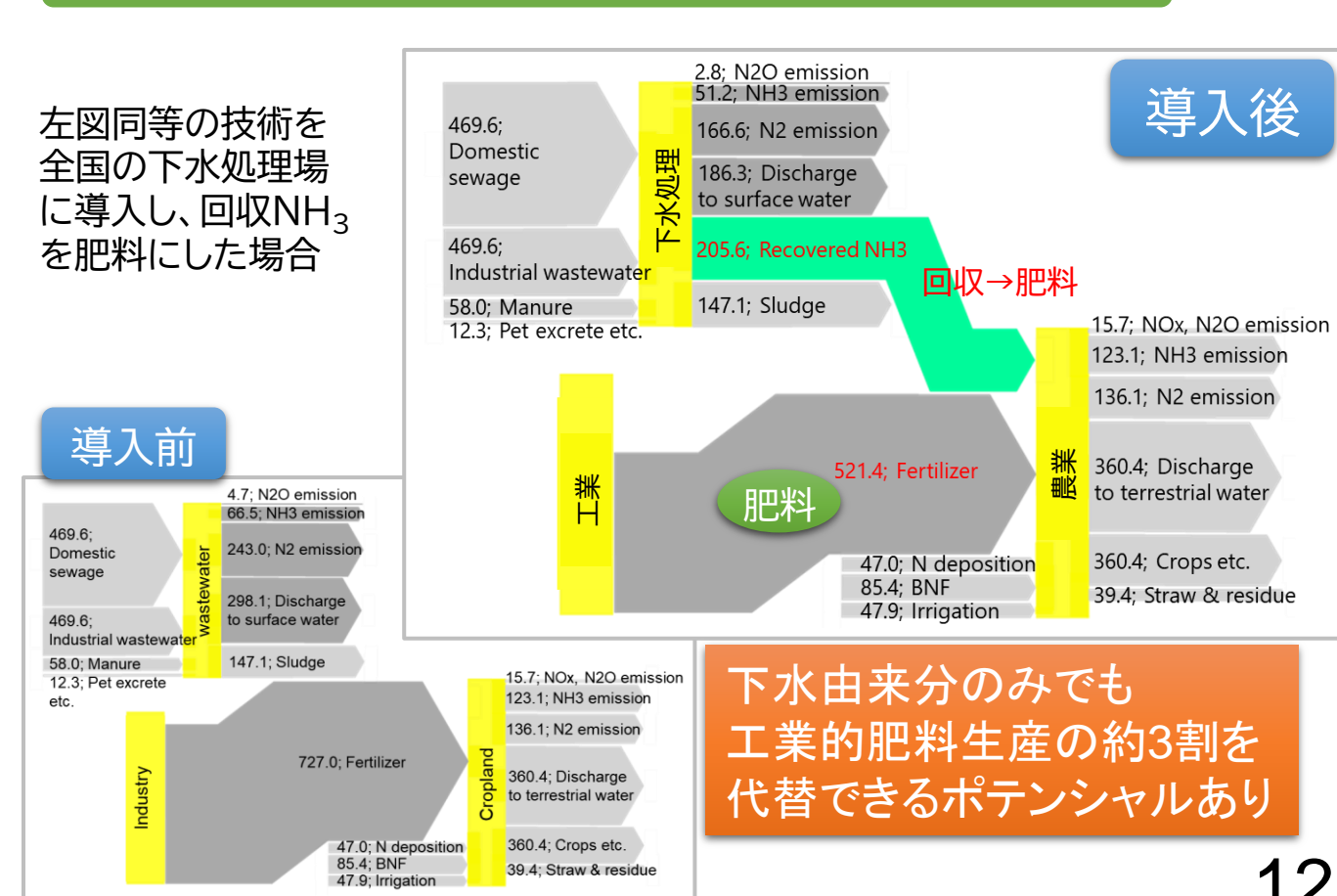
42ケースの評価結果から一部抜粋(↓偶数番がゼオライト導入時の結果)



下水処理プロセス中の窒素フロー変化(サイト単位)



回収NH₃を農業利用した場合のフロー変化(全国ポテンシャル)





畜産排水への適用拡大

養豚場排水処理プロセスのモデリング



曝気電力の大幅削減
NH₃の地域循環(農業利用)

→ ラグーン式排水処理を導入している養豚場にて実地調査とヒアリングを実施

調査した養豚場の実数

母豚数	匹	2000
子豚数	匹	20000
総豚数	匹	22000

一般的な養豚場の排出量

糞	kg/day/匹	1.9
尿	kg/day/匹	3.5
総量	kg/day/匹	5.4
BOD	mg/L	24000
SS	mg/L	80000
TN	mg/L	6800
TP	mg/L	2700

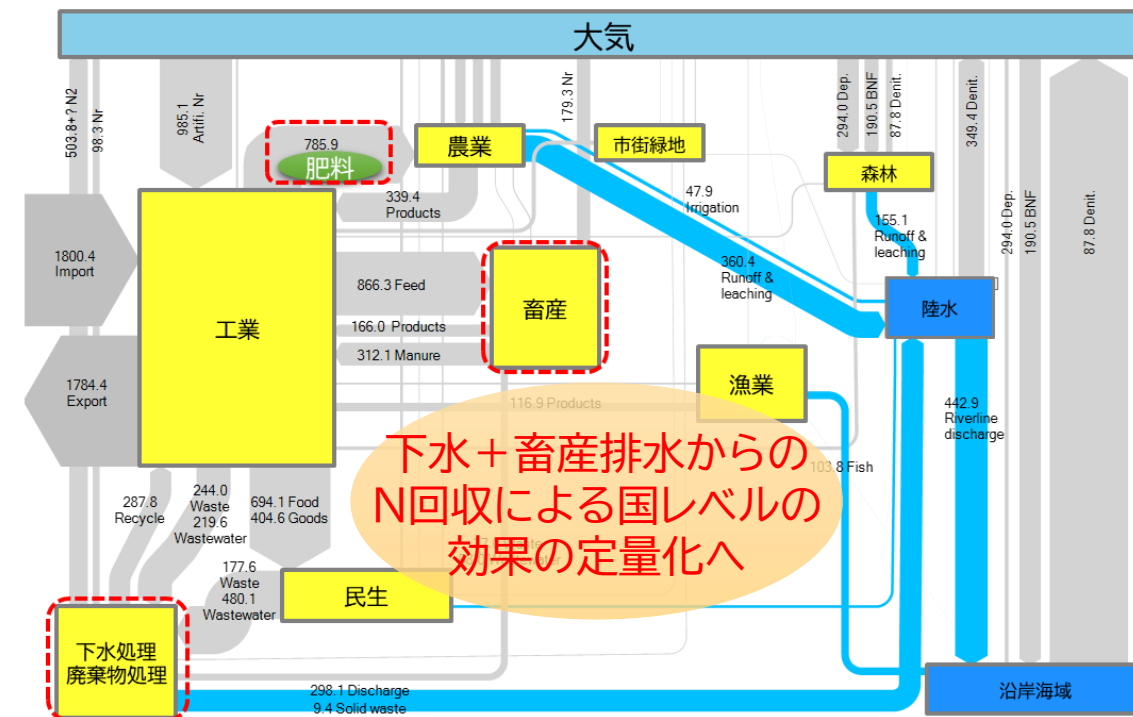
1サイトで数万人都市の排出量に相当

下水処理に比べて更に浄化の余地がある
→ m³あたりの削減ポテンシャル大

現状分析および技術導入効果の評価に向けてモデリングを進行中

今後の展開

- ゼオライト/CP適用時のフロー評価(養豚場単位)
- 循環利用を実施した場合のマクロなフローへの影響評価



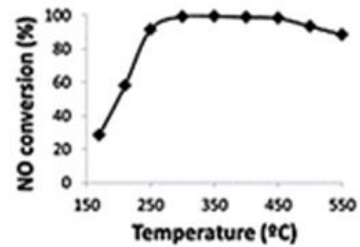
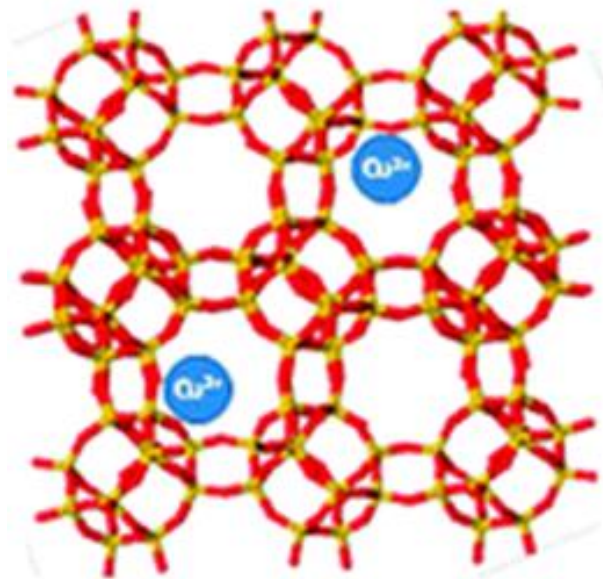


