

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

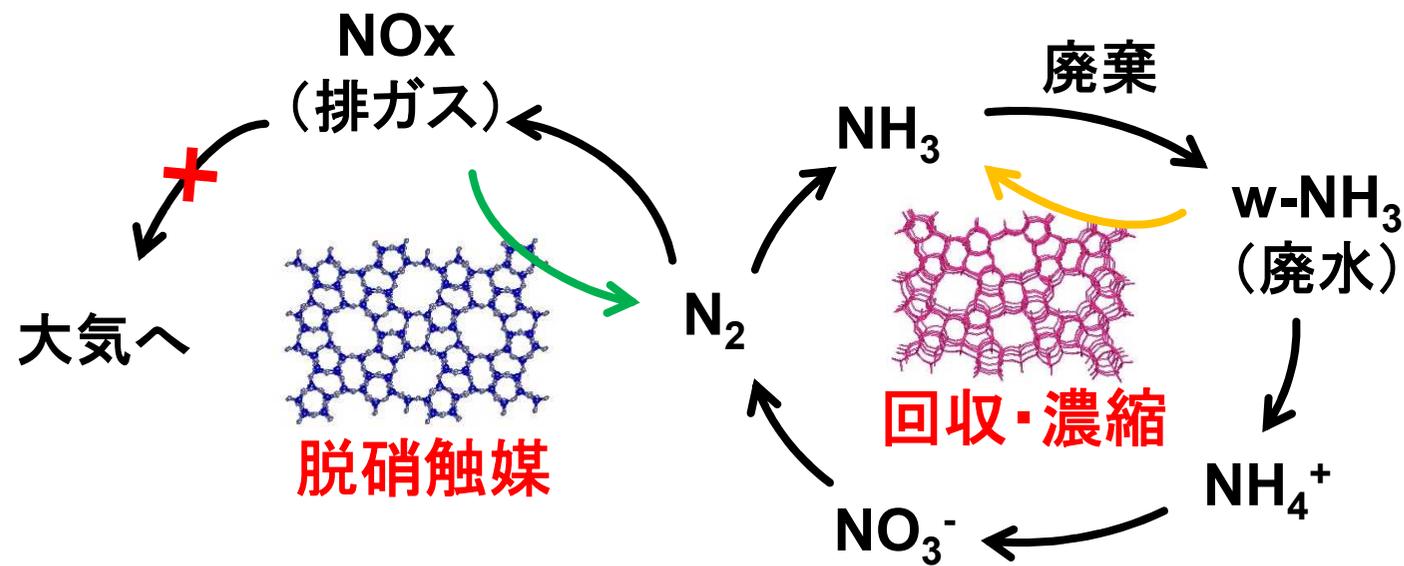
一般財団法人ファインセラミックスセンター

三菱ケミカル株式会社





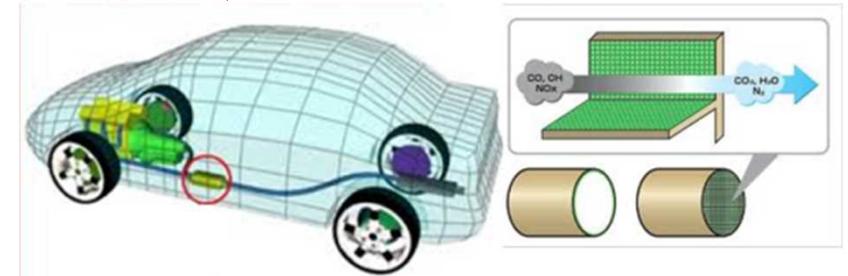
プロジェクト概要



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 (NO_x)



産業廃液 (w-NH₃)



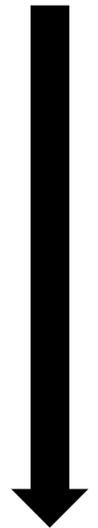
- カーボンニュートラル社会の実現に向けて電気自動車への移行などが打ち出されているものの実際にはヨーロッパでは完全な電気自動車移行へは後ろ向き
- e-fuelが導入されることを考えると内燃機関(特にトラック輸送)が必要不可欠
- トラック搭載触媒が100万km走行中も交換不要となった結果、コスト削減・賃金up等が期待
- 窒素循環の観点から、エネルギーをかけてエネルギーを捨てている処理システム(産業廃液・家畜場・下水処理場)からの脱却が実現
- 回収NH₃の再利用による肥料用尿素の製造費減少等によるコスト削減



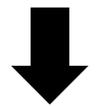
実施期間・開発スケジュール

4年間での成果 (主要な研究成果を一部抜粋)

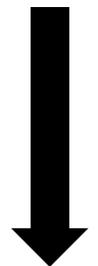
2020年度



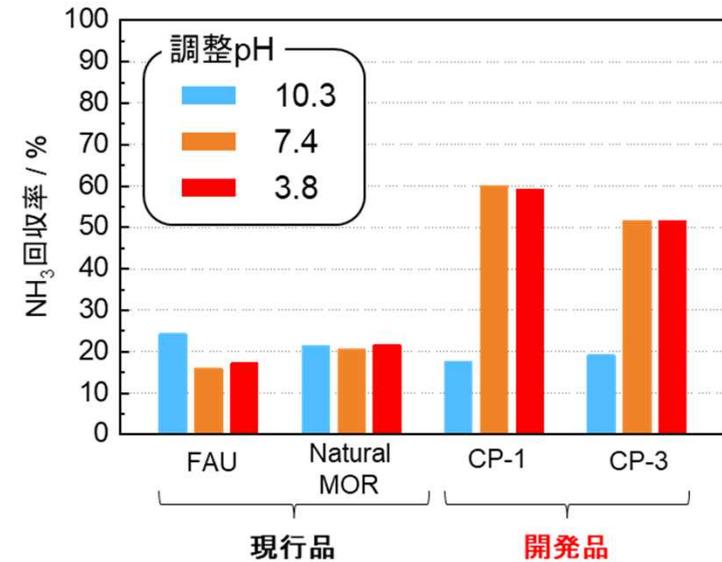
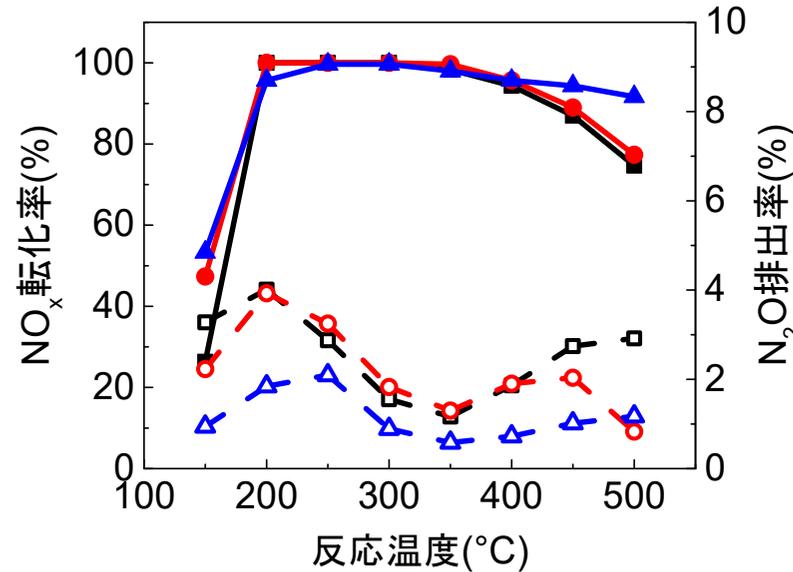
2023年度



2024年度
(中間目標)



2029年度
(最終目標)



- ✓ 高NO_x転化率・低N₂O排出を両立 (脱硝)
- ✓ 高機能性吸着材の開発 (アンモニア回収)

- 900°C, 10%水蒸気に5時間曝しても結晶性を維持するゼオライト開発
- NH₃フリーでNO_x浄化率 50%以上
- 選定ゼオライト合成の低コスト化

- NH₃フリーでNO_x浄化率 80%以上
- パイロット設備を用いた実証
- N₂O 排出量が現行触媒の1/10 以下の触媒開発



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

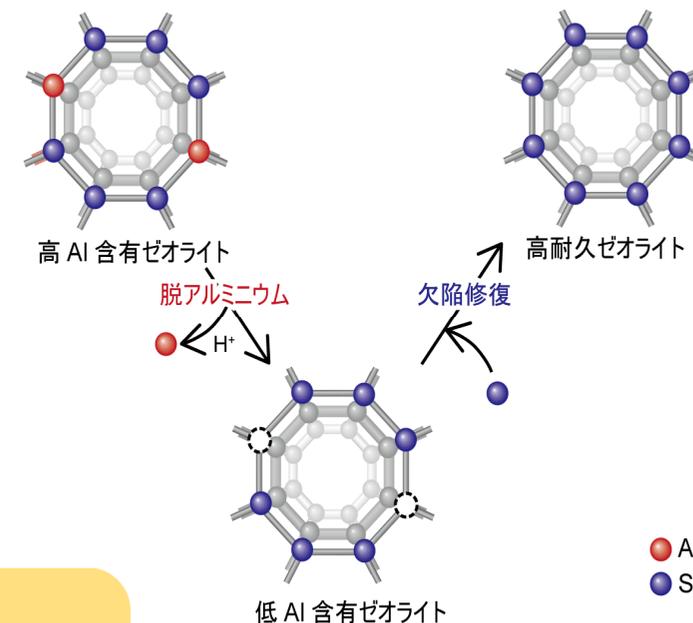
萌芽的技術

- 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!!



