

終 了 報 告 書

S I P（戦略的イノベーション創造プログラム）

課題名「エネルギーキャリア」

研究開発テーマ名「CO₂フリー水素利用アンモニア製造・貯蔵・輸送関

連技術の開発」

研究題目「非常用アンモニア吸着方法」

研究開発期間：平成 30 年 4 月 1 日～平成 31 年 3 月 31 日

研究担当者：小島由継

所属研究機関：広島大学

目次

1. 本研究の目的	1
2. 研究開発目標とマイルストーン	3
3. 研究開発実施内容	4
3-1. アンモニア水からのアンモニア除去	
3-2. 無水アンモニアからのアンモニア除去	
3-3. アンモニアを吸蔵したリン酸ジルコニウムの再生方法の検討	
3-4. 特許調査と利用方法の検討	
3-5. まとめ	
3-6. 今後の課題	
4. 外部発表実績	17
5. 特許出願実績	18
6. 参考文献	18

図表一覧

図1. アンモニア水中のアンモニアとアンモニウムイオンの割合	
図2. アンモニア水のアンモニア蒸気圧	
図3. プロトン型イオン交換体のアンモニア吸着・吸蔵モデル	
図4. プロトン型イオン交換体、イオン交換体、多孔体の構造モデル	
図5. アンモニア水中のアンモニア濃度とアンモニウムイオン濃度の時間変化	
図6. アンモニア水からのアンモニア吸着・吸蔵量（試料量 2g）	
図7. アンモニア水からのアンモニア吸着・吸蔵量とプロトン交換容量の関係	
図8. プロトン置換イオン交換体、イオン交換体や多孔体の $W_{\text{NH}_4}/a_{\text{NH}_3}$ （試料量 2, 6g）	
図9. リン酸ジルコニウムのアンモニア吸蔵前後における X 線回折強度曲線	
図10. リン酸ジルコニウム(CZP-100)-NH ₃ 系の圧力組成等温線	
図11. 無水アンモニアのアンモニア吸着・吸蔵量（NH ₃ 圧力 100Pa）	
図12. 無水アンモニアの吸着・吸蔵量とプロトン交換容量の関係	
図13. 無水アンモニアの吸着・吸蔵量と細孔サイズの関係	
図14. アンモニアを吸蔵したリン酸ジルコニウムからのアンモニアの昇温脱離(TDS)スペクトル	
図15. アンモニア濃度の時間変化	
図16. 再生処理したリン酸ジルコニウムの X 線回折強度曲線	
図17. 1000 ppm の模擬漏洩アンモニアガス除去実験用デシケータの概観	
図18. アンモニア濃度の時間変化	
表1. リン酸ジルコニウムの利用に関する特許	
表2. 32L デシケータ中の残存アンモニア濃度、リン酸ジルコニウムの水分散体、リン酸ジルコニウムと水のアンモニア吸蔵量	

1. 本研究の目的

グリーンアンモニアコンソーシアムが設立され、CO₂フリー燃料としてのアンモニアの供給から利用までのバリューチェーン形成に向けて、研究開発ならびに社会実装に向けた取り組みが検討されている。グリーンアンモニアバリューチェーンを構築する中でアンモニアを安全安心に取り扱うことが要求され、アンモニア取扱設備の事故・異常時を想定し、アンモニアの処理方法として非常用アンモニア吸着方法を検討する。

従来アンモニアを扱うプラントや貯蔵設備では除害剤（除去剤）として大量の水が使用されている（一般高圧ガス保安規則の機能性基準の運用について一例示基準一、経済産業省資源エネルギー庁、原子力安全・保安院保安課）[1]。非常時に配管、バルブ等から漏洩したアンモニアに散水後、防液堤にたまったアンモニア水を、また、タンク点検時水を使って洗浄し、生成したアンモニア水を産業廃棄物として処理したり、他の排水等と共にアンモニア性窒素 [アンモニウムイオン(NH₄⁺)中の窒素濃度] を安全な規制値以下に希釈した後放流して処理される。近年、環境アセスメントへの配慮からアンモニア性窒素のプラント外部への流出をより一層抑制することが求められている。アンモニア水からのアンモニア除去方法として、電解脱窒素処理法、次亜塩素酸ナトリウム法、生物学的法(硝化菌と脱窒菌)、ストリップング法(NH₃ 放出、触媒酸化)などが知られている。これらの方法は常用での利用方法である。一方、非常用での除去方法として、アンモニア水に硫酸を加え硫酸アンモニウムで回収する方法が知られている。しかしながら、硫酸は強酸で硫酸アンモニウムは水に溶解するため、取り扱いや水との分離が容易な吸着・吸蔵剤の開発が望まれる。