NH₃-SCRの実装イメージ(自動車用触媒)

◆ 従来のCu-CHA触媒

水熱耐久性が高くない → NO_x転化率の低下、副反応の進行

新規NH₃-SCR用ゼオライト触媒



高NO_x転化率



高水熱耐久性



副生成物の
N₂Oを出さない



NO_x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

複数の触媒の複合化
による役割分担

さらに、、、



- ・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)

- ・e-fuelが普及することも前提に完全な“グリーンエンジンシステム”を実現
- ・トラックの寿命で3セット必要なシステムを1セットに
- ・ゼオライト製造に関するLCAについても実施済み
- ・MCCはゼオライト量産に実績あり



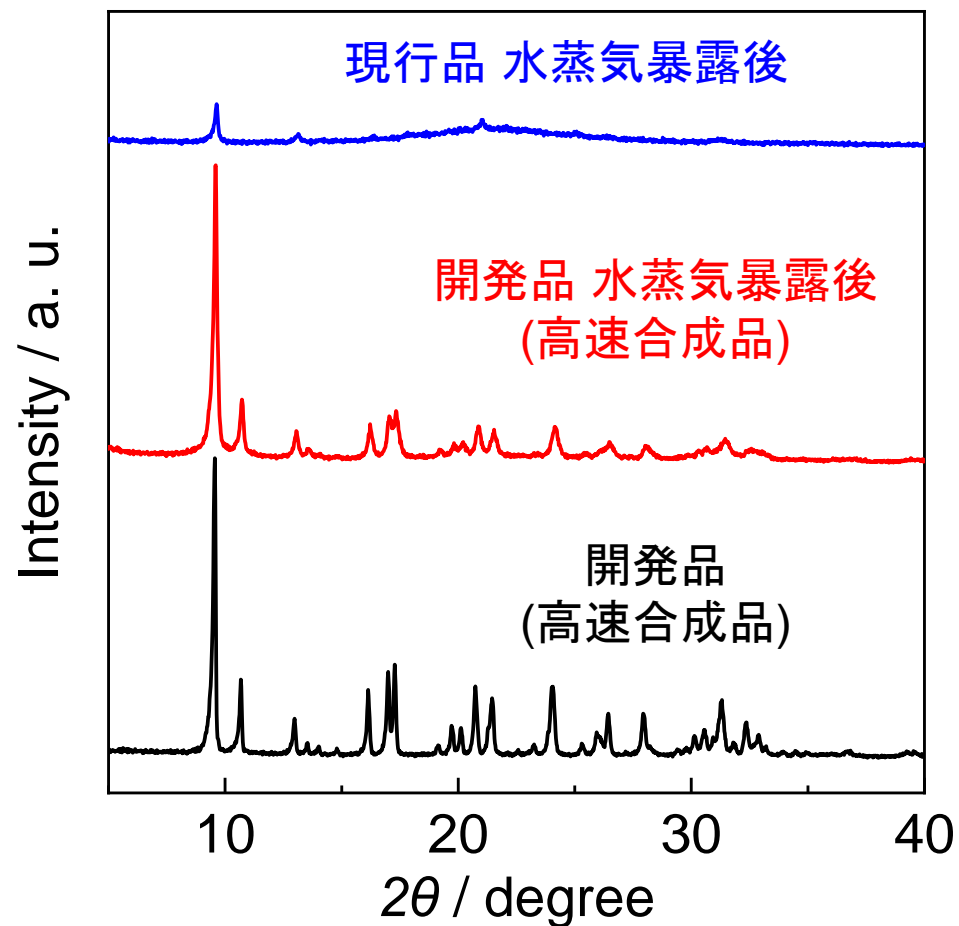
開発ゼオライト触媒の水蒸気耐久性

開発品の水蒸気耐性

水蒸気処理条件

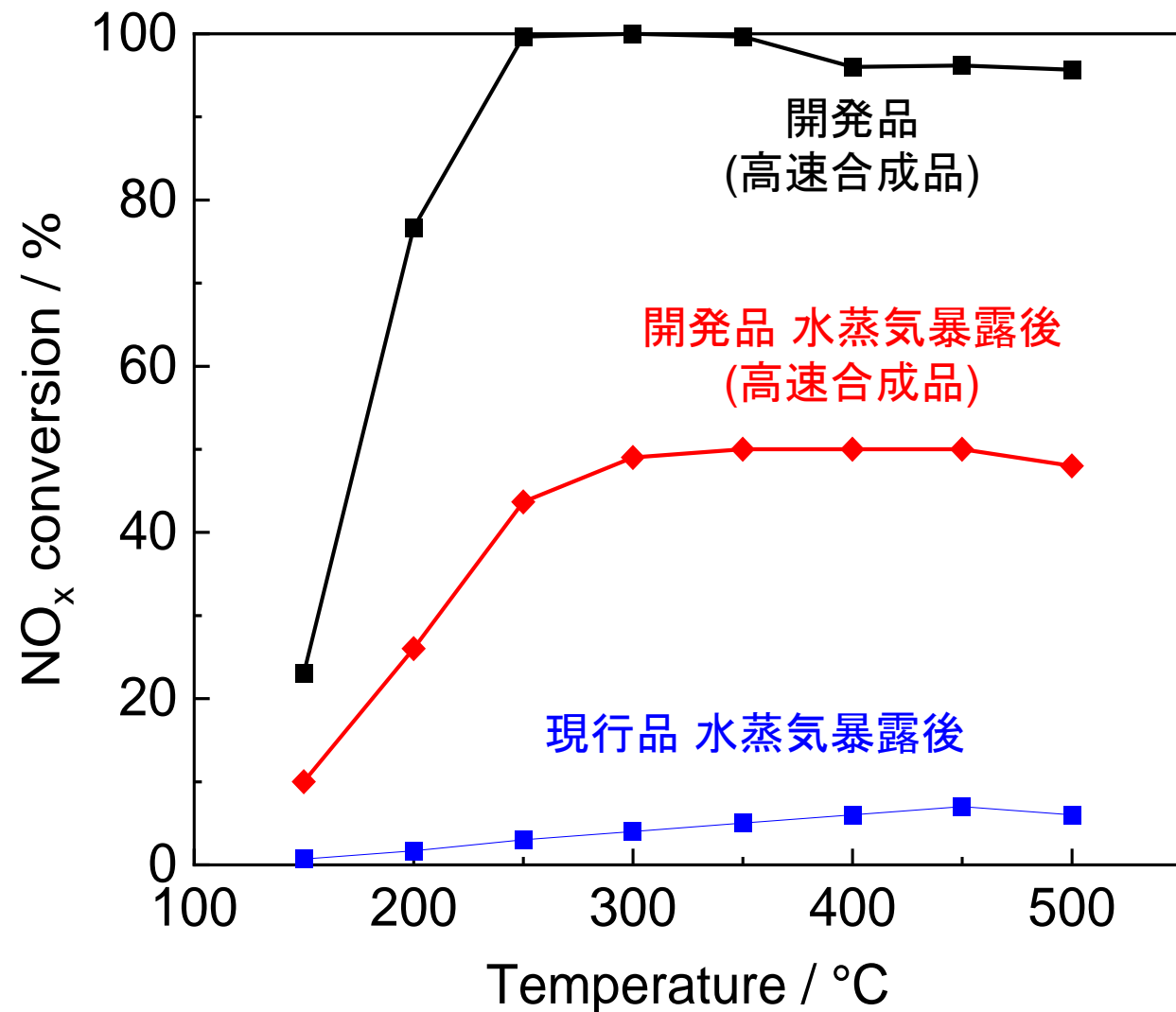
→ H₂O-10vol%、900°C、1 h

■ 開発品の粉末X線回折測定(一部抜粋)