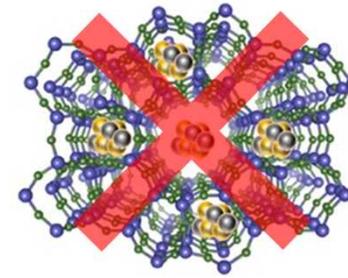
アンモニア回収における組織体制拡充とコア技術

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



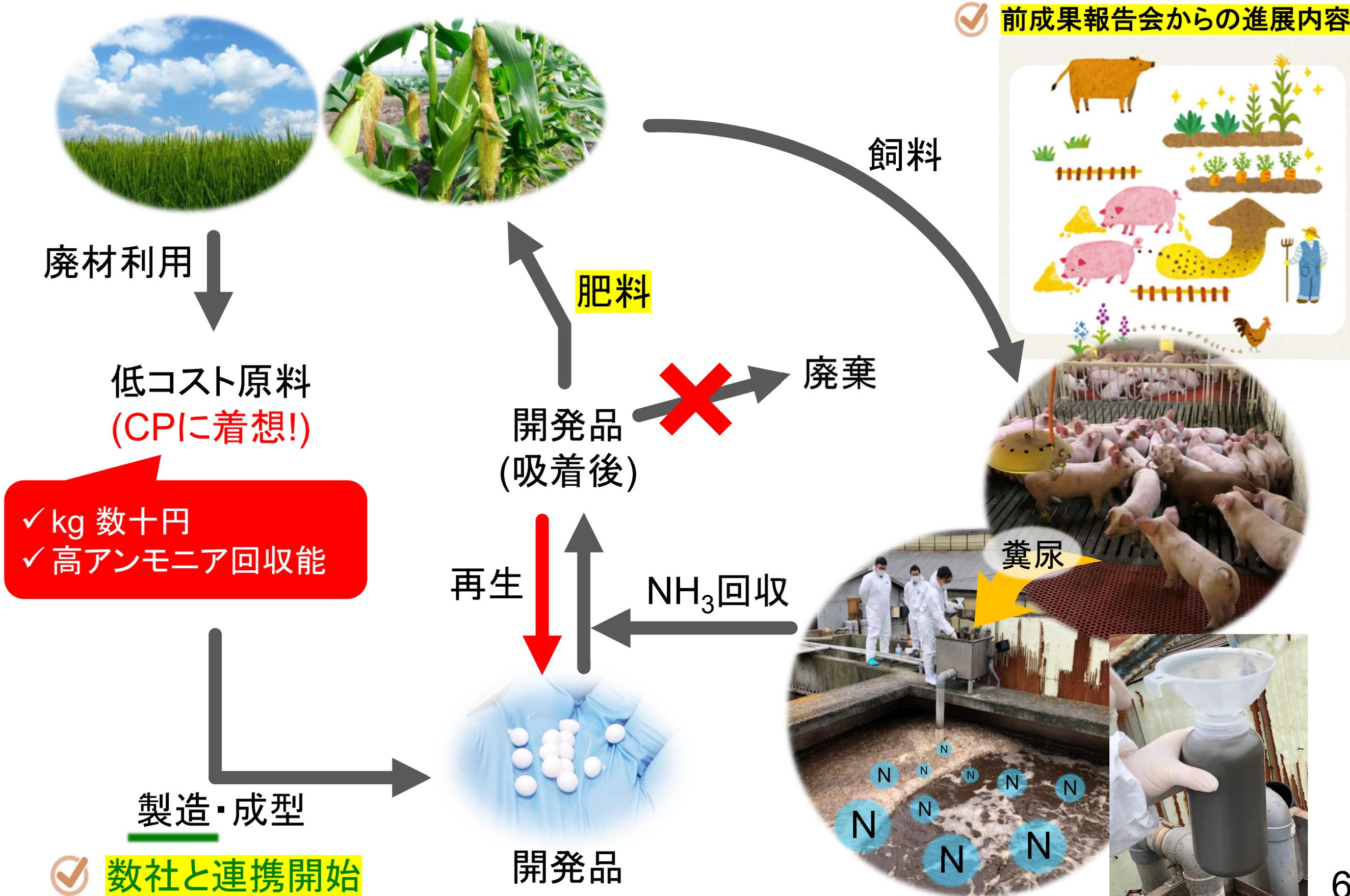
成形体

- ✓ 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





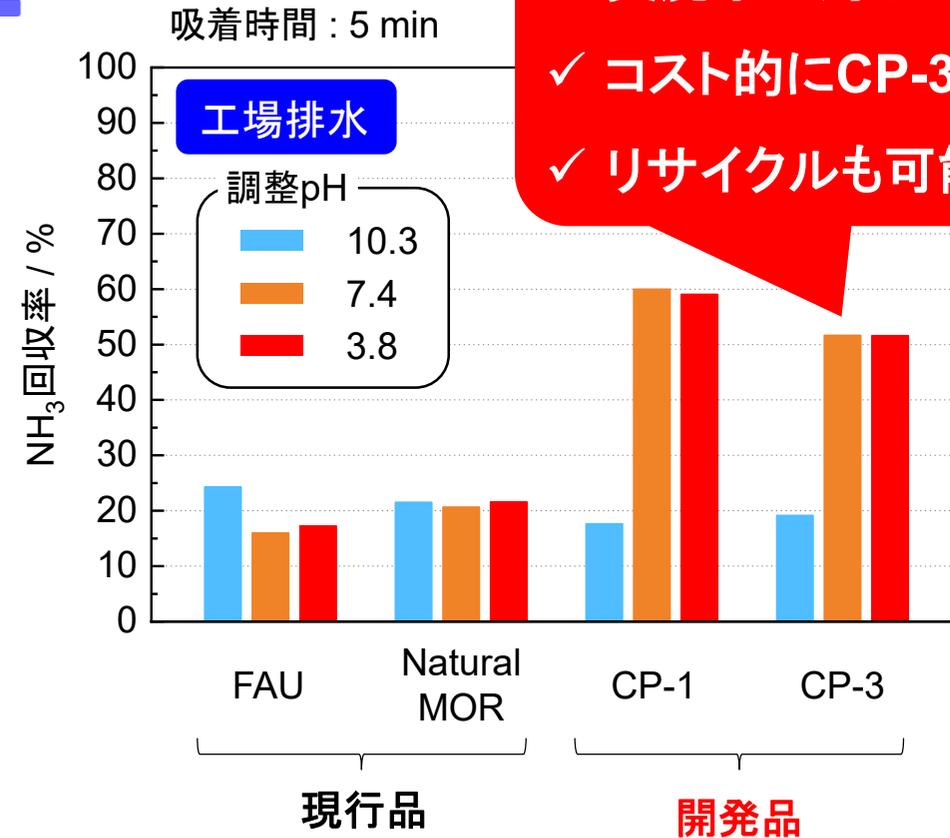
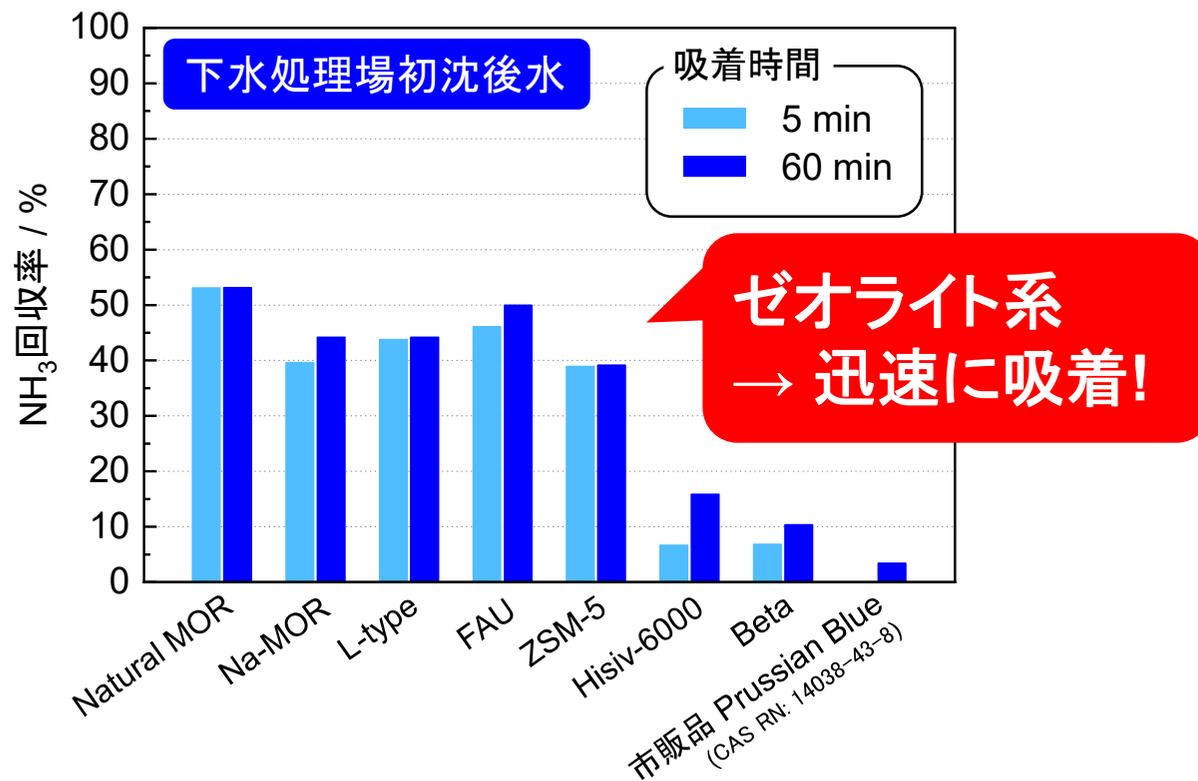
吸着材の選定

実廃水リスト

前成果報告会からの進展内容

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)



CP試料によるNH₃回収に関する学术论文採択

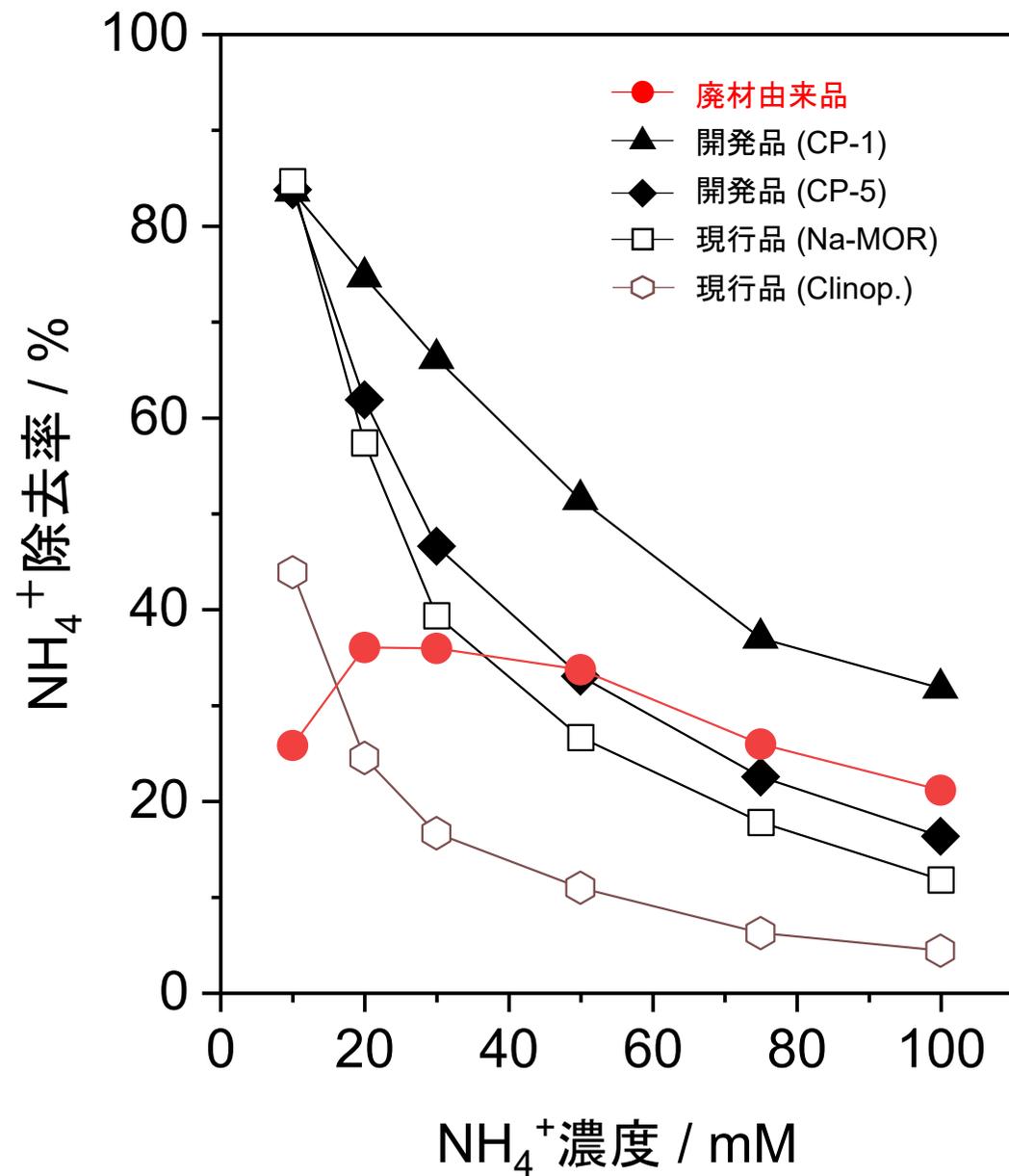
R. Simancas, M. Takemura, C.-T. Chen, K. Iyoki, T. Okubo, T. Wakihara, *Journal of Non-Crystalline Solids* 605, 122172 (2023).



