

番号: A-10-1J

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: 窒素循環型社会プロジェクト (NiCi) の目指す社会像

担当機関名: 東京大学

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



NiCi

窒素循環社会プロジェクト

あらゆるところに“窒素”

効率よく循環させて
クリーンな地球に。



窒素資源を無駄にせず健康で豊かな社会へ

排ガス
化学肥料
など

地球を循環する窒素ですが…

人間の生活が“窒素循環”の環境負荷を高めています

私たちの生活に欠かせない窒素は、窒素分子 (N_2) やアンモニア (NH_3) として存在しています。例えば、空気の80%近くは N_2 です。また NH_3 を用いた肥料のおかげで多くの食糧が作られています。しかしながらこの窒素、人類の活動が原因で最近ではバランスが崩れており、地球が受け入れられる限界（プラネタリーバウンダリー）に近づいていると言われています。

ここで問題になっている窒素を含む物質には、捨てられる NH_3 の他、窒素酸化物 (NO や N_2O 、 NO_2 など、これらの総称として NO_x が使われる) が挙げられます。現在、環境負荷を低減し窒素のバランスを正常化する（窒素循環）ことが求められています。



番号: A-10-2J

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: 高性能吸着・脱硝材料の創出

担当機関名: 東京大学

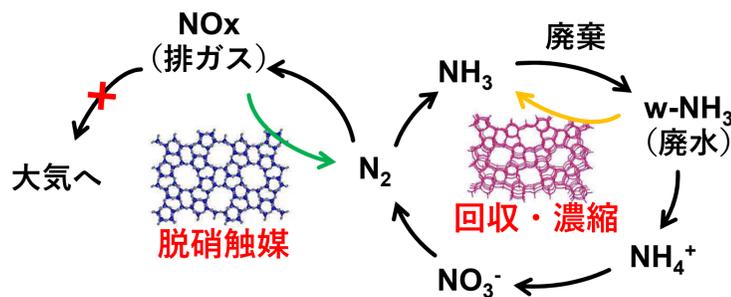
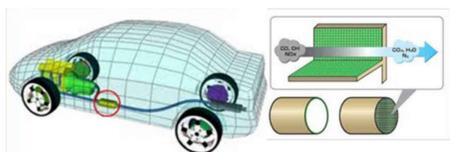
問合せ先: wakiyara@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp



プロジェクト概要

自動車排ガス (NOx)

産業廃液 (w-NH₃)



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

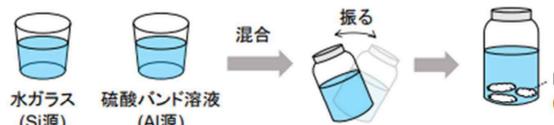
- カーボンニュートラル社会の実現に向けて電気自動車への移行などが打ち出されているものの実際にはヨーロッパでは完全な電気自動車移行へは後ろ向き
- e-fuelが導入されることを考えると内燃機関(特にトラック輸送)が必要不可欠
- トラック搭載触媒が100万km走行中も交換不要 → コスト削減・賃金up等が期待
- 窒素循環の観点から、エネルギーをかけてエネルギーを捨てている処理システム(産業廃液・家畜場・下水処理場)からの脱却が実現
- 回収NH₃再利用による肥料用尿素の製造費減少によるコスト削減

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

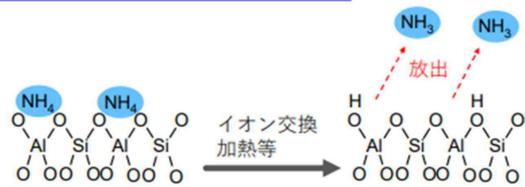
アンモニア回収

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

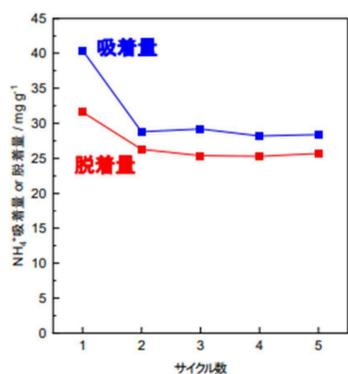
開発品のサイクル特性評価



- ✓ 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

□ NH₄⁺吸脱着能

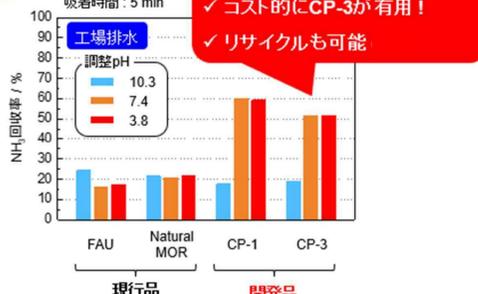
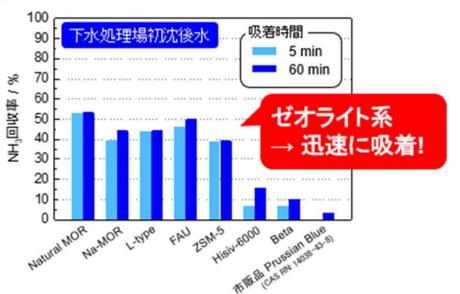