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)

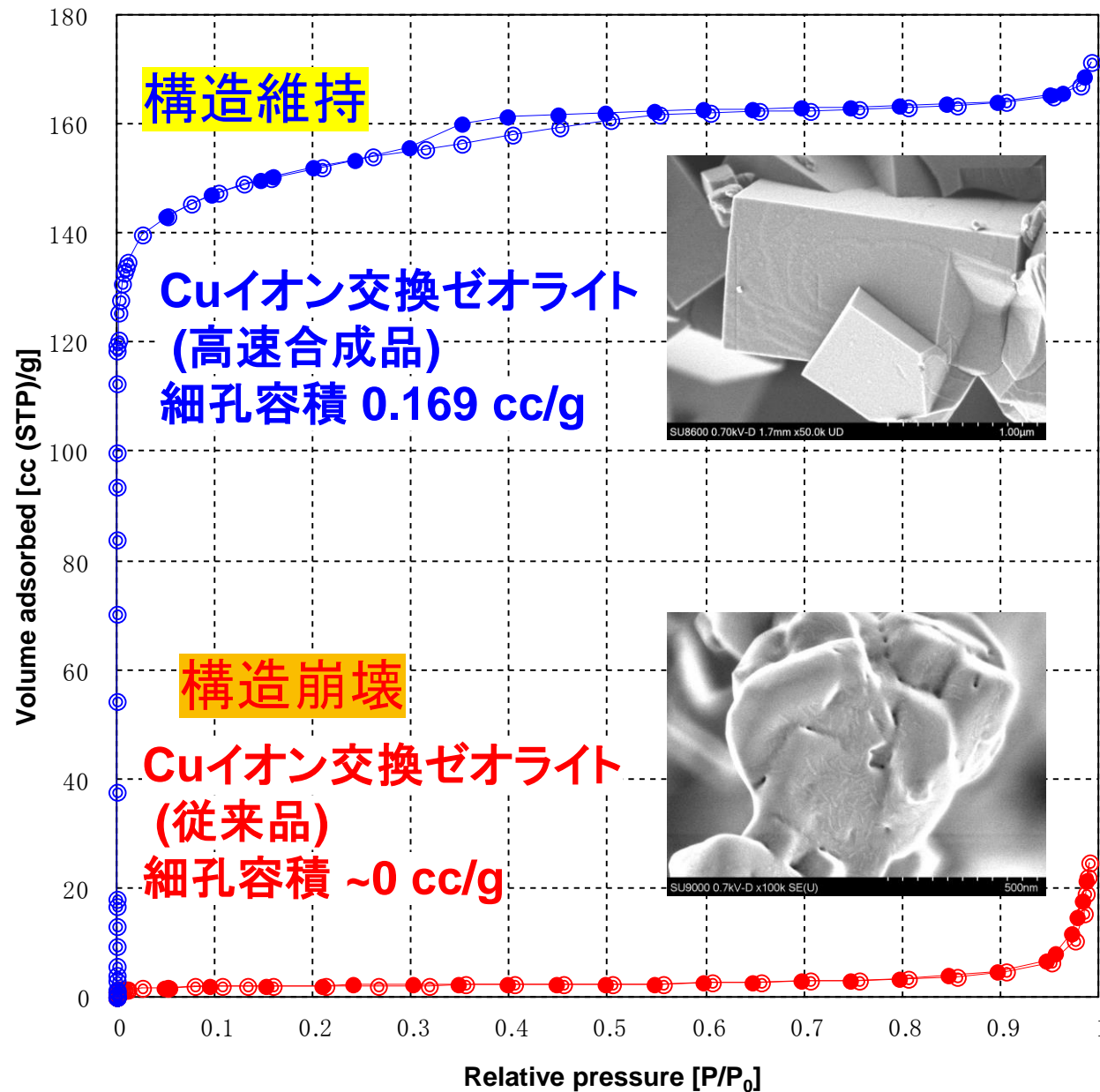


- ✓ 水蒸気処理後も結晶性を維持 (2022年度末 KPI達成)
- ✓ 現行品(CHA)よりはるかに優れた性能を示す触媒を開発！



ゼオライト微細構造の劣化評価

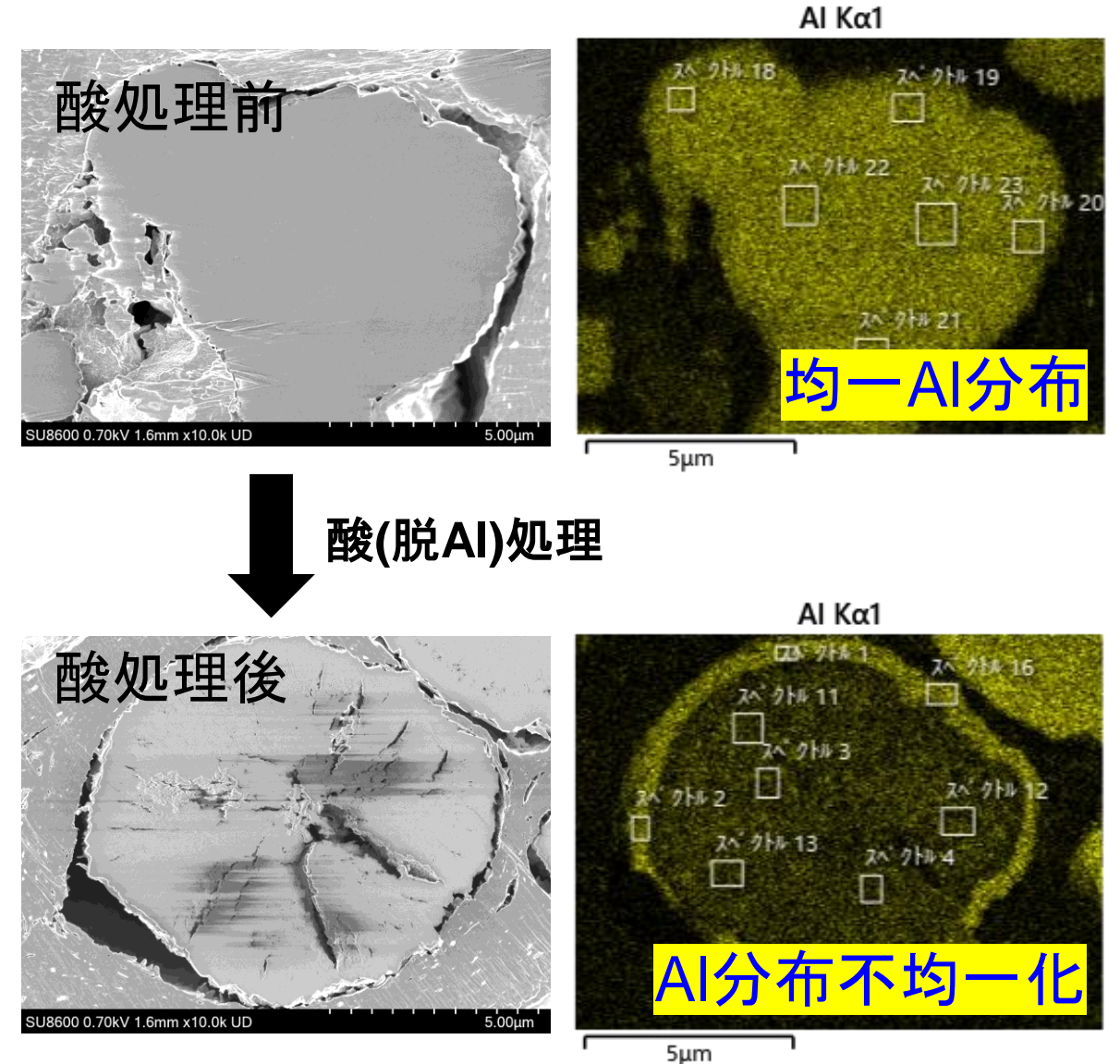
水蒸気(900 °C)処理品のAr吸脱着測定



平均微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

酸処理前後の組成分析

ゼオライトに対する酸処理(脱Al)によるAl分布の変化



局所断面(内部)構造における
Al分布変化挙動の可視化