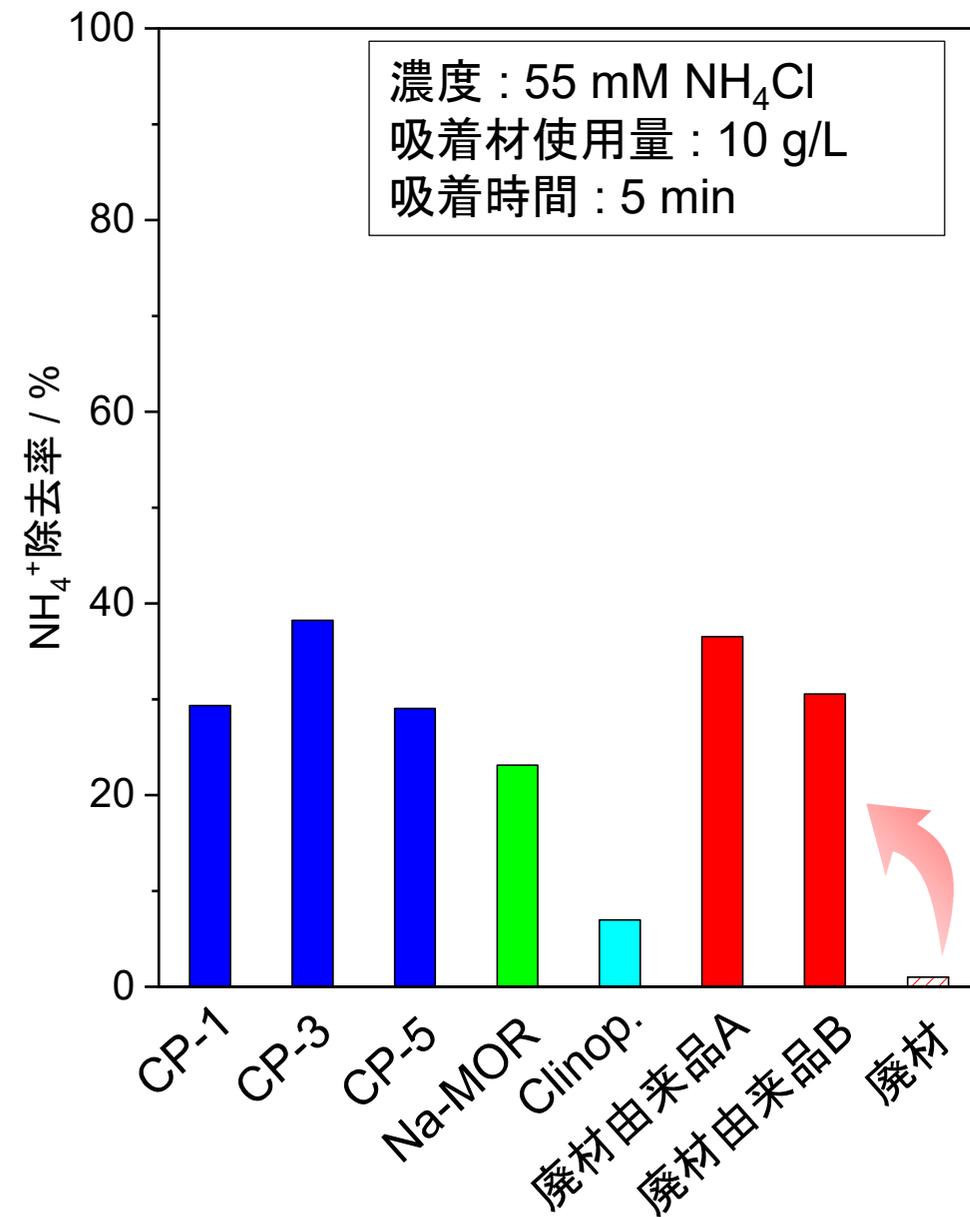
廃材開発品の吸着特性

アンモニア回収能の比較

□ NH₄⁺濃度依存性



□ 吸着材の比較

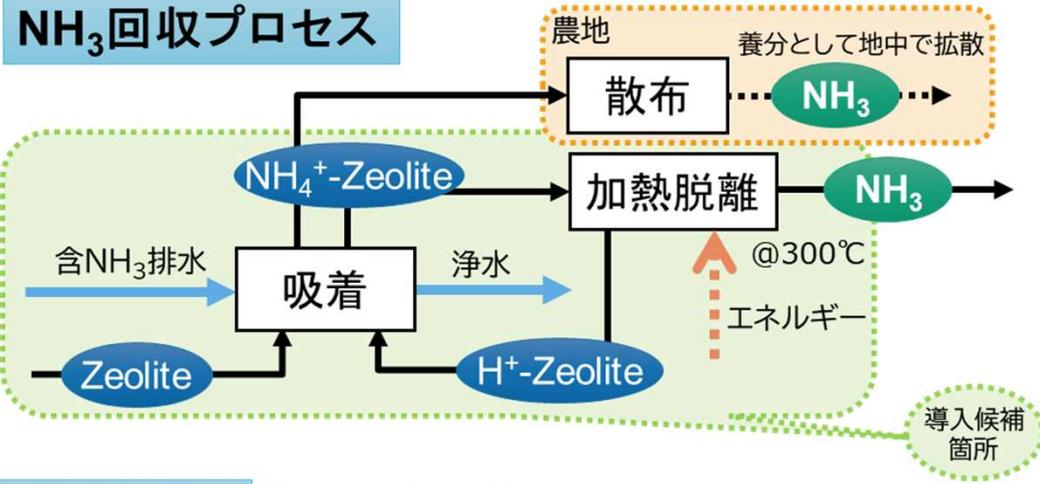


✓ CP吸着材と同等のアンモニア回収能!!

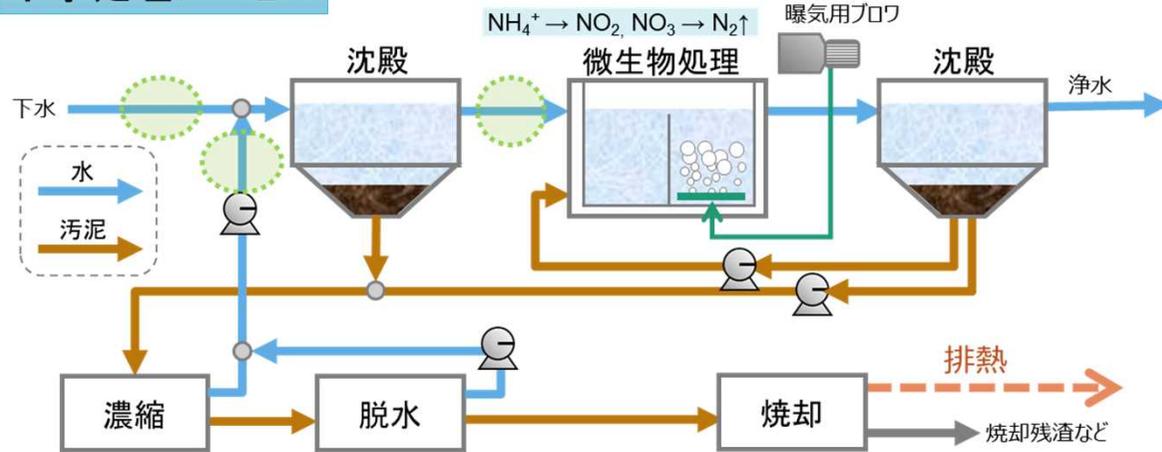


アンモニア回収プロセスのLCA評価

NH₃回収プロセス



下水処理プロセス (適用先の第一候補)

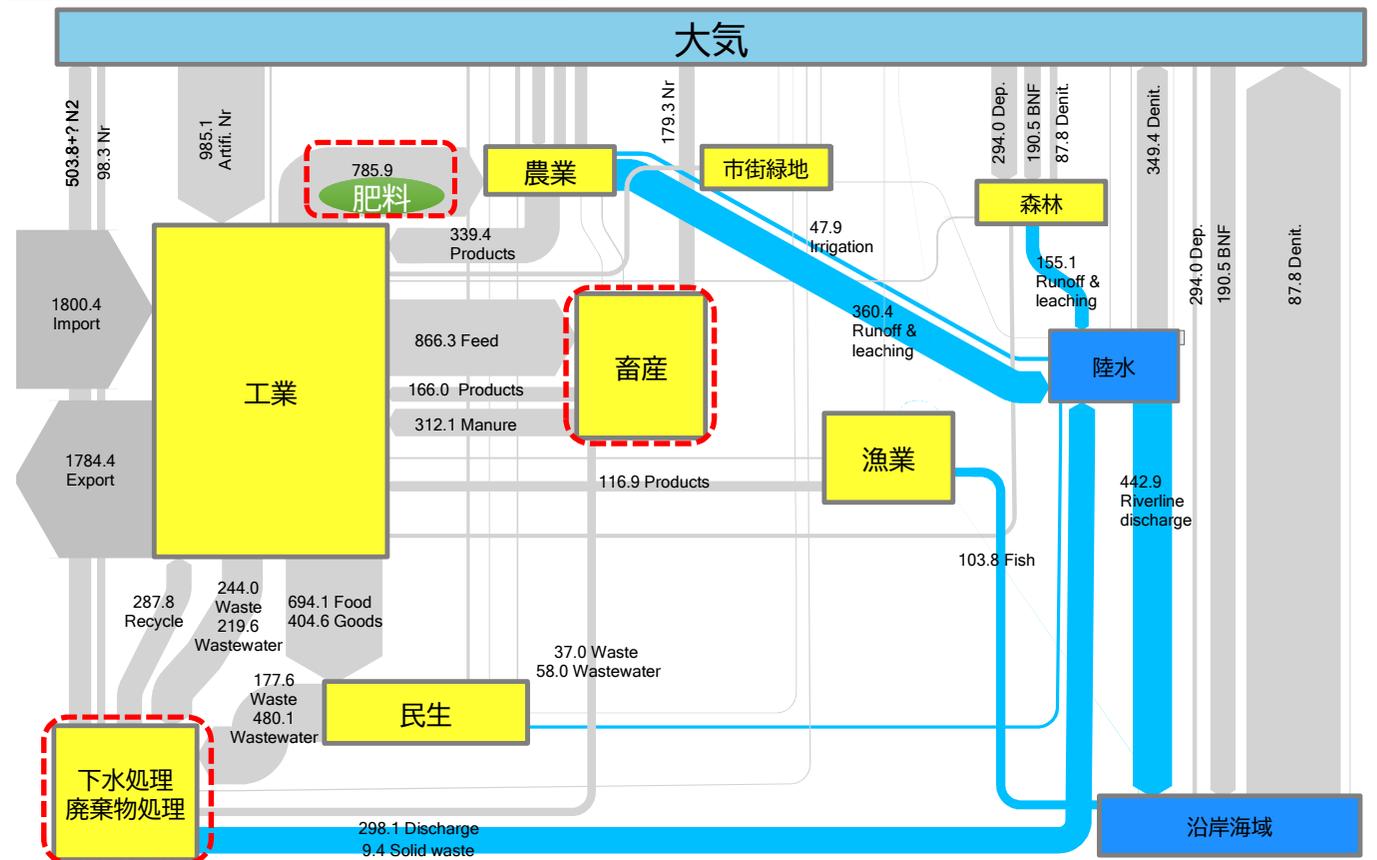


畜産排水処理プロセス



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

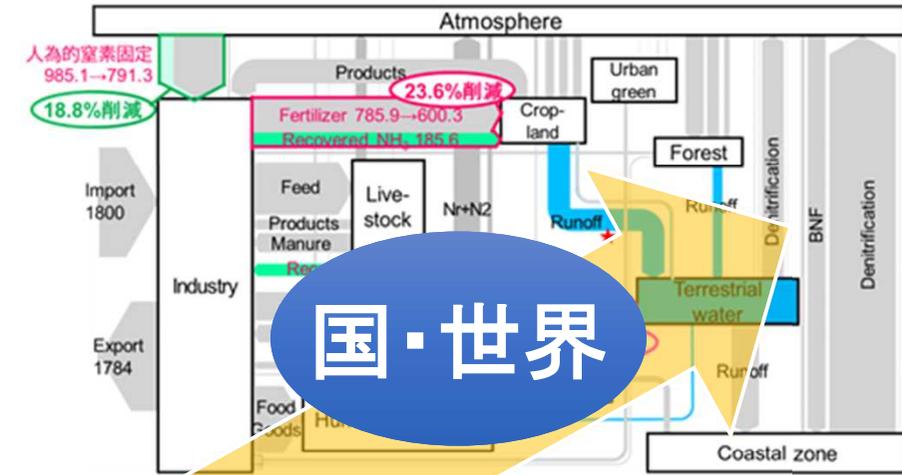


水圏からのアンモニア回収のLCA

重点項目: 地域資源循環の評価

これまでの成果

- 各種**材料**生産のLCA
 - ゼオライト
 - 非晶質アルミノシリケート(AS)
 - 安価シリカ源 (廃材)
- 下水処理**プロセス**への技術導入のLCA
- 日本**全国**への技術普及時の窒素フロー分析