吸着能の比較

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

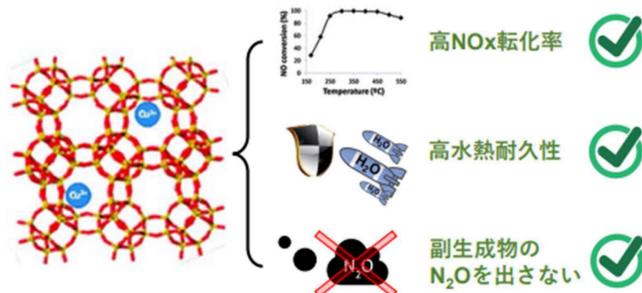
各廃水に対するNH₃回収率の比較 (一部抜粋)



✓ 廃水からの NH₃の回収率 50%以上 達成

脱硝触媒

ゼオライト触媒に要求される性能



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

複数の触媒の複合化による役割分担

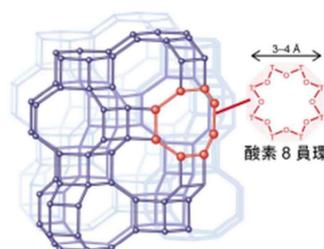


・異常が発生したSCR触媒の実物写真
・主原因は尿素水

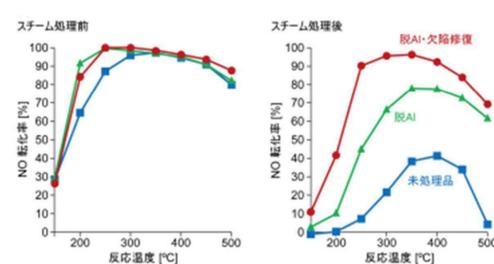
析出物が出にくい尿素水を普及、システム異常を低減させ、触媒の長寿命化を実現 (本PJとは別テーマ)

新規脱Al手法の開発

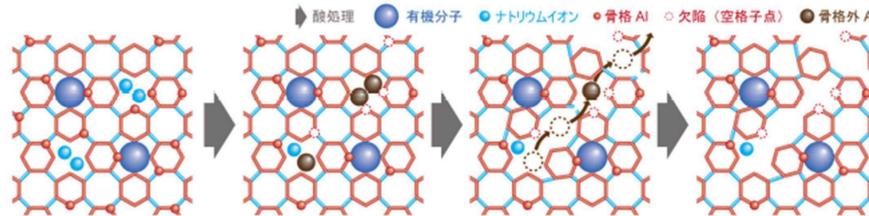
小細孔ゼオライトの酸素8員環細孔



NH₃-SCR



細孔拡大移動プロセスのスキーム

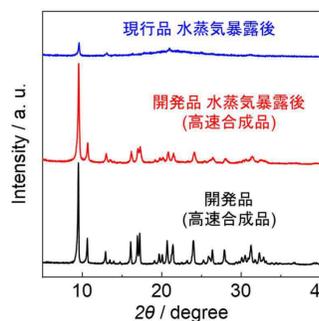


次世代型ゼオライト触媒の高速合成

開発品の水蒸気耐性

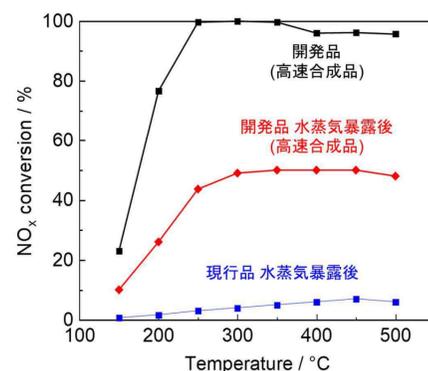
水蒸気処理条件 → H₂O-10vol%, 900°C, 1h

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)