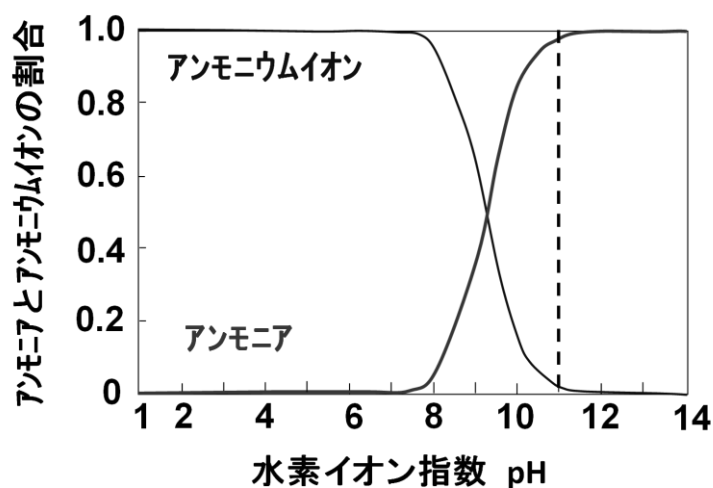


図1. アンモニア水中のアンモニアとアンモニウムイオンの割合[2]

水質汚濁防止法によると、1 Lにつきアンモニア性窒素（アンモニウム塩として含まれている窒素、NH₄⁺-N）に0.4を乗じたもの、亜硝酸性窒素及び硝酸性窒素の合計量100 mg以下に規制されている。これにより、アンモニア水中の許容アンモニア性窒素濃度は250 mg/L(320 ppm)以下となる。アンモニア水には分子状NH₃も含まれる。図1にはアンモニア水中のアンモニア

とアンモニウムイオンの割合を示す。アルカリ性のアンモニア水中ではその割合が高くアンモニアは大気中に放出され、安全な規制値以下にするための NH_3 吸着・吸蔵剤が必要となる。例えば、2500 ppm のアンモニア水の pH は 11 であり、98%は NH_3 、2%が NH_4^+ として存在する。従って、アンモニア水から主に NH_3 を除去することが必要である。

ACGIH（米国産業衛生専門家会議）や日本産業衛生学会によると、労働衛生上、室内のアンモニア許容濃度は 25 ppm 以下に規制されている。アンモニアは水に大量に溶解するものの、アンモニア蒸気圧が高いことが問題である。図 2 にはアンモニア水中のアンモニア濃度とその蒸気圧の関係を示す(3)。アンモニア濃度が 0.0044 wt% ($2.58 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$)の時、アンモニア蒸気圧 2.5 Pa (0.1 MPa で 25 ppm)となる。例えば、アンモニアが 500 g 漏洩した場合、空間中の濃度を 25 ppm に低減させるために必要な水の量は 11.4 トンとなる。アンモニアを安心して利用するためには、漏洩時に無水 NH_3 を大量吸着・吸蔵できアンモニア蒸気圧の低い高性能な吸着・吸蔵剤の開発も期待される。

また、敷地境界線でアンモニア濃度 2 ppm 以下に規制されている（工業専用地域、悪臭防止法に基づく悪臭物質の規制基準）。

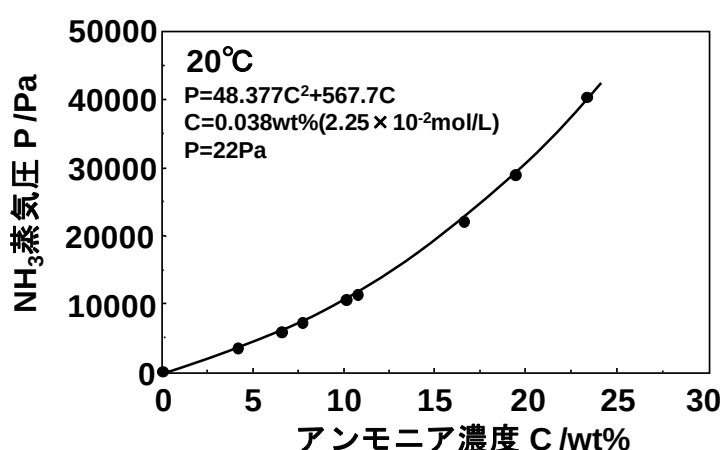


図 2. アンモニア水のアンモニア蒸気圧[3]