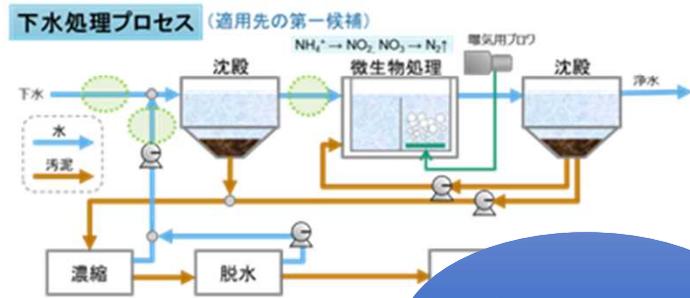


国・世界

$10^6 \sim 10^7$ m



$10^3 \sim 10^5$ m



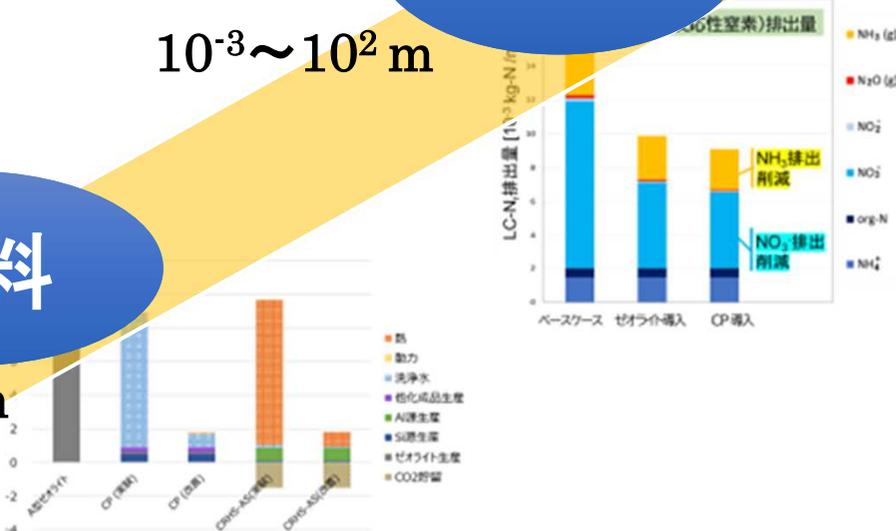
プロセス

$10^{-3} \sim 10^2$ m



材料

$10^{-9} \sim 10^{-6}$ m



今年度の重点項目

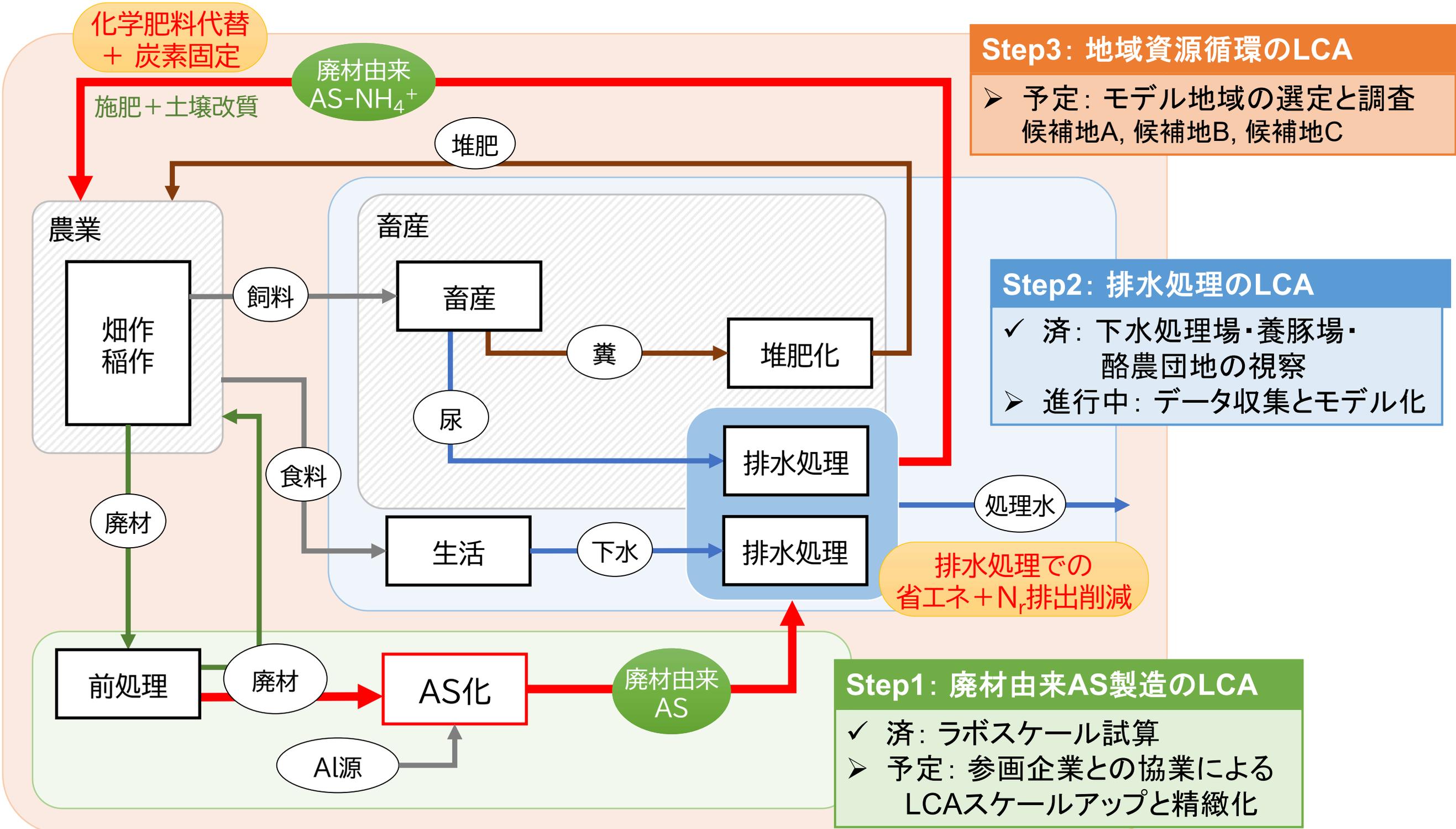
- 技術導入による**地域**資源循環のLCA・MFA
 - 廃材由来ASの導入効果PoCに向けて
 - 農業由来材料からの生産
 - 畜産排水からの窒素除去・回収
 - 農業への窒素成分還元



地域資源循環の評価に向けて

農畜連携モデルの構築

廃材由来ASの導入によって窒素循環を強化しうる





畜産排水処理のモデリング

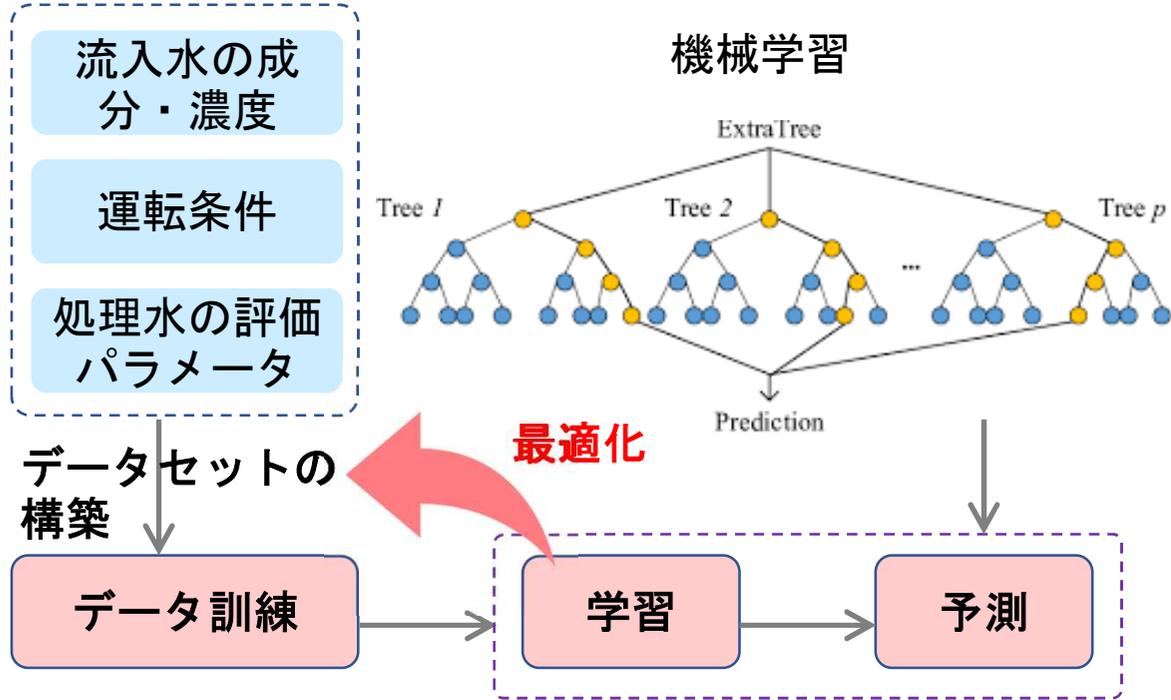
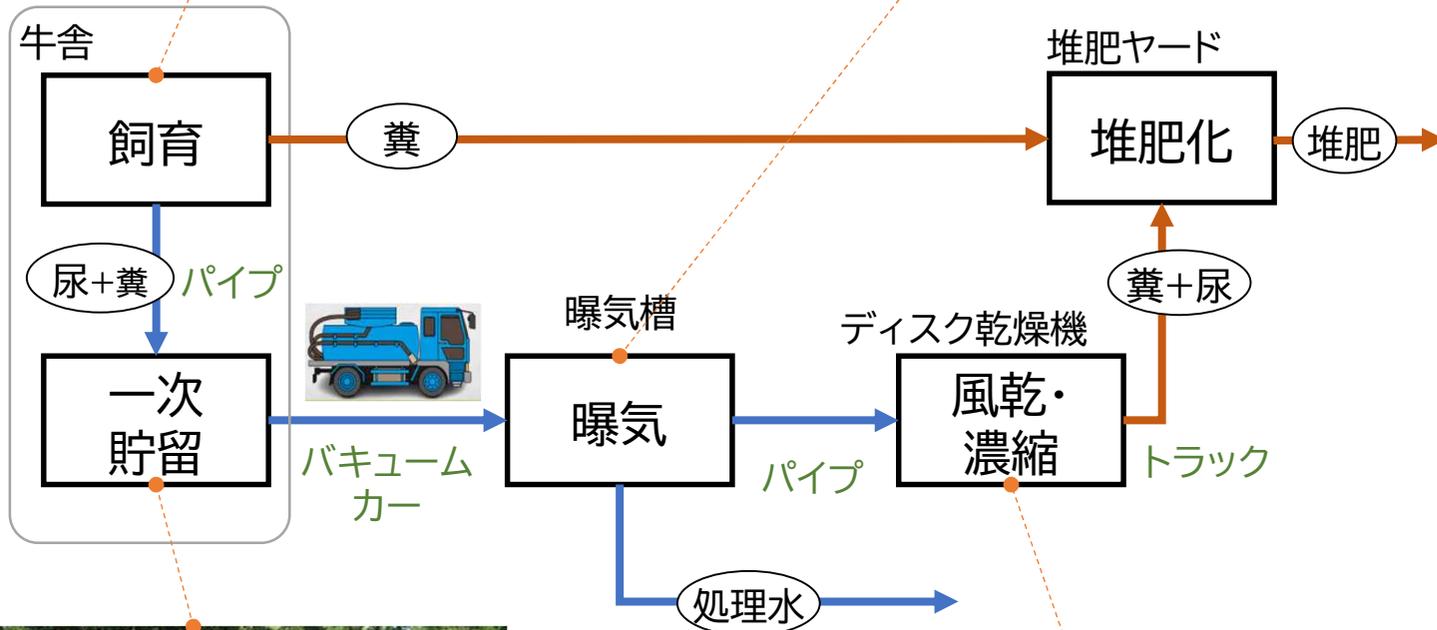
酪農団地での調査



凡例: モデリング上の難点

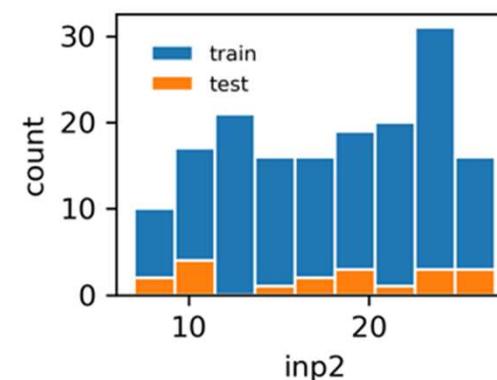
→ 従来型のモデリング手法では対応が難しい可能性

機械学習を応用したモデリングの検討

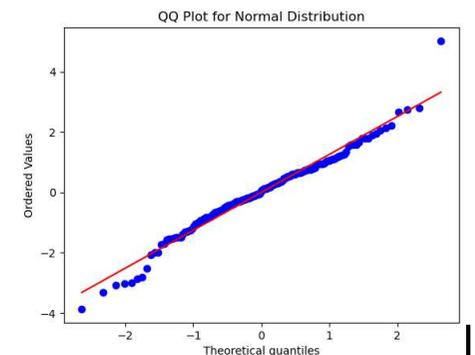


→ データセットがある下水処理で実用性の検証中
※ 畜産排水のデータサンプリングは要検討課題

データセット構築



予測精度の評価



半開放のため雨水などで量が変わる

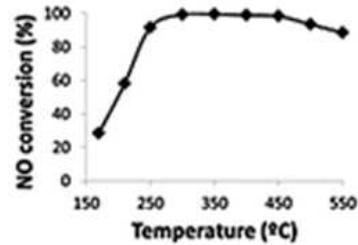
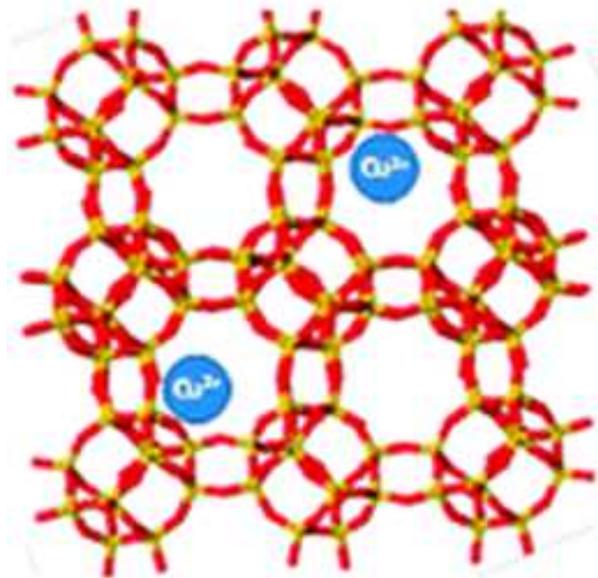