番号: A-10-3J

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

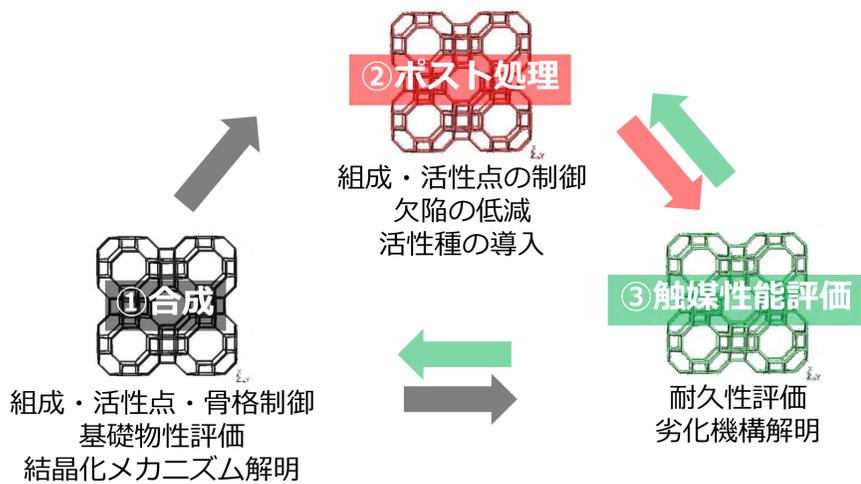
テーマ名: 電子顕微鏡観察及びガス吸脱着測定によるゼオライトの構造評価

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

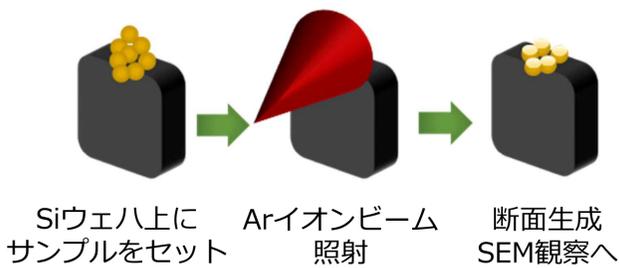


- 1.電子顕微鏡観察によるゼオライトの表面・断面構造観察
- 2.ガス吸着測定によるゼオライト微細細孔構造評価

●ブロードイオンビーム(BIB)法によるゼオライト断面作製と観察

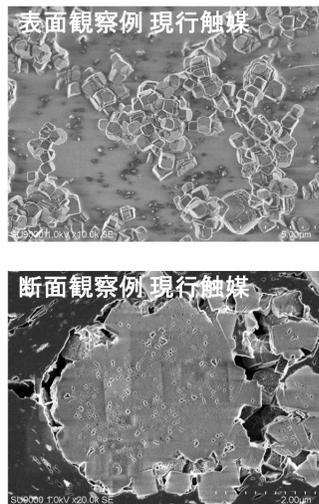
① 断面ミリング

ゼオライトへの加工ダメージを抑えた断面作製



② 断面FE-SEM観察

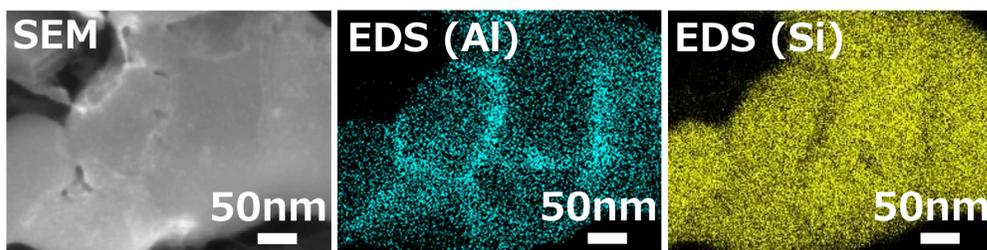
1kV以下でゼオライト断面の高倍率観察が可能 (試料へのチャージアップやダメージを極力抑える)



●ゼオライト断面構造と偏在成分の可視化

可視化のためのポイント

低加速電圧・高分解能 FE-SEMと低エネルギーEDS



市販ゼオライト (加速電圧 3kV, 観察倍率 x300k, EDS測定時間 590s)

偏在Al成分の可視化(10nm程度)が可能

活性点を精密制御したゼオライト劣化評価に活用

<これまでの研究実施内容 (産業技術総合研究所) >

本研究開発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ガス吸脱着測定と高分解能電子顕微鏡観察を実施した。ポスト処理を行ったゼオライトについて、マイクロメートルスケールでの表面及び内部 (イオンミリング法で形成した断面) 構造とミクロ-メソスケールでの細孔構造を評価し、骨格構造や組成がゼオライトの水蒸気耐久性、活性種の状態変化、脱アルミニウム挙動に及ぼす影響を検討した。また、エネルギー分散型X線分光法によりゼオライト断面の組成分析を実施し、ゼオライト粒子内部に観測された細孔構造とアルミニウムの分布状態の関係を検討した。

●AIST 装置紹介：構造の劣化評価に向けて

<材料の構造観察>

(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



インレンズ型 超高分解能走査型電子顕微鏡 (Hitachi SU9000)



セミインレンズ型 超高分解能走査型電子顕微鏡 (Hitachi SU8600) +EDS分析装置(Oxford Extreme) 2021年度導入

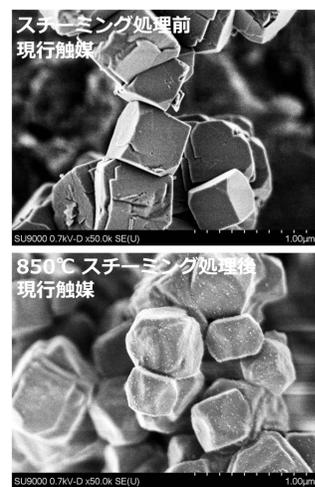
<材料の細孔構造・吸脱着性能評価>

(細孔比表面積、細孔容積、細孔径、細孔形状)