従って、アンモニア水や無水アンモニアに対するアンモニア吸着・吸蔵剤の開発はアンモニアを安全安心して利用するため重要と考えられる。非常用アンモニア吸着・吸蔵剤の要求特性として以下が挙げられる。

- ①アンモニア水からのアンモニア吸着・吸蔵量と無水アンモニアの吸着・吸蔵量が多い。
- ②水に不溶で分離が容易である。
- ③簡便な熱処理による再生が可能である。
- ④アンモニアの吸着・吸蔵速度が速い。
- ⑤空気中、水中で安定である。
- ⑥安全である（可燃性、毒性）。

⑦材料が安価である。

本研究開発では、水に不溶でアンモニアと反応してアンモニウムイオンに変化するプロトン
を有する無機イオン交換体（プロトン型イオン交換体）に着目する。イオン交換は、砂や土壌が
持つ水の浄化作用を中心に地球の誕生と共に超太古より大自然の中で営まれている現象である。
1845 年 Thompson、Spence、Way が土壌に肥料（硫酸アンモニウム）を与えるとアンモニアが土
壌粒子と交換して吸着されることを見出し、土壌の陽イオン交換性は主として粘土鉱物のため
であることを明らかにした[4]。アンモニア水中において、プロトン型イオン交換体中のプロト
ンとアンモニアが反応することでアンモニウムイオンが生成し、その反応量はカチオン交換容
量に比例するものと考えられる（(1)式、図 3 参照）。

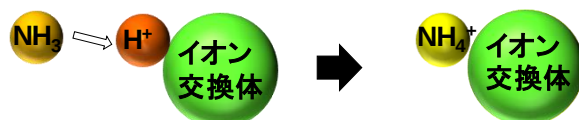


図 3. プロトン型イオン交換体のアンモニア吸着・吸蔵モデル

イオン交換：固相と液相の 2 相間で可逆的にイオンの交換が起こる現象

プロトン型イオン交換体には無機系と有機系イオン交換体が存在する、ここでは加熱再生が可
能な無機系イオン交換体に着目した。プロトン型イオン交換体として水に対する不溶性の H モン
モリロナイト(層間距離 1.2 nm、カチオン交換容量：1.15 mmol/g)、H ゼオライト(細孔径 0.9 nm、
カチオン交換容量：2.0 mmol/g)、H モルデナイト(細孔径 0.7 nm、カチオン交換容量：2.0 mmol/g)、
層状リン酸ジルコニウム(層間距離 0.76 nm、カチオン交換容量 6.6 mmol/g)、添着活性炭(平均細
孔径 1-4 nm、カチオン交換容量不明)等を用い、アンモニア吸着・吸蔵実験を行う。また、Na モ
ンモリロナイト、アロフェン、セピオライト、メソポーラスシリカ (MCM-41)、スーパー活性炭
等のイオン交換体や多孔体、プロトンを持つリン酸塩等についてもアンモニア吸着・吸蔵実験
を行う。以上の研究結果から非常用アンモニア吸着方法を提案する。