NH₃-SCRの実装イメージ(自動車用触媒)

◆ 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)

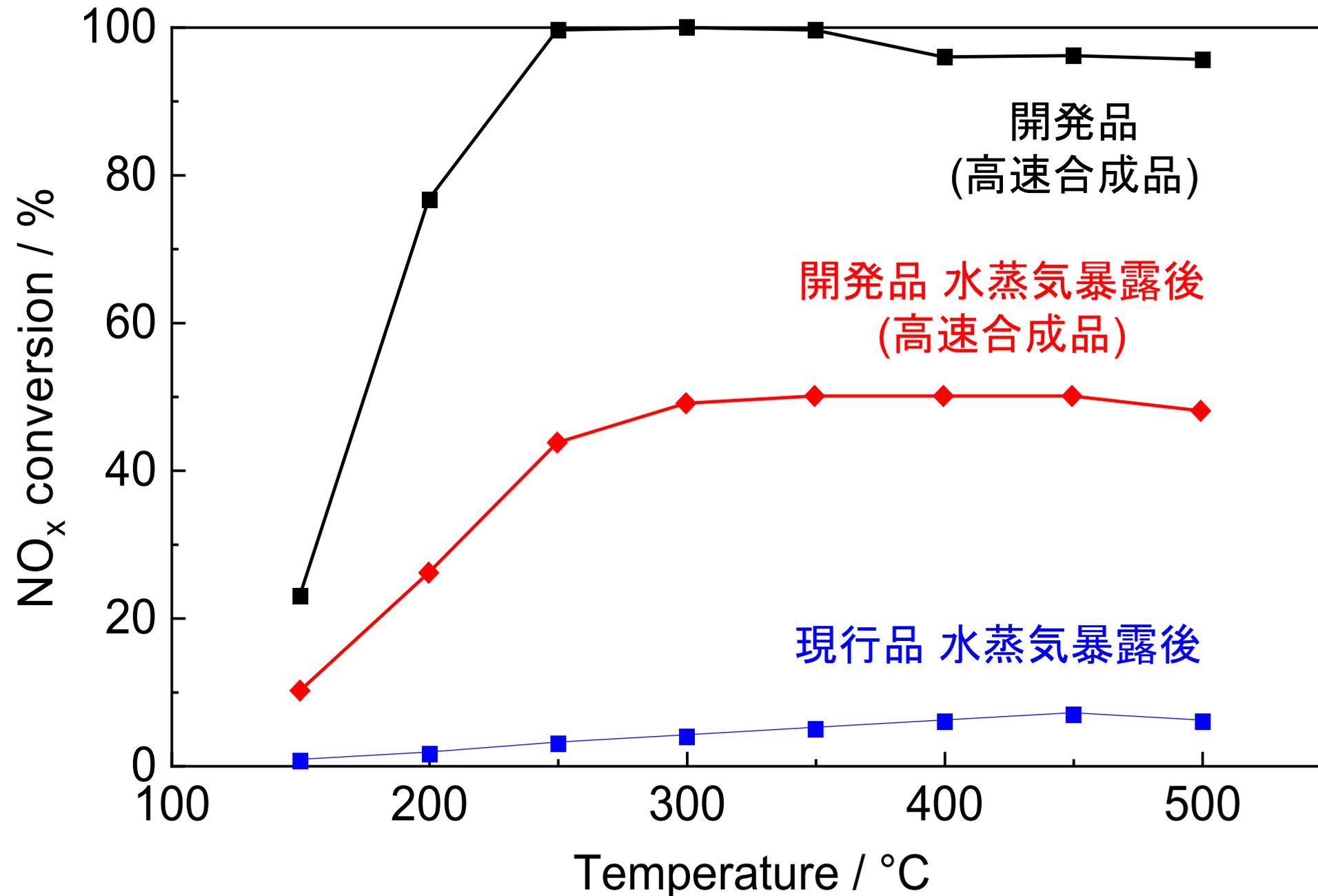
- ・e-fuelが普及することも前提に完全な“グリーンエンジンシステム”を実現
- ・トラックの寿命で3セット必要なシステムを1セットに
- ・ゼオライト製造に関するLCAについても実施済み
- ・MCCはゼオライト量産に実績あり



開発ゼオライト触媒の触媒性能

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)

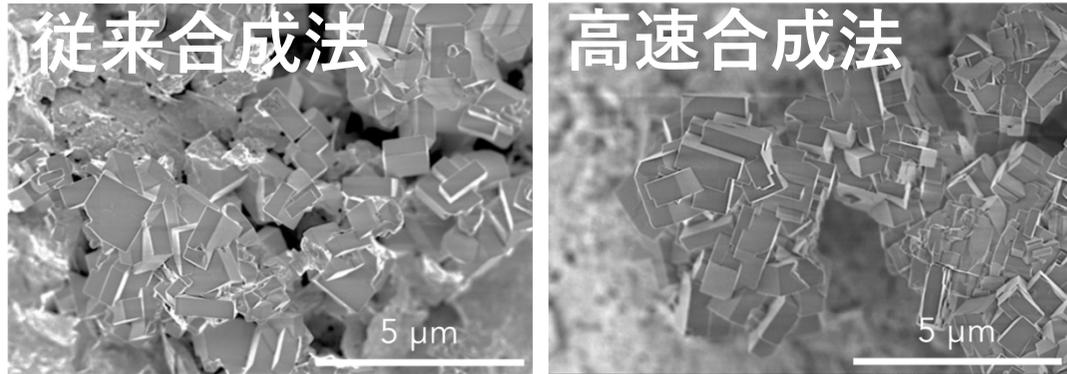


水蒸気処理(H₂O-10vol%、900°C、1 h)後も結晶性を維持でき
現行品(CHA)よりはるかに優れた性能を示す触媒を開発！

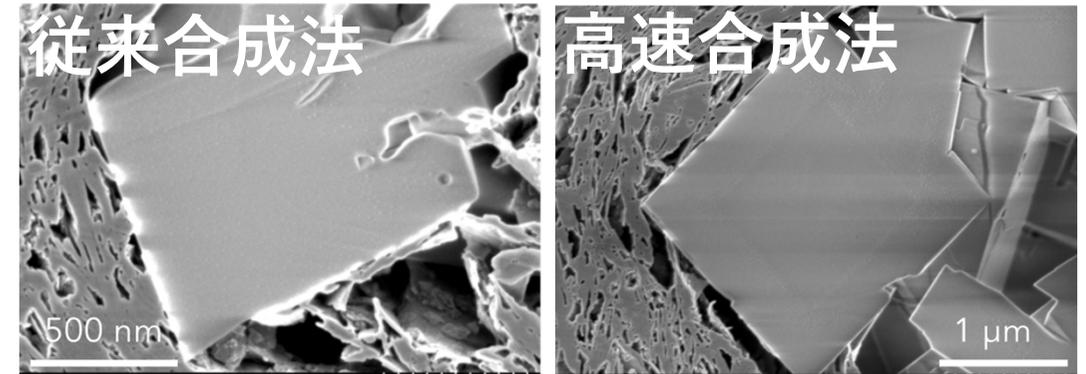


FE-SEMを用いたゼオライト断面構造と組成分布の可視化

開発中触媒 表面SEM



開発中触媒 断面SEM



断面作製

断面EDS Al
従来合成法

高 ← 低

500 nm

断面EDS Al
高速合成法

低 ← 高 低

1 μm

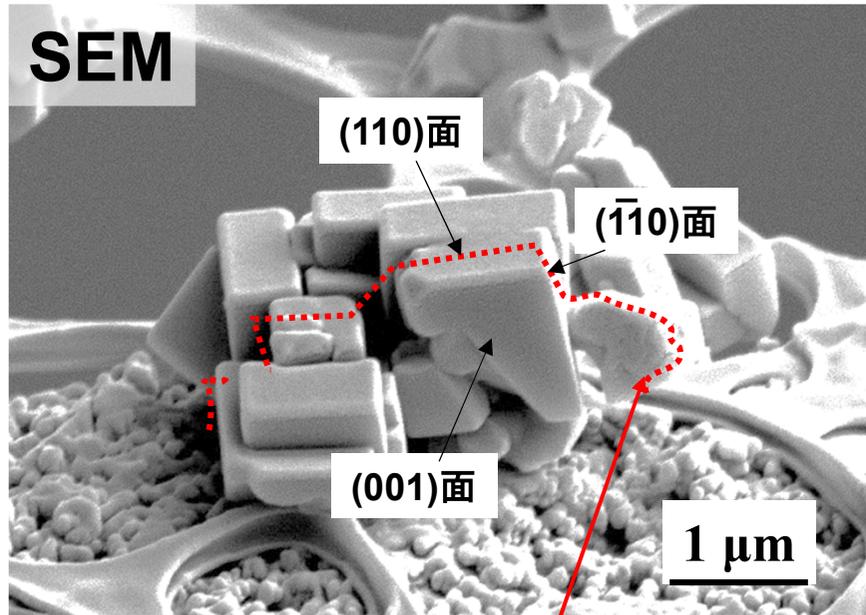
従来合成品と高速合成品においてゼオライト内部から表面にかけてAl濃度が異なる



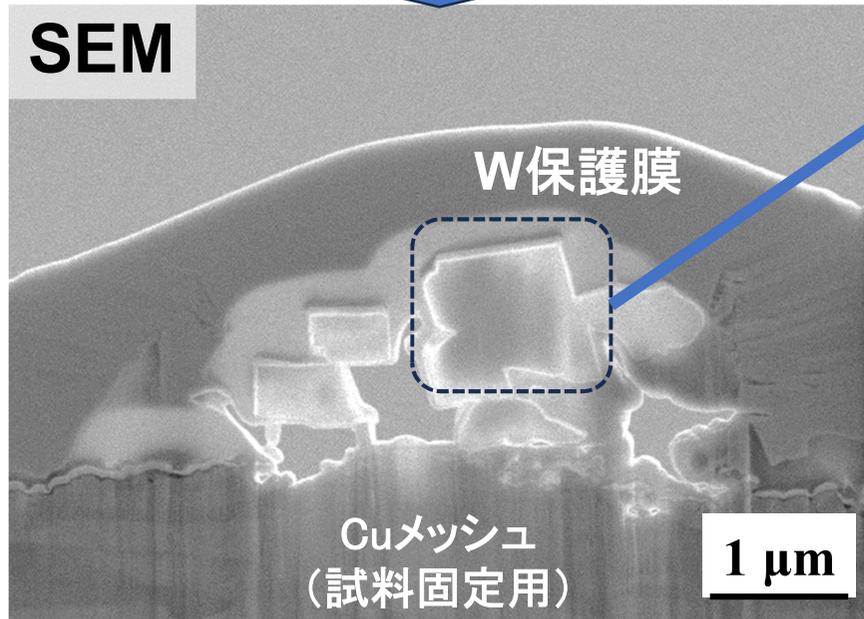
ゼオライト結晶の組成分布の評価手法の高度化



ゼオライトの結晶粒子内の組成分布解析

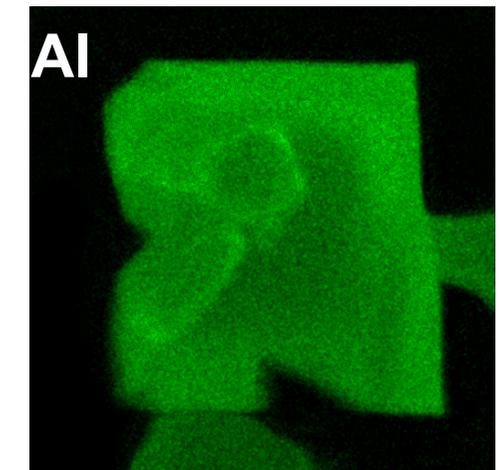
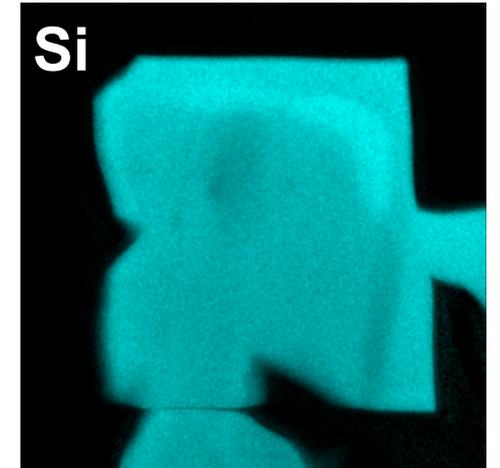
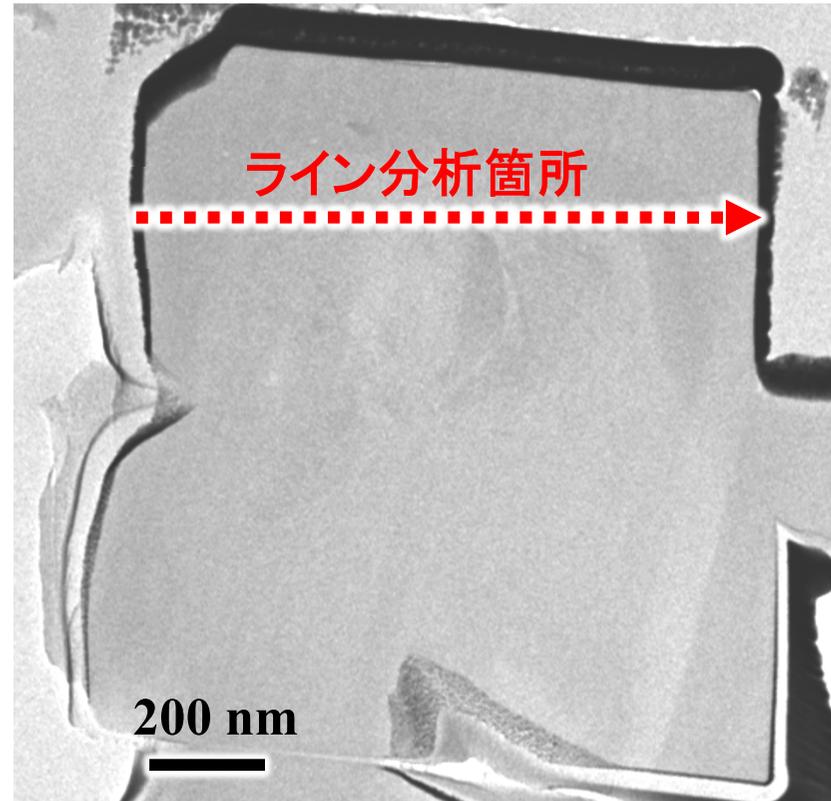