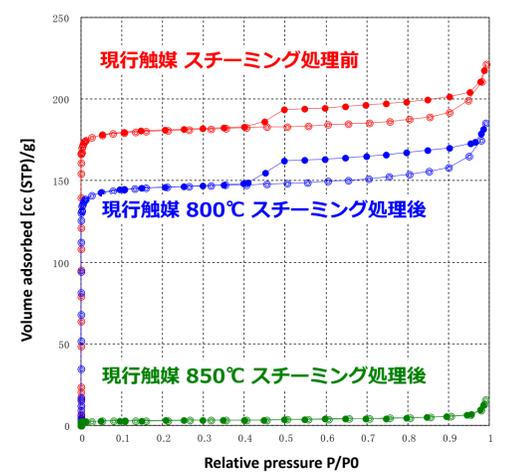
高精度Ar吸脱着測定装置 (Microtrac-Bel Belsorp MAX) AIST保有装置



●FE-SEM及びガス吸脱着測定によるスチーミング処理後ゼオライト構造の劣化評価

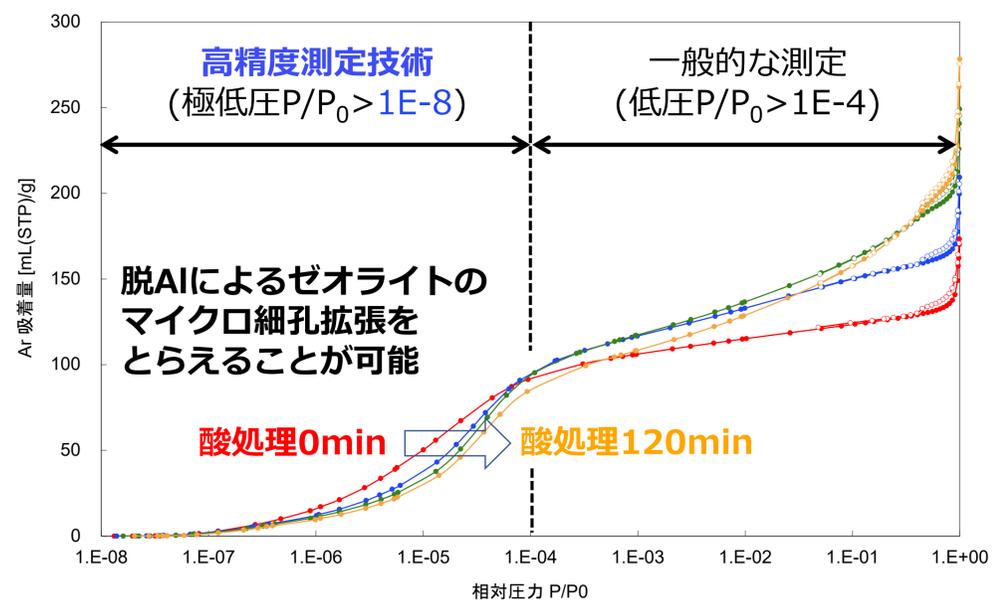


Ar adsorption/desorption isotherms@87K



劣化により結晶形態の不明瞭化+微小粒子の表面析出
850℃以上ではゼオライト細孔構造が崩壊
スチーミング処理によるゼオライト構造変化を評価可能

●脱Alによるゼオライトマイクロ細孔構造評価



脱Alによるゼオライトのマイクロ細孔拡張をとらえることが可能

細孔変化の把握→ゼオライト高耐久化への鍵