極低相対圧からのガス吸脱着測定 + 高分解能電子顕微鏡観察/組成マッピング
→ ゼオライト高耐久化(水蒸気+脱Al)に資する萌芽的コア分析技術の確立

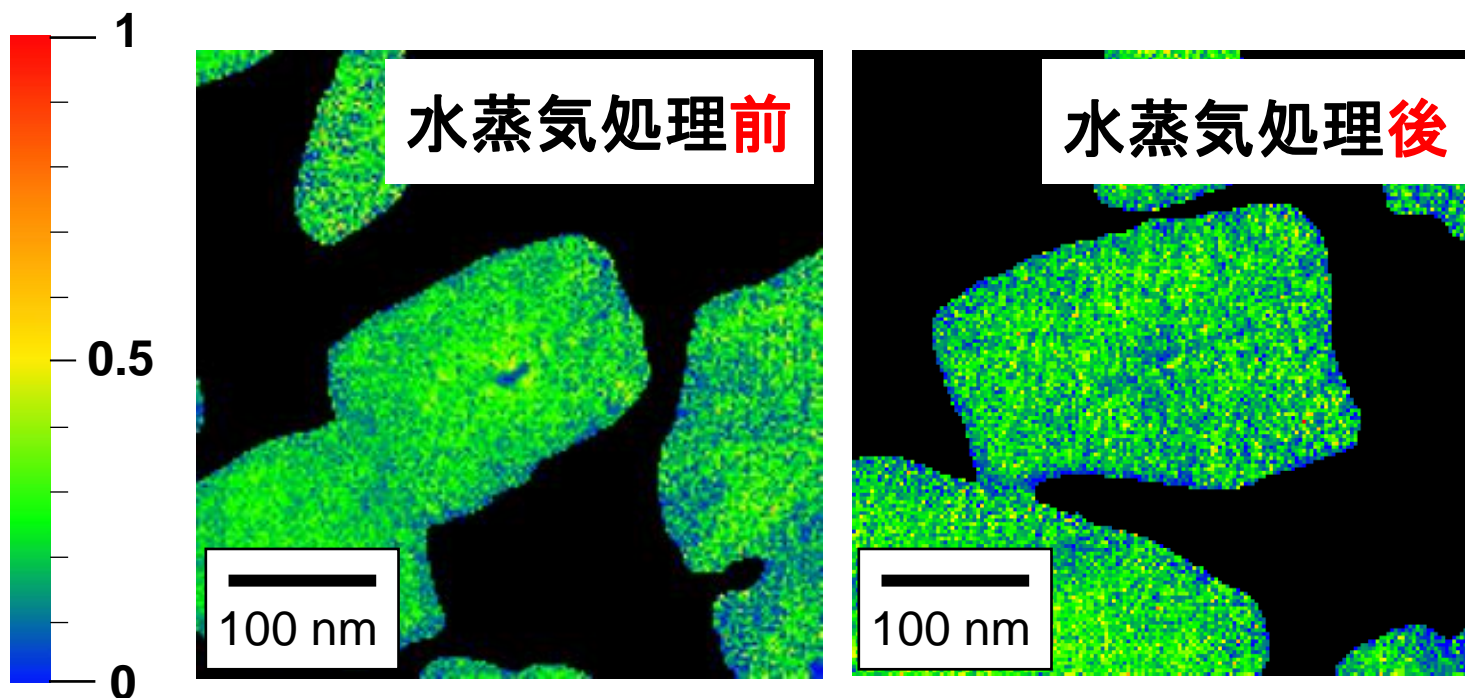


STEM-EDSマッピングによる化学組成分布解析

電子線に敏感なゼオライトを対象とした
空間分解能「**2.4nm~**」のSi/Al比組成分布解析手法を確立

分析例：Cuイオン交換ゼオライト

ピクセルサイズ: 2.4nm × 2.4nmでの分析



微細領域解析の定性から定量へ

- ✓ Si/Al比**定量分析**
- ✓ Si/Al比**分散の数値化**(標準偏差)
- ✓ Si/Al比**空間分布の数値化**

空間分布の数値化

「グレーレベルの同時生起行列法」

による判定など

従来の視覚情報を数値化(定量化)