切断面



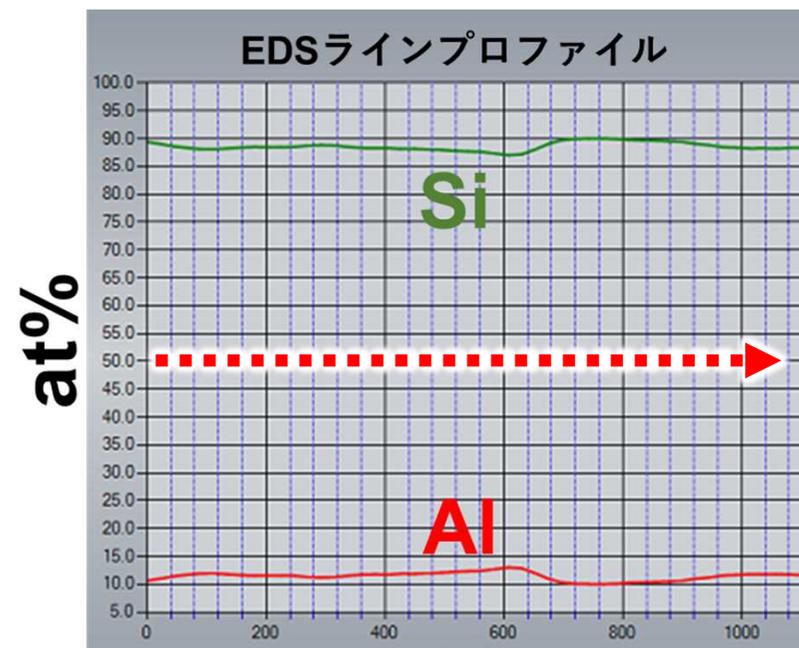
FIB法によって薄片化処理した
TEM試料調製

走査透過電子顕微鏡 (STEM)+EDS法で測定



元素マッピング

粒子内のSiとAlの
組成分布はほぼ均一



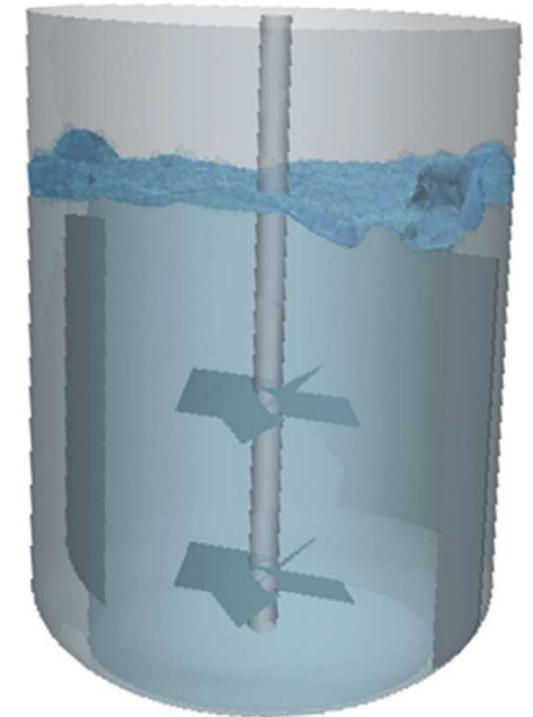
ゼオライト結晶の組成分布の評価手法の高度化



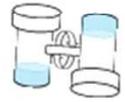
新規ゼオライト触媒のスケールアップ合成

前分科会からの進展内容

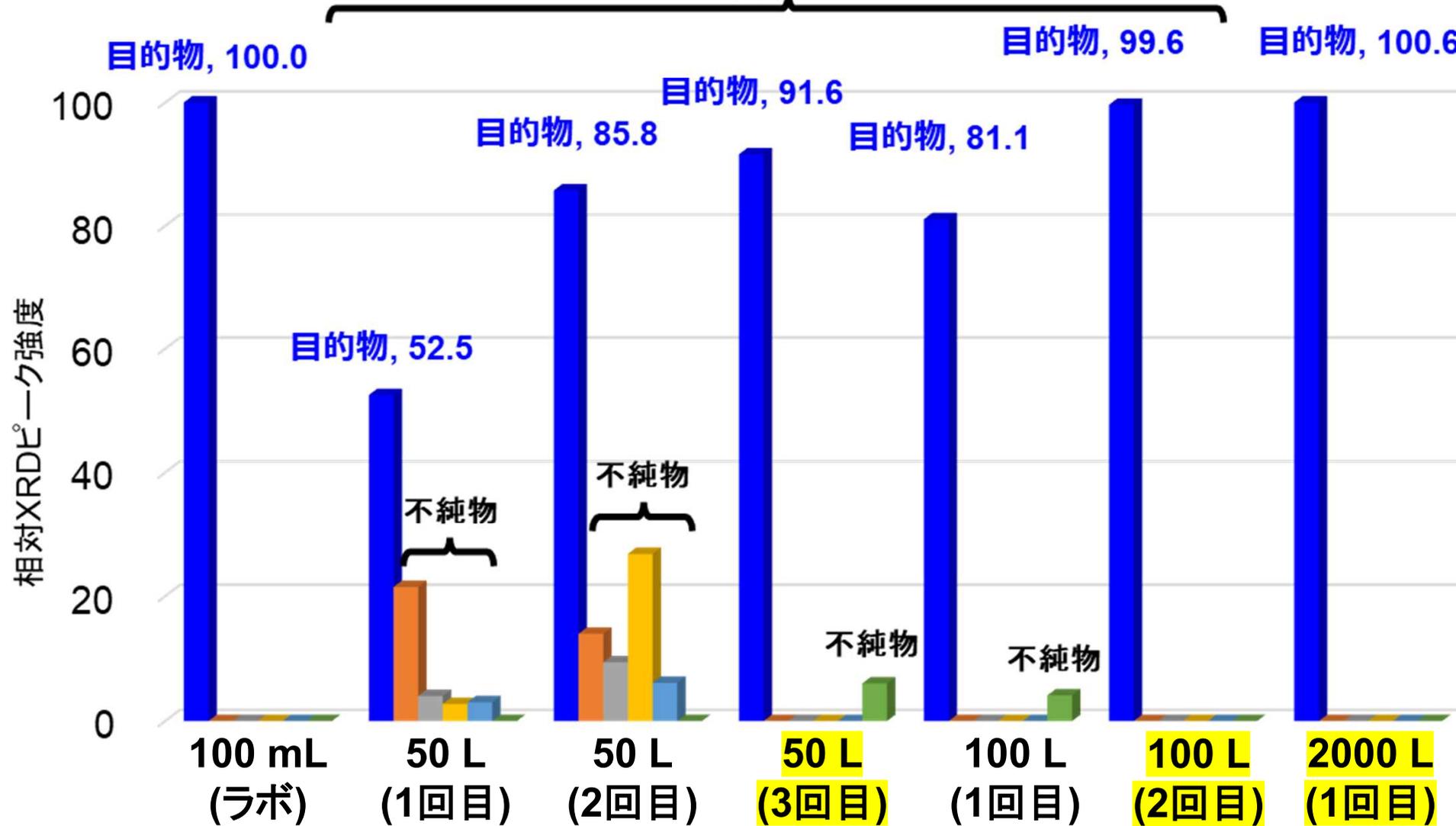
量産(2000 L ~)
収量 : 300 kg程度



ラボ(~200 mL)
収量: 2 g程度



パイロット(50 - 100 L)
収量 : 15 kg程度



50L、100Lスケール試作にて不純物低減

量産スケール(2000L)での新規ゼオライト合成に成功



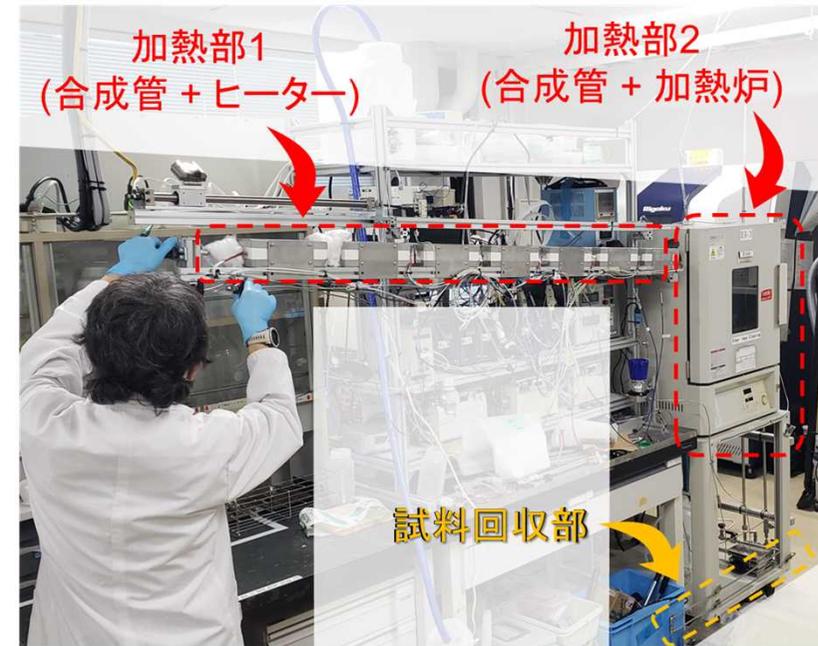
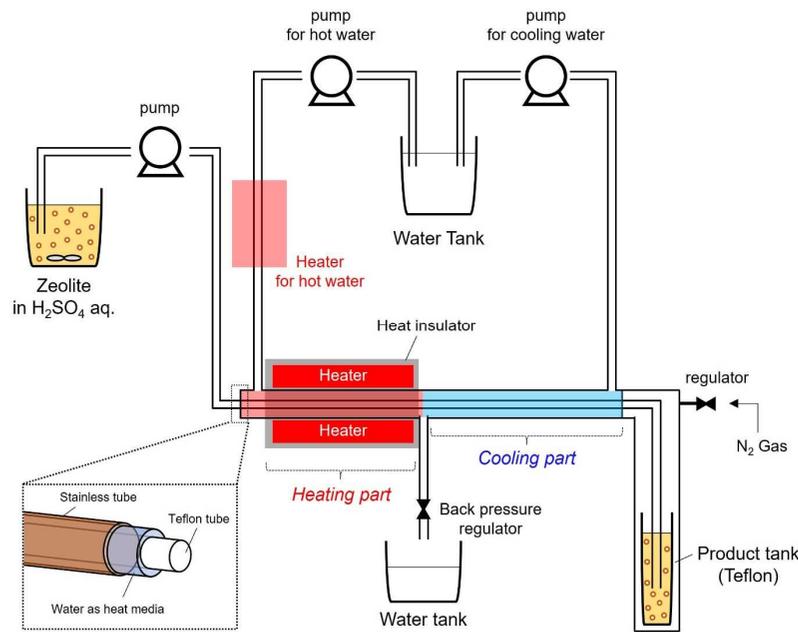
流通式によるゼオライトの合成