Yoshioka et al. Science Advances 2022

➤ STEM-EDS法を用いて、ゼオライトおよび前駆体ゲルの10nm以下の空間分解能での化学組成分布（マッピング）の解析手法を開発した

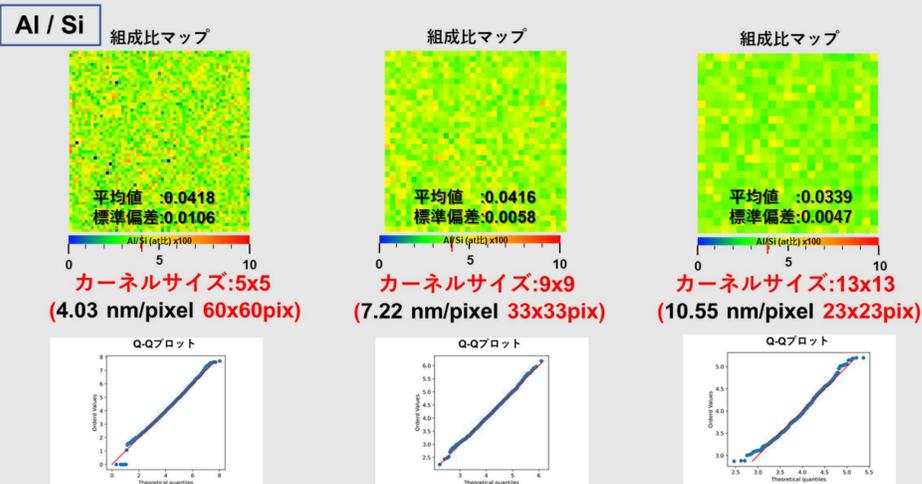
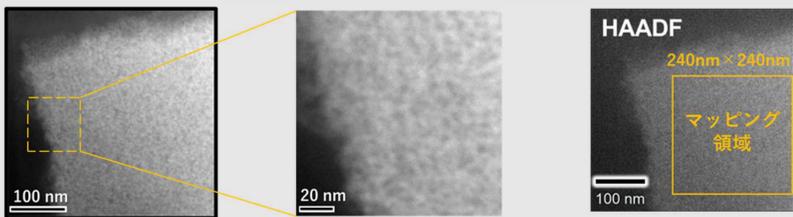
ゲルの組成分布（均一性）は

- ➡ 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

ゼオライト結晶の組成分布は

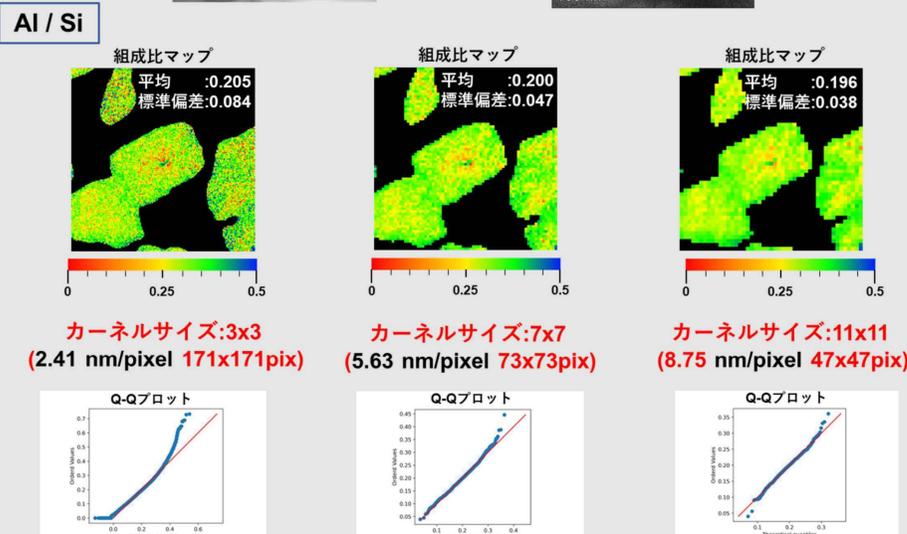
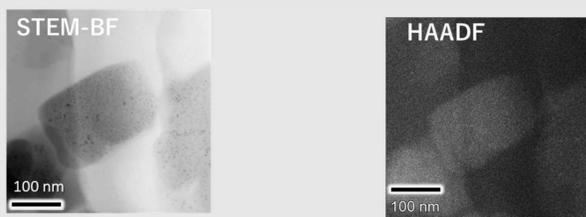
- ➡ 触媒活性に深く関与
- ➡ 触媒の使用環境における耐性に関与