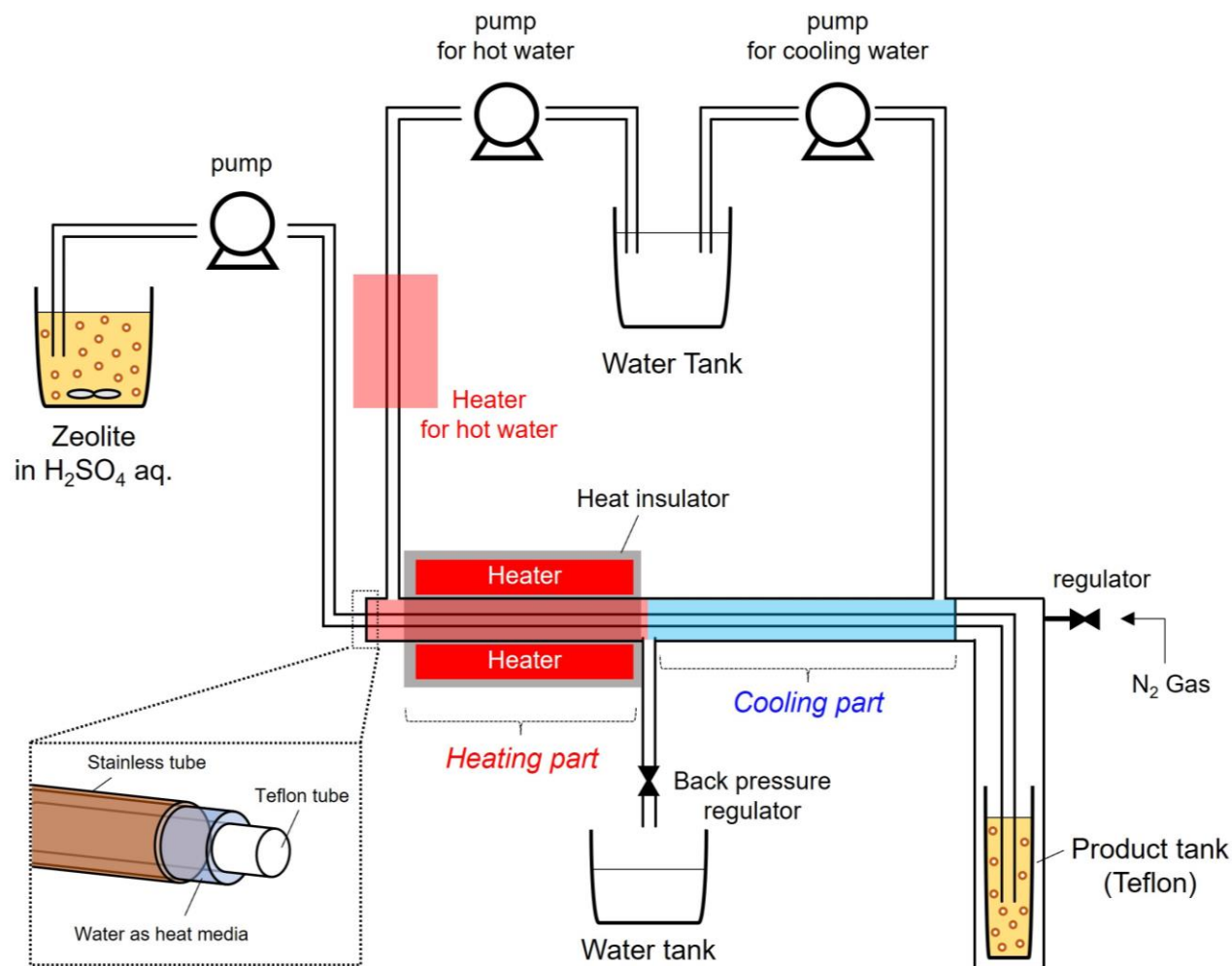
→ 化学組成に由来するゼオライト触媒の
特性差を評価・解析が可能



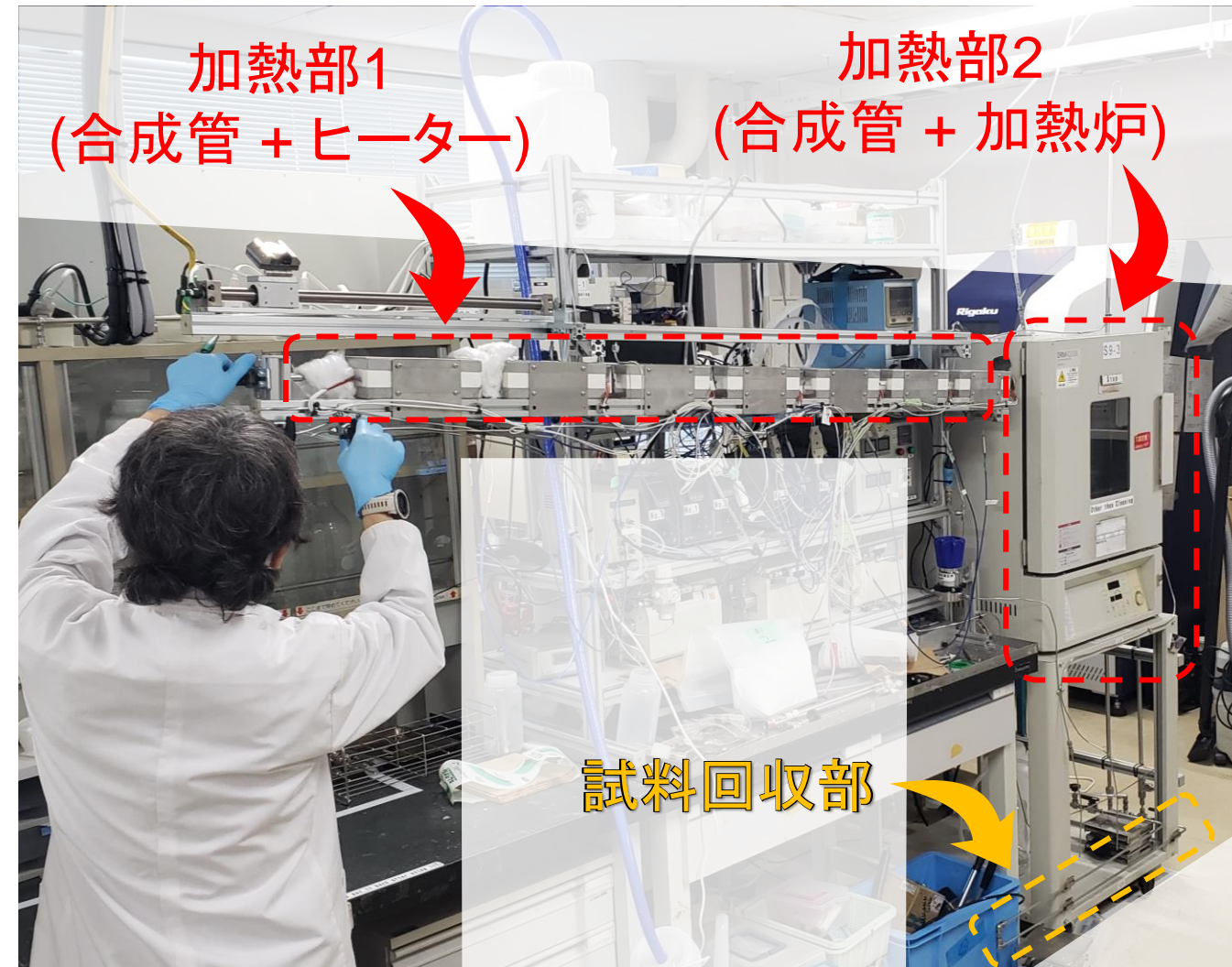
流通式によるゼオライトの合成・ポスト処理

流通式装置の一例

◆ 流通式によるゼオライトの脱AI処理



◆ ゼオライト合成用に設計した流通合成装置



✔ 流通式脱AI処理に関する学术论文採択

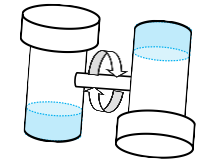
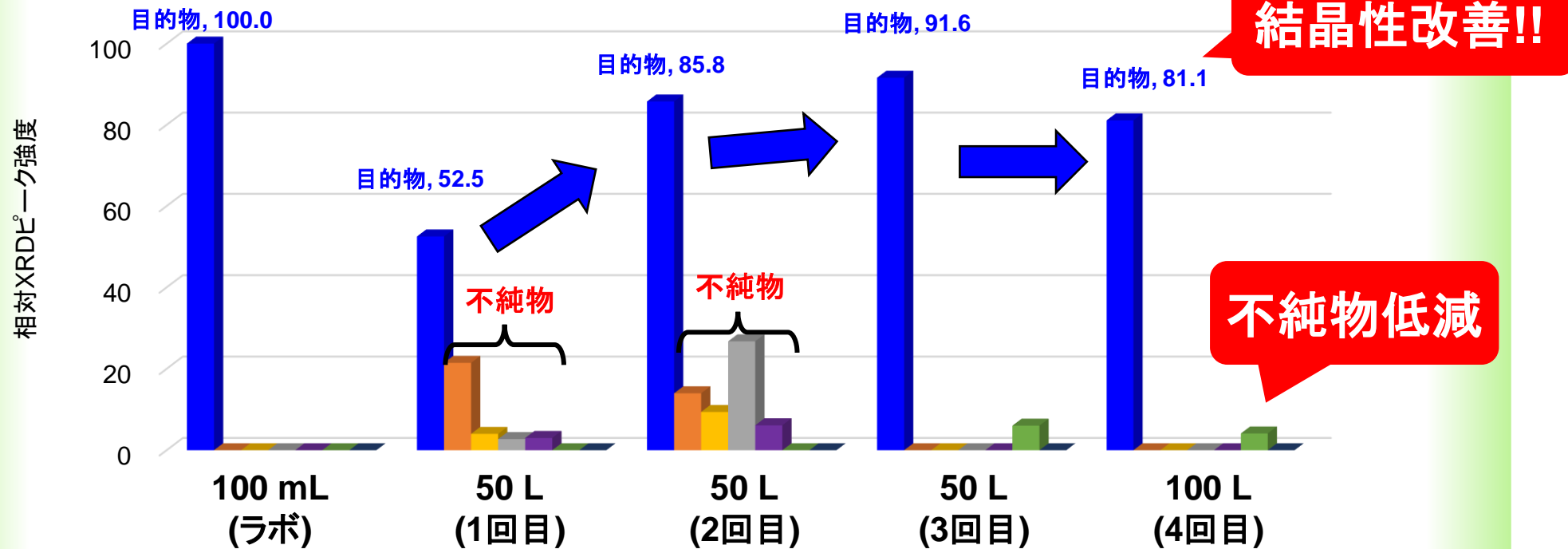
A. Minami, M. Takemoto, Y. Yonezawa, Z. Liu, Y. Yanaba, A. Chokkalingam, K. Iyoki, T. Sano, T. Okubo, T. Wakihara
Advanced Powder Technology, 33, 103702 (2022).