流通式装置の一例

前分科会からの進展内容

◆ 流通式によるゼオライトの脱AI処理

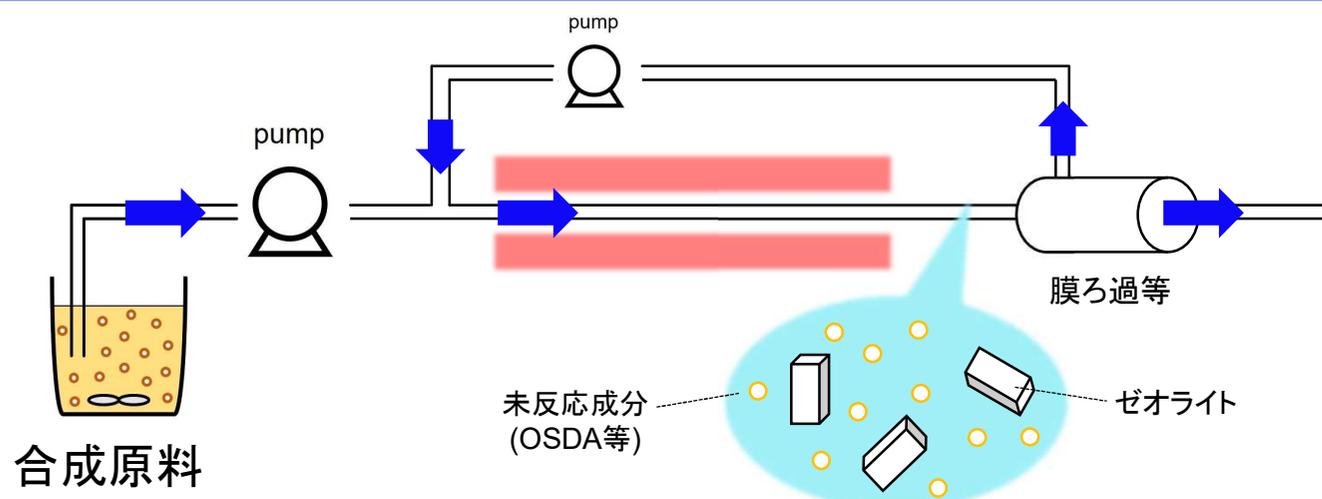
◆ 設計した流通合成装置



✓ 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).

流通システムにおける合成溶液のリサイクル



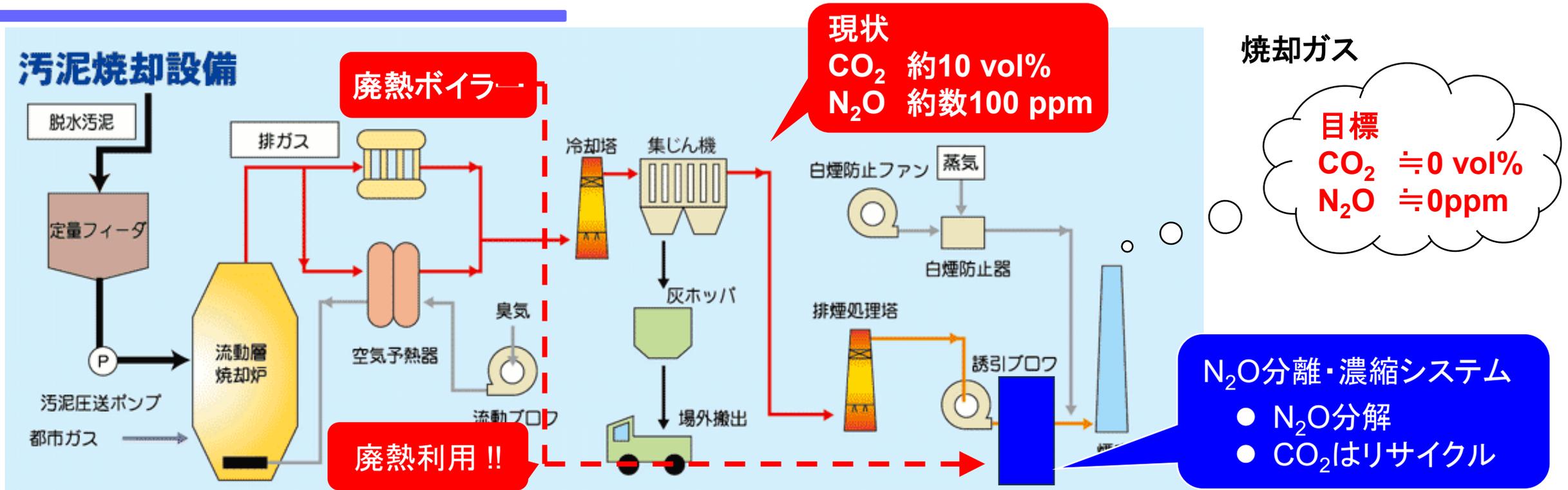
✓ 未反応有機構造規定剤の回収-再利用 (バッチ式合成にて成功)

✓ 流通システムの構築 (現在進行中)



N₂Oの濃縮回収の必要性・需要

下水処理場の汚泥焼却ガス

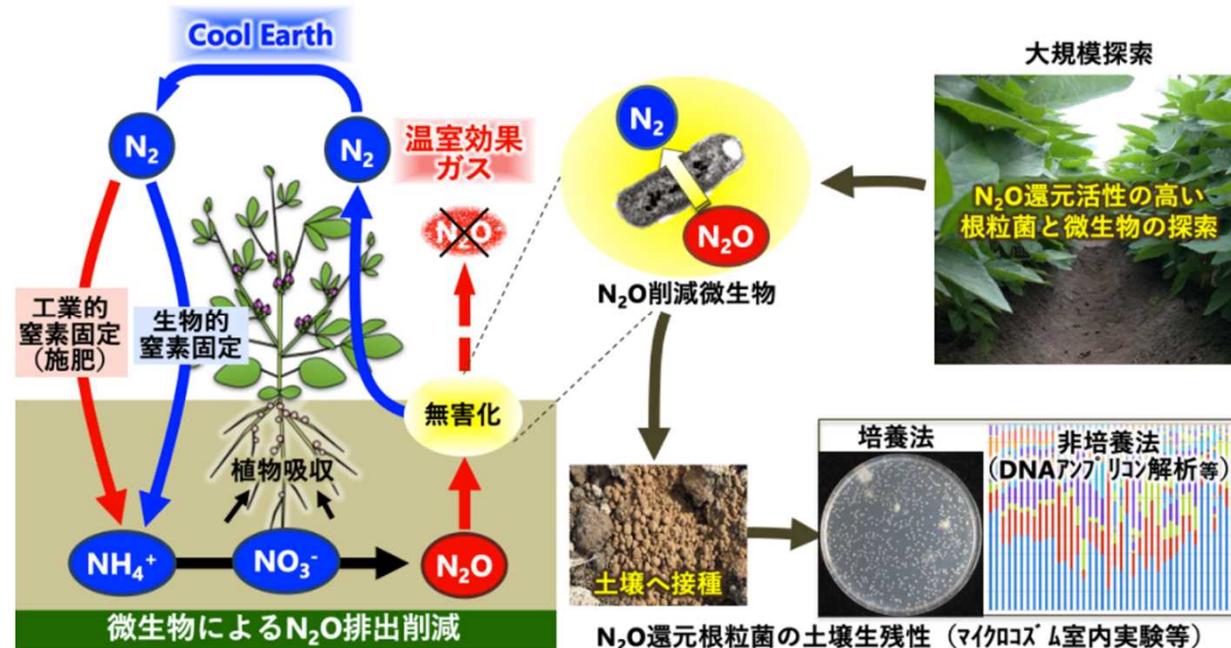


根粒菌によるN₂O分解 (東北大学 南澤教授)

様々な処理対象において
希薄N₂Oの分離・濃縮が必要

課題

- CO₂・H₂Oとの競争吸着
- 希薄N₂Oの濃縮 (>100 ppm)