ゼオライト前駆体ゲルの分析事例



- 0.8nm領域の測定結果をバインドして、測定誤差の影響を取り除く
- 正規性の評価（Q-Qプロット）で信頼性を判定

Cuイオン交換ゼオライトの分析事例

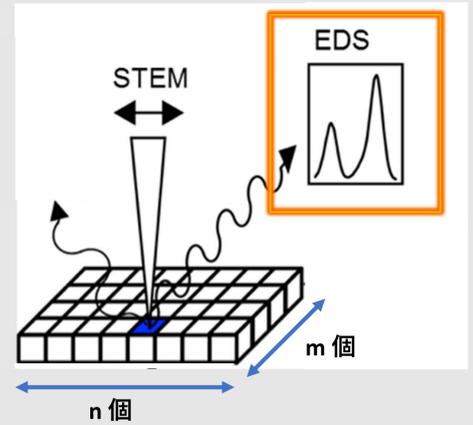


- 結晶中心部（Al高濃度）から端部（Al低濃度）に向けて組成傾斜している

STEM-EDS（ハイパーマッピング法）



JEM-F200

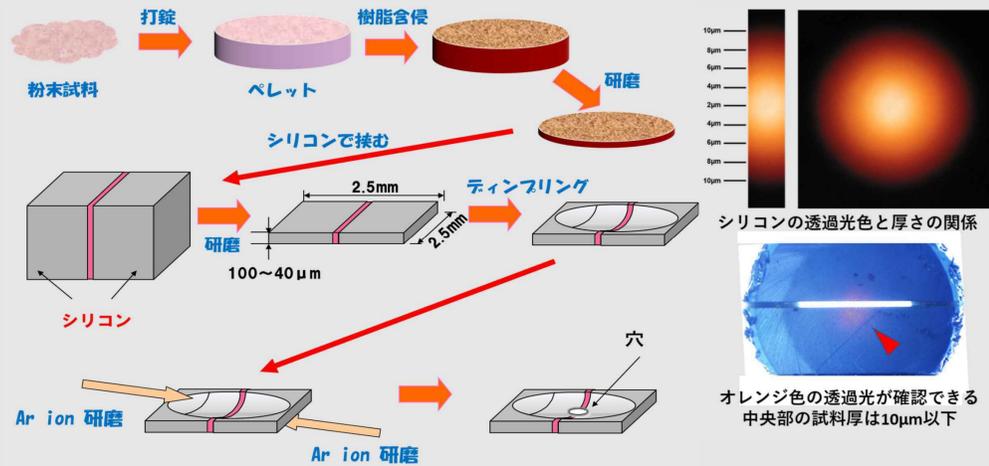


測定領域をn×mのピクセルに分割して各ピクセルごとに組成の定量分析を行う

電子線照射に敏感なゼオライト及びその類縁化合物の定量分析条件を確立した（測定時のピクセルサイズ=0.8nm）

SEM-EDS法との併用で、定量測定結果の校正方法を確立した

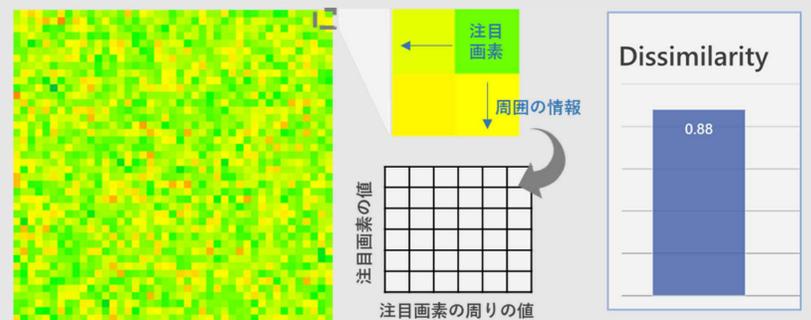
高品質TEM試料作製法



シリコンの透過色で終点を決めることで、厚さ10μm以下までのディンプリング研磨を実現する。これによって、高品質のTEM試料を再現性良く作製することが可能

結果の要約

- ゼオライト前駆体（アルミノシリケートゲル）及びCuイオン交換ゼオライトの組成Ai/Si比を5~8nmの空間分解能で定量的に評価する条件を見出した
- 試料の均一性については、正規性を評価（Q-Qプロット）し、その結果をもとに確率密度関数として整理することを可能にした（⇒サブμmサイズのゼオライト結晶内に組成傾斜があること見出した）
- さらに、試料の均一性（標準偏差）をもたらす、空間的なバラつきをテクスチャ解析によって数値として評価することを可能にした（下図）



テクスチャ解析（Gray-Level Co-occurrence Matrix, GLCM）
注目画素の値とその周囲の情報を持つ行列に変換することで、画像の“質感”を数値化

番号: A-10-5J

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

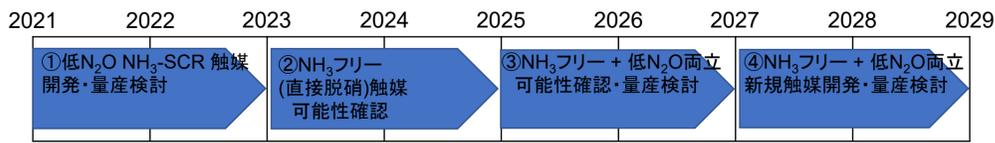
テーマ名: N₂O排出量低減を目指した新規ゼオライト触媒の開発と量産化

担当機関名: 三菱ケミカル株式会社

問合せ先: 武脇 隆彦 takewaki.takahiko.mb@m-chemical.co.jp

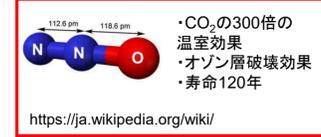
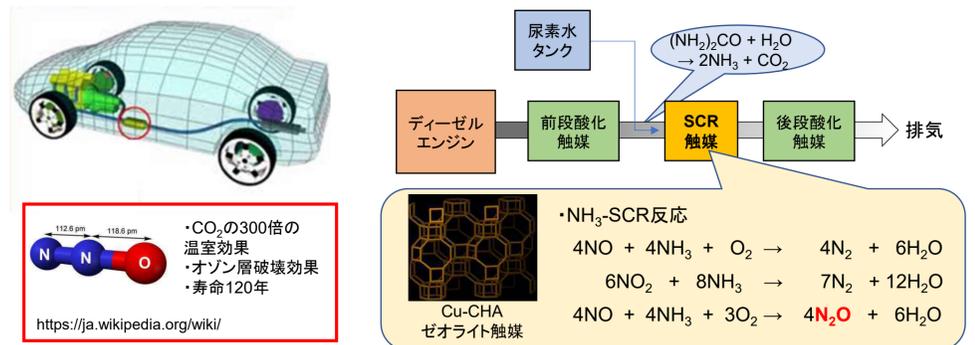