✔ 新規脱硝触媒として期待できるゼオライトの流通式合成を開始

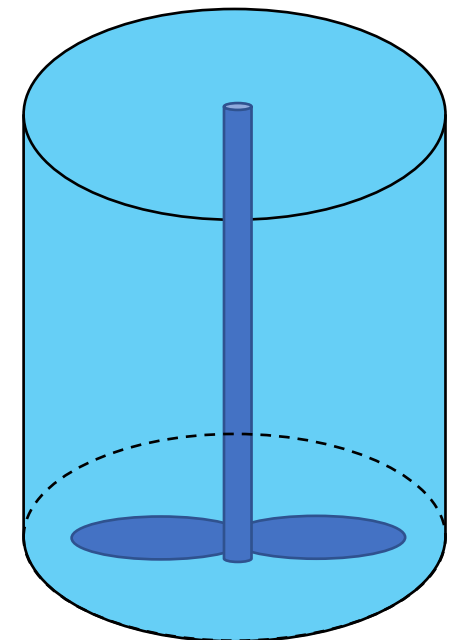


新規ゼオライト触媒の量産に向けた検討

合成条件の改良(スケールアップ品)



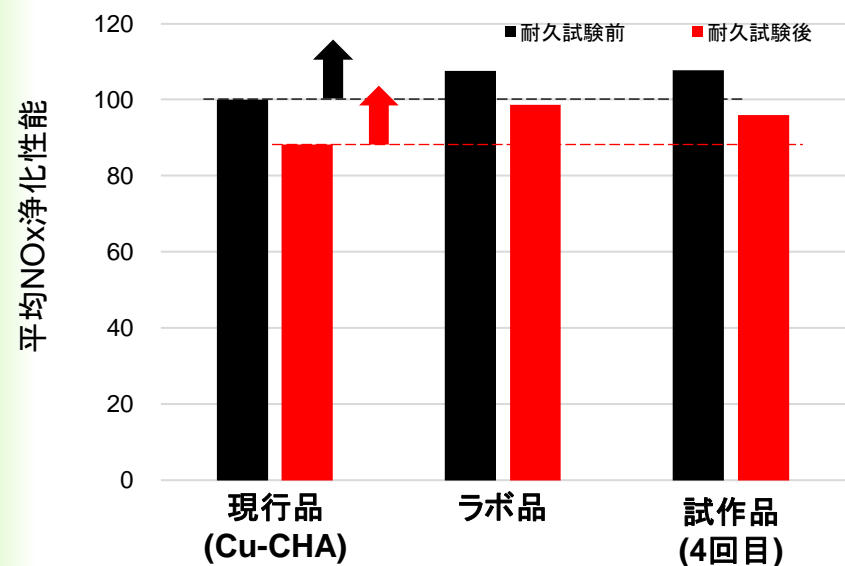
ラボ器イメージ



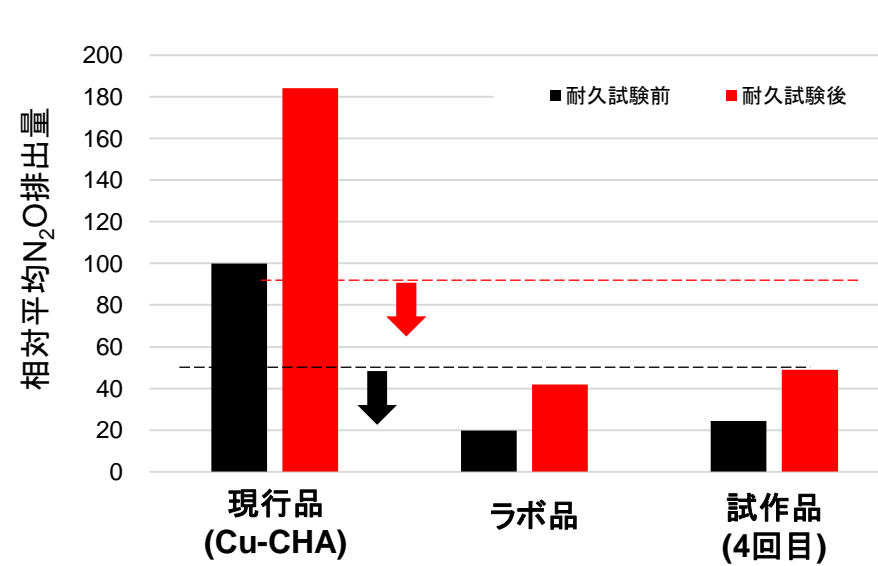
試作器イメージ

スケールアップ品のNH₃-SCR反応結果(耐久試験前後の比較)

■ 平均NO_x転化率(150-500°C)



■ 平均N₂O排出量(150-500°C)



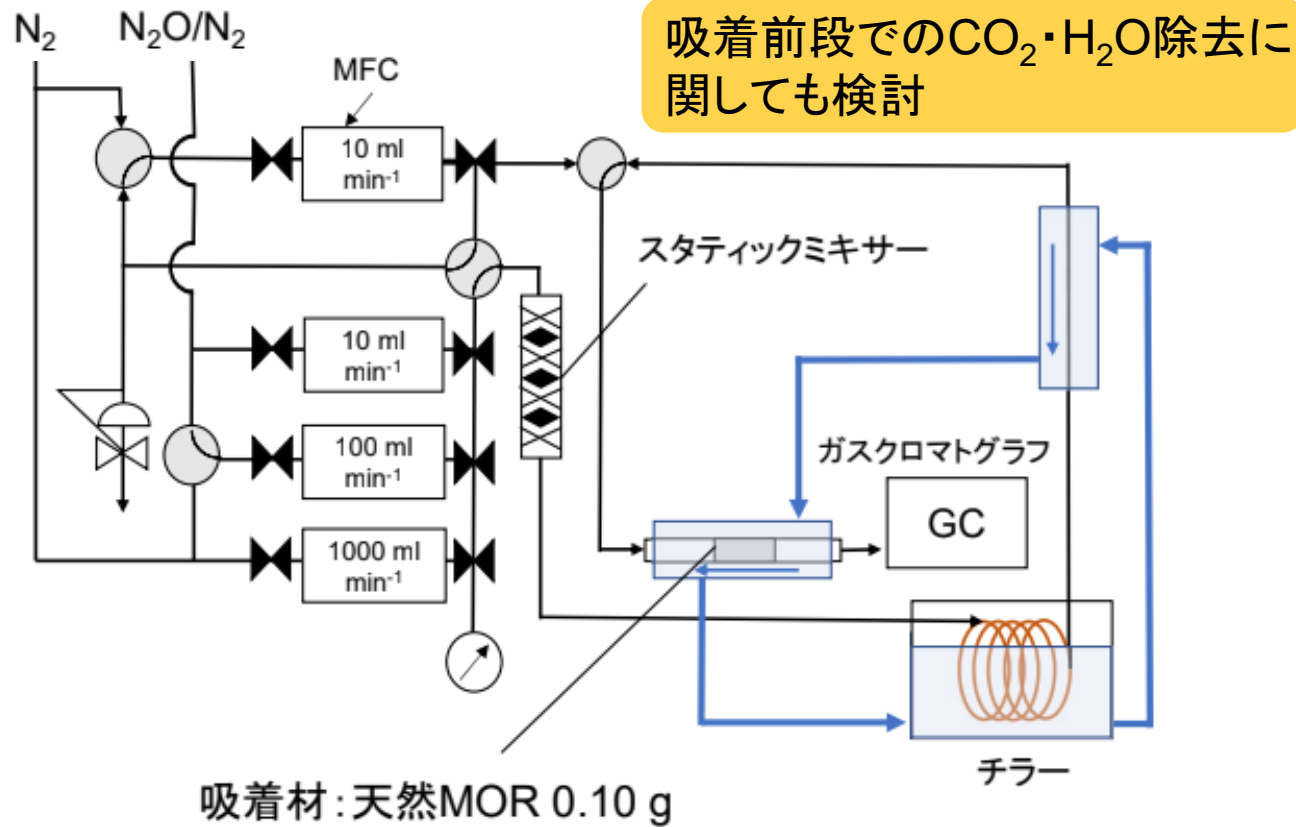
✓ 100L試作品でも低N₂O排出量を実現 → 量産スケール(2m³)での試作を予定