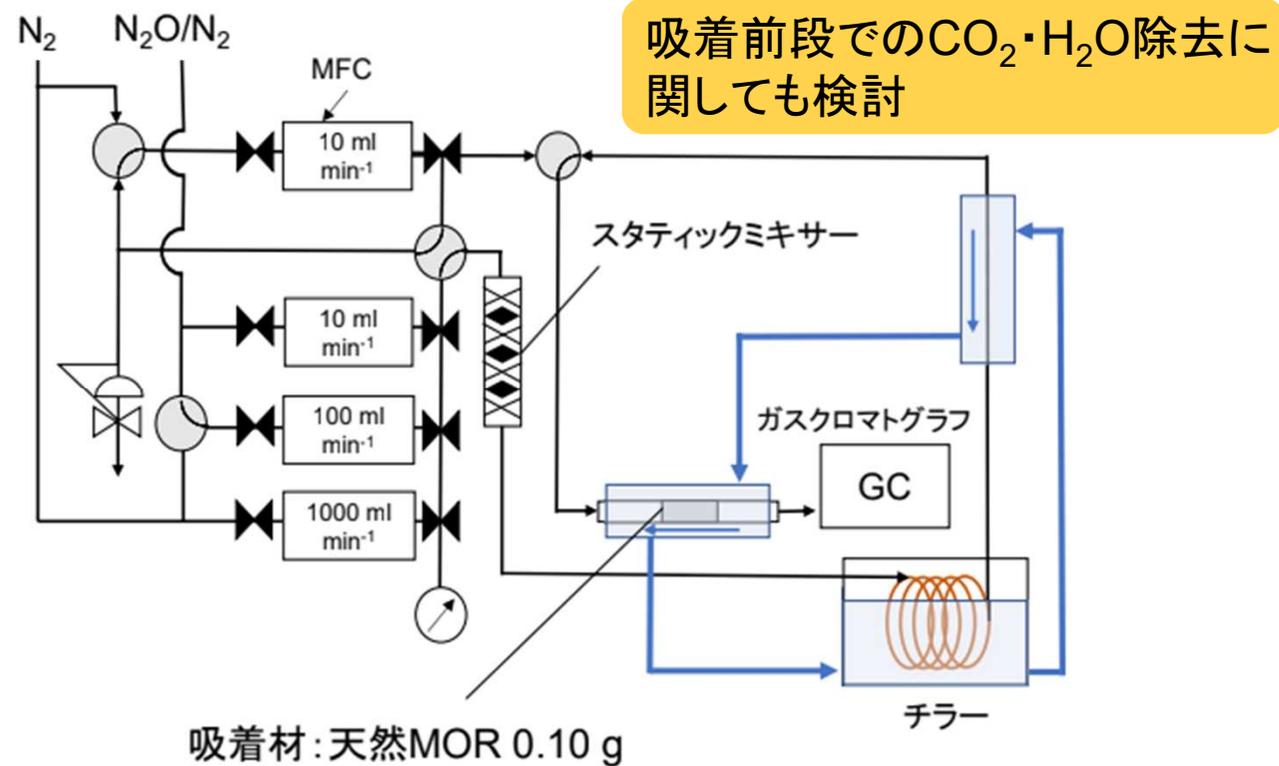
画像出典: dSOILプロジェクトホームページ



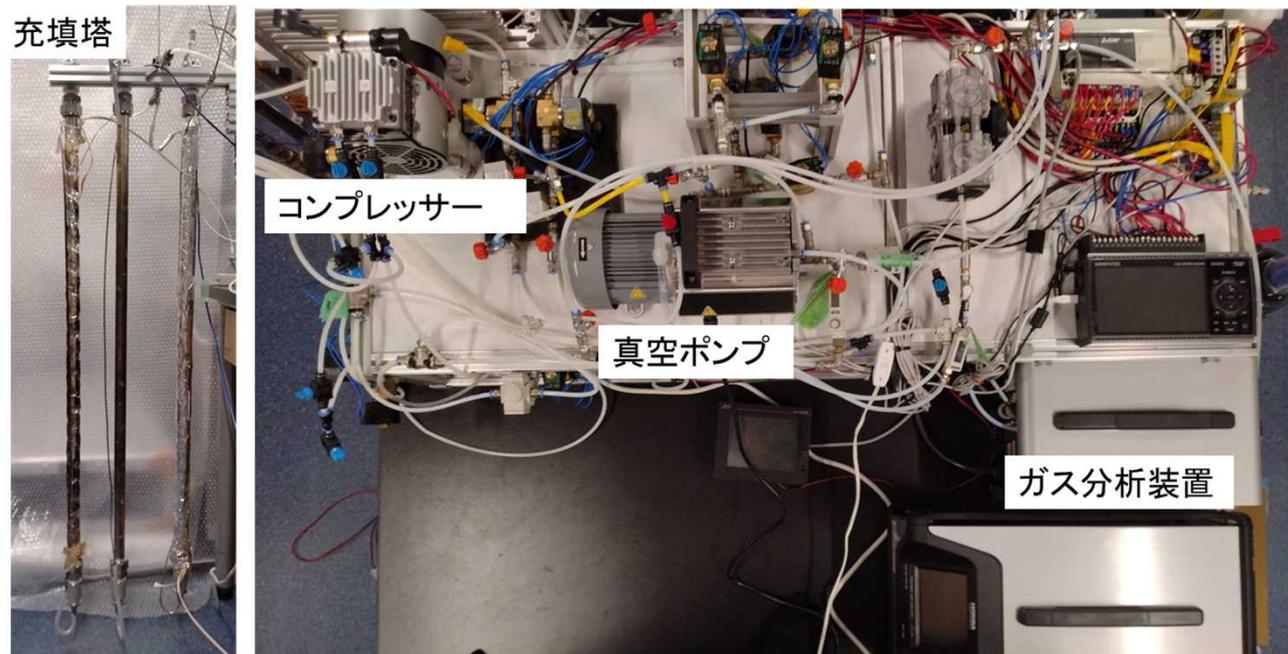
ゼオライトを用いたシステム構築

天然ゼオライトによる希薄N₂Oの回収

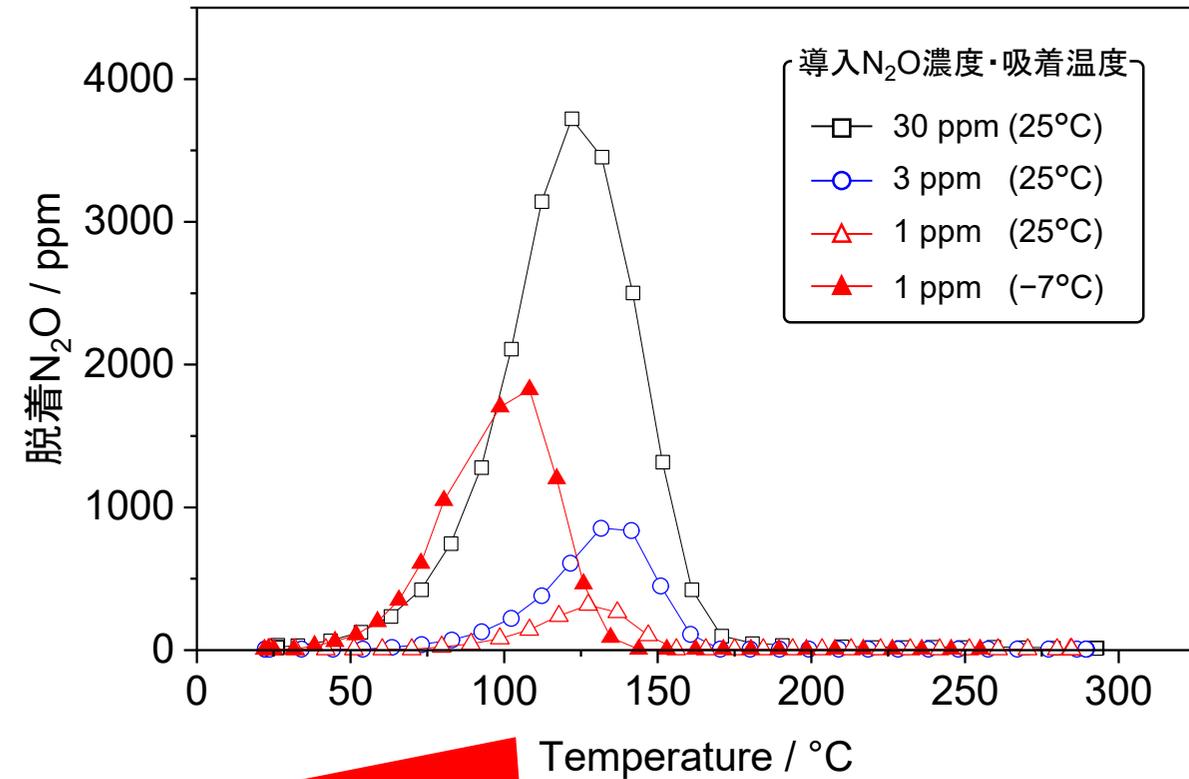
N₂O吸脱着試験装置フロー図



N₂O分離濃縮試験装置(一例)の外観



実施例：希薄濃度下でのN₂O吸着試験



- ✓ N₂O濃縮可能!!
- ✓ 吸着温度を制御によりN₂O吸着増加も可能!!

- ✓ 希薄N₂Oを混合ガスから濃縮 (5倍以上の濃縮を達成!!)
- ✓ 根粒菌とのハイブリッド化により希薄N₂Oの濃縮・分解を目指す



情報発信・学会発表・セミナー

一般向け情報発信（一部抜粋）

前分科会からの進展内容

- ◆ 新化学技術推進協会(JACI)：窒素循環・N₂O回収について討論会
- ◆ ホームページ開設
- ◆ 中高生 1000名以上に研究紹介(東大 安田講堂)
- ◆ サイエンスアゴラ2022にブース出展
- ◆ 2023年度の中高生向け情報発信多数



中学-高校	対象学年	形式	日時	参加人数
学校A	中学 1~3年	対面	6月23日	200
学校A	中学 1~3年	対面	6月28日	200
学校B	高2	対面	6月30日	320
学校C	高2	対面	8月2日	40
学校D		対面	9月16日	500
学校E	1年 理数科	対面	10月13日	41
学校F	高2	対面	10月17日	120
学校G		対面	10月26日	150
学校H		対面	11月3日	200
学校I		対面	11月14日	50
学校J	高1, 2	対面	11月16日	40
ジュニア教育講座	小学生~高3	オンライン	7月16日	50
「地球温暖化」	小学生~高3	オンライン	7月23日	50

学会発表 計30件以上



主要論文リスト (計22報より一部抜粋)

✔ 前成果報告会からの進展内容

- ◆ 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)
- ◆ 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).
- ◆ 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).
- ◆ 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 144, 23313-23320 (2022).
- ◆ M. Takemoto, Y. Fujikawa, K. Iyoki, N. Tsunoji, T. Sano, T. Okubo, T. Wakihara
Journal of the Ceramic Society of Japan, 131, 1-6 (2023).
- ◆ T. Yoshioka, K. Iyoki, Y. Yanaba, T. Okubo, T. Wakihara
Journal of the Ceramic Society of Japan, (in Press).
- ◆ Y. Yoshida, Y. Sada, T. Sano, T. Okubo, T. Wakihara
Crystal Growth & Design 23, 2231-2238 (2023).
- ◆ R. Simancas, M. Takemura, C.-T. Chen, K. Iyoki, T. Okubo, T. Wakihara
Journal of Non-Crystalline Solids 605, 122172 (2023).
- ◆ T. Shibuya, K. Iyoki, H. Onozuka, M. Takemoto, S. Tsutsuminai, T. Takewaki, T. Wakihara, T. Okubo
Crystal Growth & Design 23, 3509-3517 (2023).
- ◆ B. Li, K. Iyoki, P. Techasarintr, S. P. Elangovan, R. Simancas, T. Okubo, T. Yokoi, T. Wakihara
ACS Catalysis 13, 15155-15163 (2023).
- ◆ J. Yu, K. Iyoki, S. P. Elangovan, H. Fujinuma, T. Okubo, T. Wakihara,
Chemistry – A European Journal e202303177, (2023).
- ◆ Y. Sada, S. Miyagi, M. Yoshioka, T. Ishikawa, Y. Naraki, T. Sano, T. Okubo, T. Wakihara,
Chemistry Letters 52, 691-695 (2023).



✔ 前成果報告会からの進展内容

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
- ✔ 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
- ✔ 開発品の製造に関する参画企業と連携
- ✔ スケールアップ合成の検討開始

脱硝

- ✔ 高NO_x転化・低N₂O排出を両立したゼオライトの開発
- ✔ 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
- ✔ ゼオライトの構造解析手法の高度化
- ✔ 大スケールでのゼオライト製造技術の確立
- ✔ 有機構造規定剤のリサイクルおよび連続流通式による高耐久性ゼオライト触媒合成の高度化

実装に向けたシステム評価

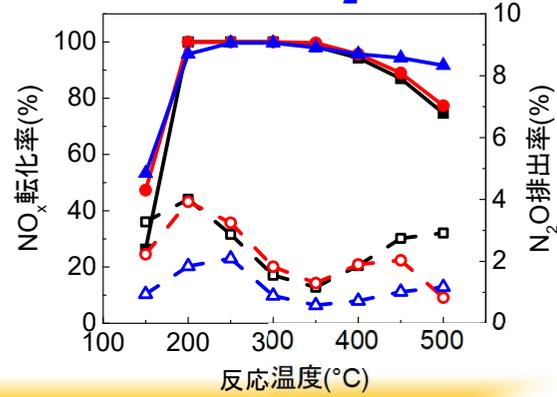
- ✔ ゼオライト製造・ゼオライト等を用いた吸着・脱硝システムのLCA評価
- ✔ 開発剤導入による排出Nの削減・資源化を証明
- ✔ 地域内窒素循環のLCA評価



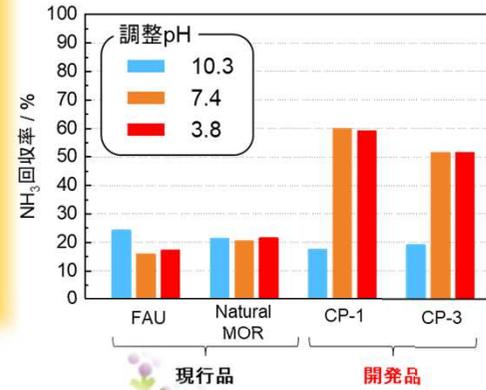
今後の展望

- ✓ 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 N_2O の濃縮

✓ 高 NO_x 転化率・低 N_2O 排出を両立!!

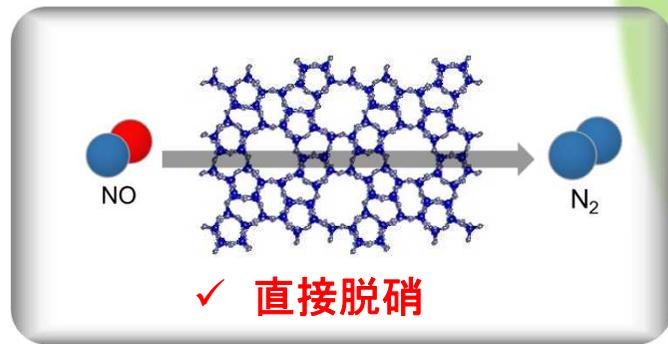


✓ 高機能性吸着材の選定!!

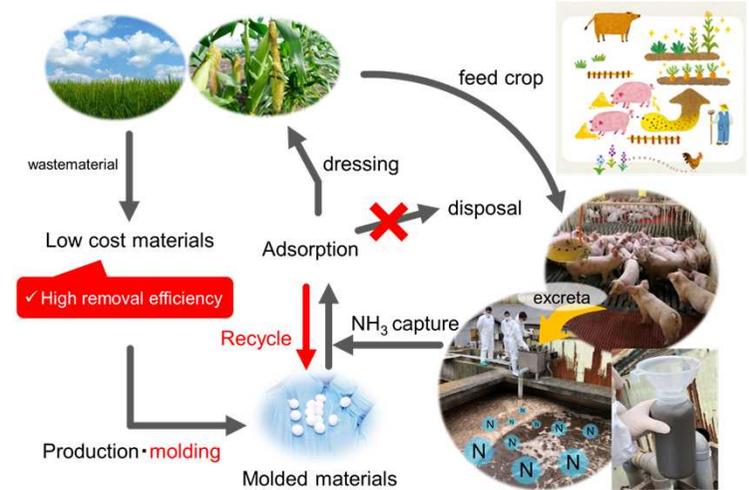


- ✓ リサイクル特性の確認
- ✓ 安価原料(廃材)を用いた吸着材合成

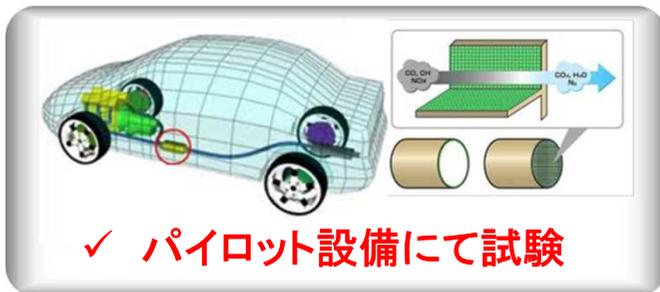
- ✓ 大スケールでのゼオライト製造
- ✓ 廃棄OSDAのリサイクル
- ✓ 流通式ゼオライト合成の実現



✓ 地域内窒素循環のシステム提案!!



- ✓ 天然ゼオライト-根粒菌のハイブリッド化による希薄 N_2O 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



パイロット試験に向けたスケールアップ実証試験へ