概要



開発項目・内容	<ul style="list-style-type: none"> 内燃機関から排出されるNOxの除去プロセスのさらなる高度化 新規排ガス触媒候補ゼオライトの探索、絞り込み 新規ゼオライト触媒の量産化 NOx浄化触媒のパイロット実証
最終目標 (2029年度)	<ul style="list-style-type: none"> 内燃機関の燃費を大幅に向上させ、排出CO₂の抜本的な大幅削減を可能とする燃焼条件(リーンバーンエンジン等)での運転を可能とするNH₃と貴金属を用いない画期的排ガス浄化触媒用新材料を開発する。
2022年度目標	<ul style="list-style-type: none"> 実験室レベルで、NH₃-SCRにおける高耐久、低N₂O排出が可能な新規排ガス触媒を開発する。(800℃での耐久性を有し、かつ、N₂Oの排出が現行排ガス触媒(Cu-CHA)の1/2の新規NH₃-SCR触媒)
現時点の主な成果	<ul style="list-style-type: none"> 新規ゼオライト触媒がNH₃-SCR反応において、800℃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%程度の低減に成功した。 100 Lスケールサンプルにおいてもラボ品と同等の触媒を調製することができた。

現行SCR触媒(Cu-CHA)の課題

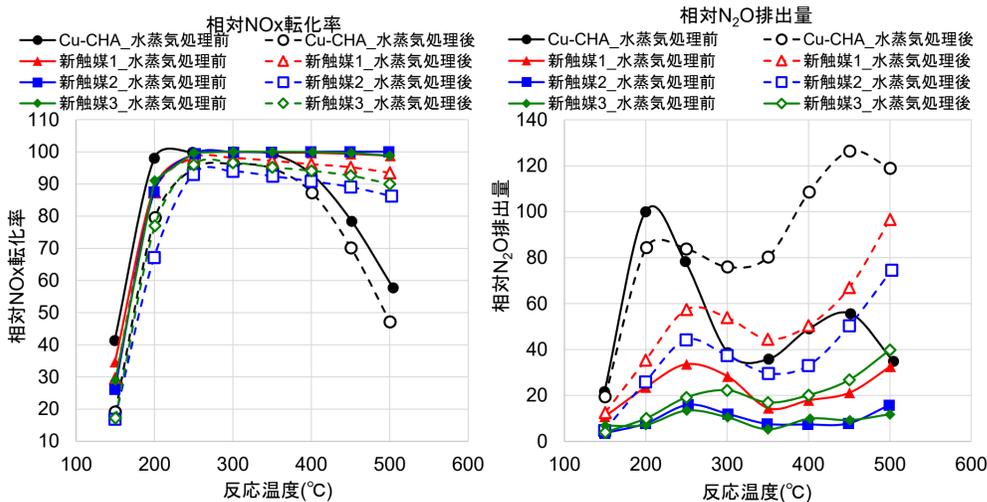


ディーゼルエンジンのNOx浄化システムには、主にCu-CHA触媒を用いたNH₃-SCR反応が利用されている。
Cu-CHAは高いNOx浄化性能と耐久性能を有することが知られているが、2~5%がN₂Oとして排出されてしまうという問題点がある。

Cu-CHAと同等以上のNOx浄化性能・水蒸気耐久性を有し、かつN₂O排出量が半分以下の新規ゼオライト触媒の開発とその量産化を目指す。

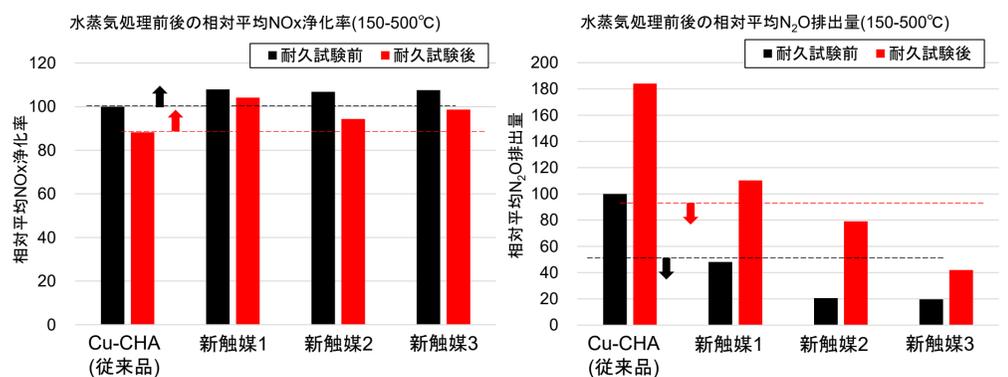
現行触媒(Cu-CHA)と新触媒のNOx浄化性能、N₂O排出量の比較

水蒸気処理条件: H₂O-10vol%, 800℃, 5h, SV = 3000 h⁻¹
反応条件: SV = 20000 h⁻¹, input NOx = 350 ppm, NH₃ = 385 ppm, O₂ = 14 vol%, H₂O = 5vol%,
触媒ペレットサイズ: 600-1000 μm