希薄N₂Oの吸着・分解

天然ゼオライトによる希薄N₂Oの回収

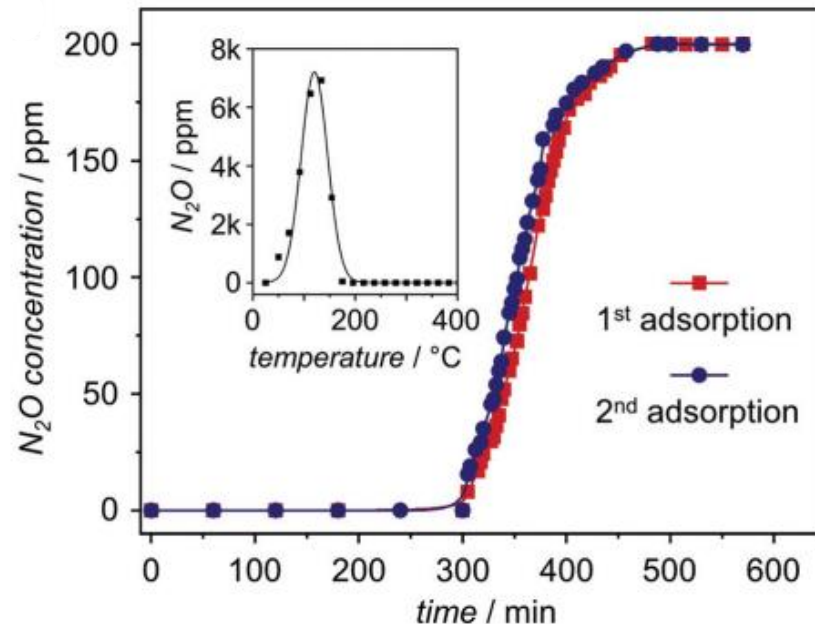
■ N₂O吸脱着試験装置フロー図



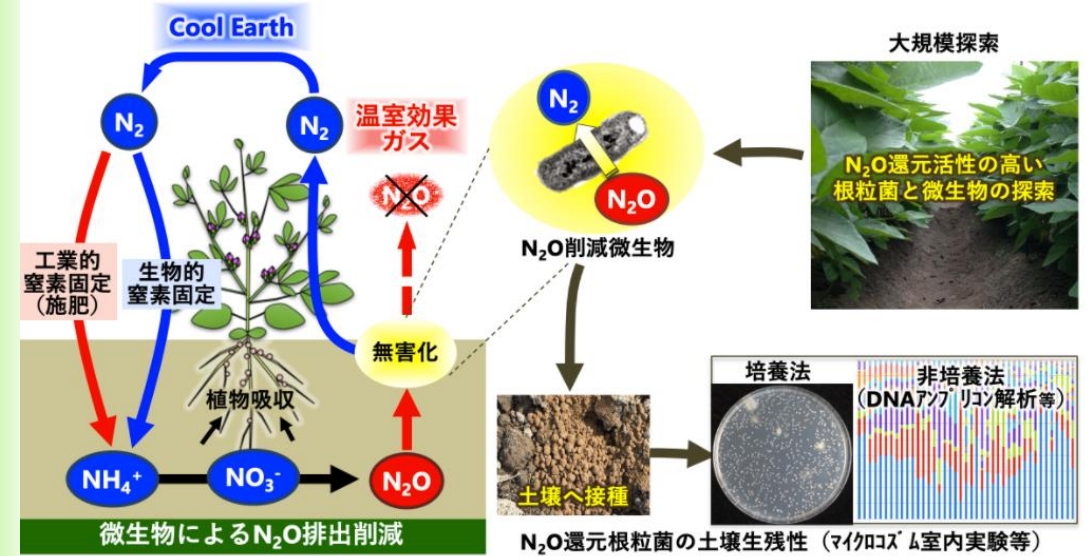
■ 装置外観



■ N₂O吸着試験



根粒菌によるN₂O分解 (東北大学 南澤教授)



□ 課題：希薄N₂Oの濃縮 (>100 ppm)

✓ N₂O濃縮可能!!

✓ 吸着温度を制御により
N₂O吸着増加も可能!!

✓ 根粒菌とのハイブリッド化により
希薄N₂Oの濃縮・分解を進める

✓ JACI(参画企業 80社以上)との討論

✓ RFI提出済み



論文投稿・学会発表・セミナー




論文投稿 計14報 + 2報投稿中

- ◆ T. Yoshioka, K. Iyoki, Y. Hotta, Y. Kamimura, H. Yamada, Q. Han, T. Kato, C. A. J. Fisher, Z. Liu, R. Ohnishi, Y. Yanaba, K. Ohara, Y. Sasaki, A. Endo, T. Takewaki, T. Sano, T. Okubo, T. Wakihara **Science Advances**, 8, (2022).

プレスリリース (ホームページより引用) © New Energy and Industrial Technology Development Organization.



国立研究開発法人
新エネルギー・産業技術総合開発機構

[お問い合わせ窓口](#) [委託・助成事業者の方へ](#) [アクセス](#)    [English](#)

ニュース

イベント

実施者募集(公募)

事業紹介

刊行物・資料

調達

NEDOについて



ホーム > ニュース > ニュースリリース一覧 > 新しく小細孔ゼオライトの組成チューニング法を開発し、耐久性向上を実現

新しく小細孔ゼオライトの組成チューニング法を開発し、耐久性向上を実現

—環境問題の解決へ向け、窒素酸化物を浄化する触媒応用に期待—

2022年6月23日

NEDO (国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構)
国立大学法人東京大学

一般向け情報発信 (一部抜粋)

- ◆ 新化学技術推進協会(JACI) : 窒素循環・N₂O回収について討論会
- ◆ 中高生 1000名以上に研究紹介(東大 安田講堂, 6/5)
- ◆ サイエンスアゴラ2022にブース出展・採択済み
- ◆ ホームページ開設

学会発表 計25件以上

セミナー 計8件以上



論文リスト (計14報 + 投稿中2報以上)

- ◆ R. Simancas, A. Chokkalingam, S. P. Elangovan, Z. Liu, T. Sano, K. Iyoki, T. Wakihara, T. Okubo
Chemical Science, 12, 7677-7695 (2021)
- ◆ C.-T. Chen, K. Iyoki, P. Hu, H. Yamada, K. Ohara, S. Sukenaga, M. Ando, H. Shibata, T. Okubo, T. Wakihara
Journal of the American Chemical Society, 143, 10986-10997 (2021)
- ◆ Y. Sada, A. Chokkalingam, K. Iyoki, M. Yoshioka, T. Ishikawa, Y. Naraki, Y. Yanaba, H. Yamada, K. Ohara, T. Sano, T. Okubo, Z. Liu, T. Wakihara
RSC Advances, 11, 23082-23089 (2021)
- ◆ R. Sato, Z. Liu, C. Peng, C. Tan, P. Hu, J. Zhu, M. Takemura, Y. Yonezawa, H. Yamada, A. Endo, J. García-Martínez, T. Okubo, T. Wakihara
Chemistry of Materials, 33, 8440-8446 (2021)
- ◆ Z. Liu, A. Chokkalingam, S. Miyagi, M. Yoshioka, T. Ishikawa, H. Yamada, K. Ohara, N. Tsunoji, Y. Naraki, T. Sano, T. Okubo, T. Wakihara
Physical Chemistry Chemical Physics, 24, 4136-4146 (2022)
- ◆ K. Iyoki, T. Onishi, M. Ando, S. Sukenaga, H. Shibata, T. Okubo, T. Wakihara
Journal of the Ceramic Society of Japan, 31, 187-194 (2022)
- ◆ P. Hu, K. Iyoki, H. Fujinuma, J. Yu, S. Yu, C. Anand, Y. Yanaba, T. Okubo, T. Wakihara
Microporous and Mesoporous Materials, 330, 111583, (2022).
- ◆ R. Simancas, M. Takemura, Y. Yonezawa, S. Sukenaga, M. Ando, H. Shibata, A. Chokkalingam, K. Iyoki, T. Okubo, T. Wakihara
Nanomaterials, 12, 396 (2022).
- ◆ T. Yoshioka, K. Iyoki, Y. Hotta, Y. Kamimura, H. Yamada, Q. Han, T. Kato, C. A. J. Fisher, Z. Liu, R. Ohnishi, Y. Yanaba, K. Ohara, Y. Sasaki, A. Endo, T. Takewaki, T. Sano, T. Okubo, T. Wakihara
Science Advances, 8, (2022).
- ◆ M. Takemoto, K. Iyoki, Y. Otsuka, H. Onozuka, A. Chokkalingam, T. Yokoi, S. Tsutsuminai, T. Takewaki, T. Wakihara, T. Okubo
Materials Advances, 3, 5442 (2022).
- ◆ A. Minami, M. Takemoto, Y. Yonezawa, Z. Liu, Y. Yanaba, A. Chokkalingam, K. Iyoki, T. Sano, T. Okubo, T. Wakihara
Advanced Powder Technology, 33, 103702 (2022).
- ◆ J. Tomita, S. P. Elangovan, K. Itabashi, A. Chokkalingam, H. Fujinuma, Z. Hao, A. Kanno, K. Hayashi, K. Iyoki, T. Wakihara, T. Okubo
Advanced Powder Technology, 33, 103741 (2022).
- ◆ Y. Sada, S. Miyagi, K. Iyoki, M. Yoshioka, T. Ishikawa, Y. Naraki, T. Sano, T. Okubo, T. Wakihara
Microporous and Mesoporous Materials, 344, 112196 (2022).
- ◆ A. Minami, P. Hu, Y. Sada, H. Yamada, K. Ohara, Y. Yonezawa, Y. Sasaki, Y. Yanaba, M. Takemoto, Y. Yoshida, T. Okubo, T. Wakihara
Journal of the American Chemical Society, Accepted.



現時点での主な成果

アンモニア回収

- ✓ 低コスト・短時間・簡易な吸着材の合成プロセス
- ✓ 実廃水中の50%以上のNH₃/NH₄⁺イオンを回収
- ✓ 回収NH₃の再利用先も考慮した参画企業との連携を開始
- ✓ 開発品がNH₃回収においてリサイクル可能であることを実証
- ✓ 廃材原料を用いて優れた吸着材を開発
- ✓ 社会実装に向けた開発品の成型技術の確立
- ✓ 連続流通式による廃液処理の検討開始

脱硝

- ✓ 高NO_x転化・低N₂O排出を両立したゼオライトの開発
- ✓ NO直接分解の実装に向けた、新コンセプトを提案
- ✓ 高温水蒸気暴露後も結晶性を維持するゼオライトの開発
- ✓ 大スケールでのゼオライト製造技術の確立
- ✓ 連続流通式による高耐久性ゼオライト触媒合成の検討開始

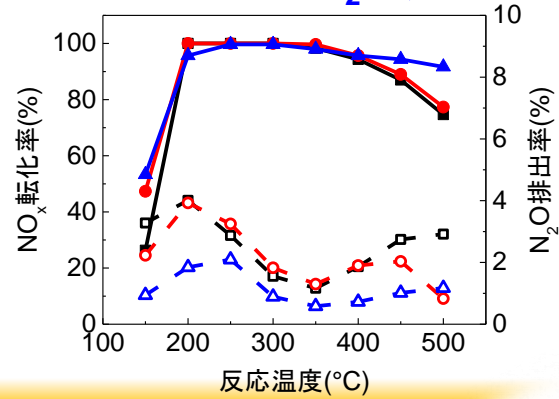
実装に向けたシステム評価

- ✓ ゼオライト製造・ゼオライト等を用いた吸着・脱硝システムのLCA評価
- ✓ 窒素フローの可視化/さらなる評価対象の拡張
- ✓ 開発剤導入による排出Nの削減・資源化を証明

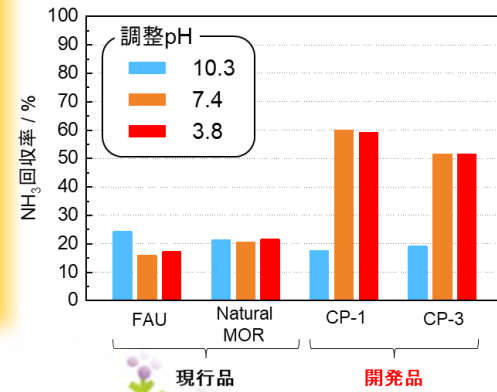


今後の展望

✓ 高NO_x転化率・低N₂O排出を両立!!



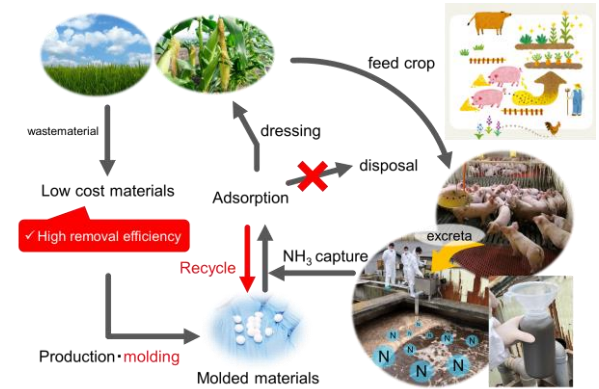
✓ 高機能性吸着材の選定!!



✓ リサイクル特性の確認

✓ 籾殻-籾殻燻炭を用いた吸着材合成

✓ 地域内窒素循環のシステム提案!!

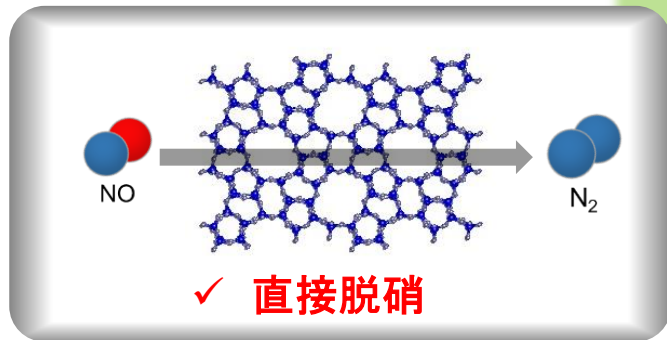


✓ 高い水蒸気耐性を示すゼオライト触媒の合成

✓ 天然ゼオライトによる希薄N₂Oの濃縮

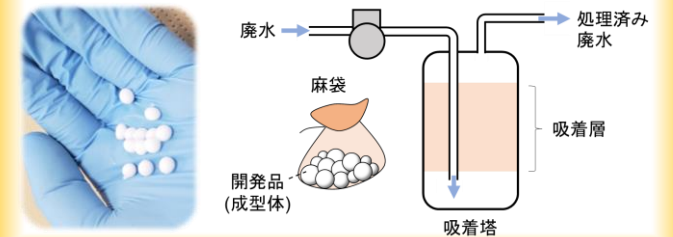
✓ 大スケールでのゼオライト製造

✓ 流通式ゼオライト合成の実現

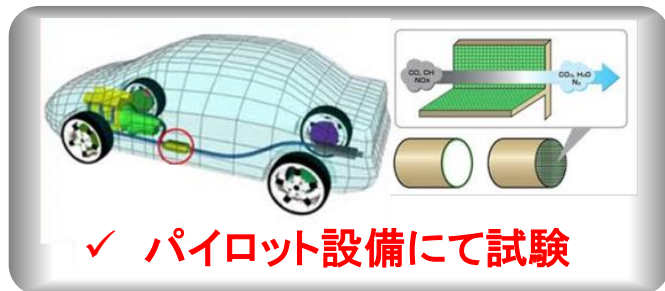


✓ 成形技術の確立

✓ 流通式廃水処理の検討開始



✓ 天然ゼオライト-根粒菌のハイブリッド化による希薄N₂Oの分解



✓ 資源・エネルギー消費を考慮し、温室効果ガス・環境汚染物質の増加を勘案したLCA評価



材の選定はほぼ終了

→ 前倒しでパイロット試験に向けたスケールアップ実証試験へ