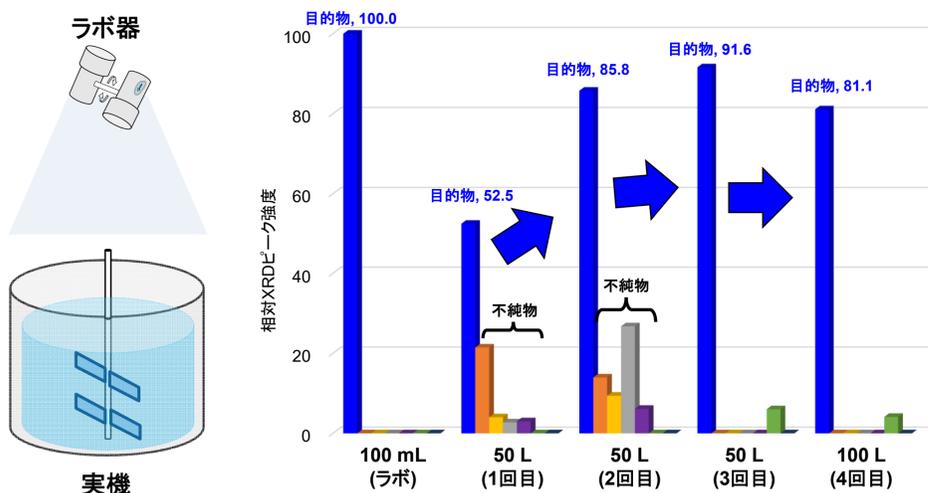
水蒸気処理前後の何れのサンプルにおいても、新規ゼオライト触媒がNOx浄化性能が高く、N₂O排出量が少なかった。

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



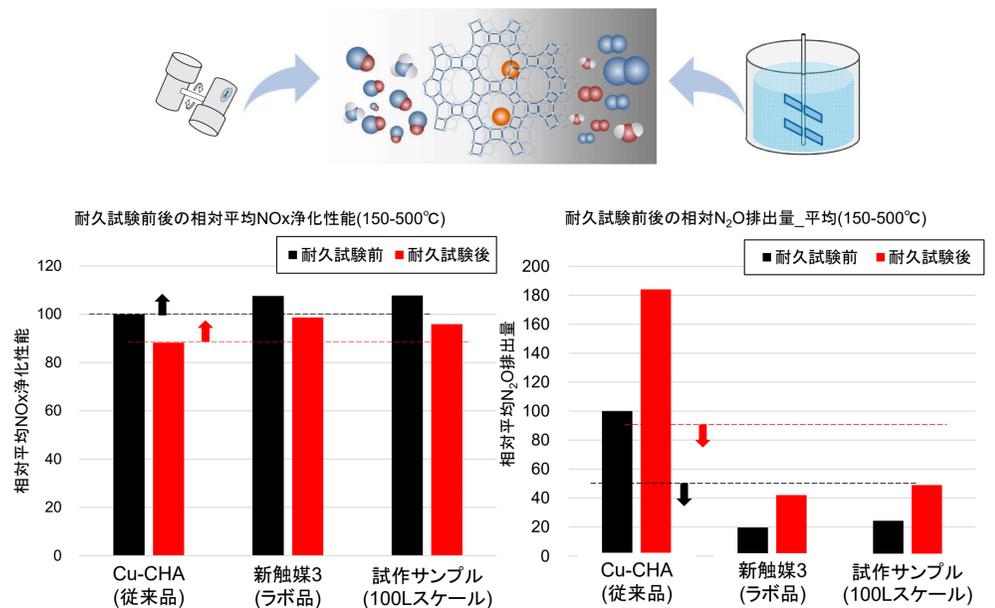
新規ゼオライト触媒がNH₃-SCR反応において、800℃の耐久試験前後で現行触媒(Cu-CHA)を上回るNOx分解性能を示し、N₂O排出量についても、耐久試験前後共に現行触媒から70~75%程度(目標50%)の低減に成功した。

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に成功。
今後量産スケール(2m³)での試作を予定。

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。

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℃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。
- 100 Lスケールサンプルにおいてもラボ品と同等の触媒を調製することができた。

今後の予定

- 新規ゼオライト触媒の量産スケール(2m³)の試作。
- NH₃を用いない(直接脱硝)触媒の開発・量産化。