2. 研究開発目標とマイルストーン

【項目 1】非常用アンモニア吸着方法

プロトン型イオン交換体のアンモニア吸着・吸蔵量評価・解析

平成 30 年度：

アンモニア取扱設備における非常時の対策として、吸着剤を用いた非常用アンモニア除去方
法を調査し提案する。

3. 研究開発実施内容

3-1. アンモニア水からのアンモニア除去

【試料】

実験に用いた試料の構造モデルを図4に示す。本研究開発では水に不溶でアンモニアを吸着・吸蔵するプロトン型イオン交換体としてクニミネ工業製の高純度 Na モンモリロナイト中の Na⁺ をプロトンに置換した H モンモリロナイト(層間距離 1.2 nm、カチオン交換容量: 1.15 mmol/g)[5, 6]、東ソーY型Hゼオライト(HSZ-331HSA、細孔径 0.9 nm、カチオン交換容量: 2.0 mmol/g) [7]、東ソーHモルデナイト(HSZ-620HOA、細孔径 0.7 nm、カチオン交換容量: 2.0 mmol/g) [7]、第一稀元素化学層状リン酸ジルコニウム(CZP-100、Zr(HPO₄)₂H₂O、粒径 2 μm、分子量 301、層間距離 0.76 nm、カチオン交換容量 6.6 mmol/g)[8]、大阪ガスケミカル添着活性炭(粒状白鷺 GTSX4/6)を用いた[9]。ここで、添着活性炭のカチオン交換容量は不明であるが、水中でのアンモニア吸着量はすべて活性炭中のプロトンに吸着するものとしてカチオン交換容量を求めた。上記物質に加え、Na モンモリロナイト(クニピア F、層間距離 1.2 nm、カチオン交換容量: 1.15 mmol/g)[5]、富士ゲル産業アロフェン(セカード P-1、空隙>0.3 nm、カチオン交換容量: 0.05-0.15 mmol/g) [10]、セピオジャパン製セピオライト(エードプラス SP、細孔サイズ 0.4×1.1 nm、カチオン交換容量: 0.2-0.3 mmol/g)[11, 12]、Sigma-Aldrich 製メソポーラスシリカ MCM-41 (細孔径 3 nm)、関西熱化学製スーパー活性炭 (MSC-30、平均細孔径 2.1 nm、比表面積 3100 m²/g) [13]等のイオン交換体や多孔体、プロトンを有するリン酸塩として不溶性のリン酸水素カルシウム(ナカライテスク: リン酸水素カルシウム二水和物)も試料とした。

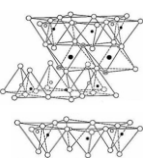
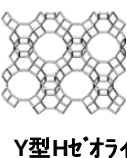
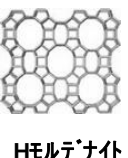
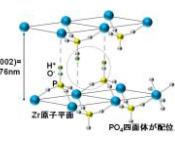
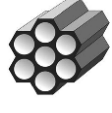
				
Hモンモリロナイト 層間0.3nm以下 比表面積 15-16m ² /g プロトン 交換容量 1.15mmol/g	添着活性炭、 細孔径1-4nm, 比表面積 1000-1400m ² /g プロトン 交換容量 1.2mmol/g	Y型Hゼオライト 細孔径 0.9nm 比表面積 600m ² /g プロトン 交換容量 2mmol/g	Hモルデナイト 細孔径 0.7nm 比表面積 400m ² /g プロトン 交換容量 2mmol/g	α-リン酸ジルコニウム 層間距離 0.76nm プロトン 交換容量 6.6mmol/g
				
スーパー活性炭 平均細孔径 2.1nm, 比表面積 3100m ² /g	メソポーラスシリカ MCM41 孔径3nm 比表面積 1070m ² /g	セピオライト 孔径0.36×1.06nm 比表面積 300m ² /g カチオン交換容量 0.2-0.3mmol/g	アロフェン 空隙>0.3nm 比表面積 800-1000m ² /g カチオン交換容量 0.05-0.15mmol/g	

図4. プロトン型イオン交換体、イオン交換体、多孔体の構造モデル

【評価・解析】

実験に使用するアンモニア水の濃度は 400-2500 ppm (0.37-2.3 wt%、pH: 約 11) とした。この

pH ではアンモニア水中でアンモニアは主に分子で存在する（図 1 参照）。化学工学便覧のデータを用いて計算で求めたアンモニアの蒸気圧は 360-2300 ppm であった[14]。アンモニア水中に試料を添加して、水素イオン指数 (pH) やアンモニア濃度の時間変化を求めた。pH 測定には EUTECH 製の CyberScanpH310 pH 計を、アンモニア濃度評価にはアンモニア計 (Thermo scientific orion ammonia combination electrode 951201)を用いた。アンモニア水中においてアンモニアとアンモニウムイオンの平衡反応は次式で表すことができる[2]。



アンモニウムイオン濃度 $[\text{NH}_4^+]$ は次式で表される。

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{K_b}{10^{\text{pH}-14}} [\text{NH}_3] \quad (3)$$

K_b : 塩基解離定数(1.8×10^{-5})[2]、pH: 水素イオン指数、 $[\text{NH}_3]$: アンモニア濃度である。アンモニウムイオン濃度は(3)式にアンモニア濃度、水素イオン指数、塩基解離定数の値を代入して計算で求めた。

【結果・考察】

図 5 にはアンモニア水にリン酸ジルコニウムを添加した時のアンモニア濃度とアンモニウムイオン濃度の時間変化を示す。リン酸ジルコニウムはアンモニアを吸蔵し、アンモニア水中の濃度は初期の 2400 ppm 以上から、1 ppm 以下まで大きく低下する。一方アンモニウムイオン濃度は 40-50 ppm とリン酸ジルコニウムの添加効果は認められない。残存アンモニア濃度から求めたリン酸ジルコニウムのアンモニア吸着・吸蔵量は 10.2 wt%と見積もられた。

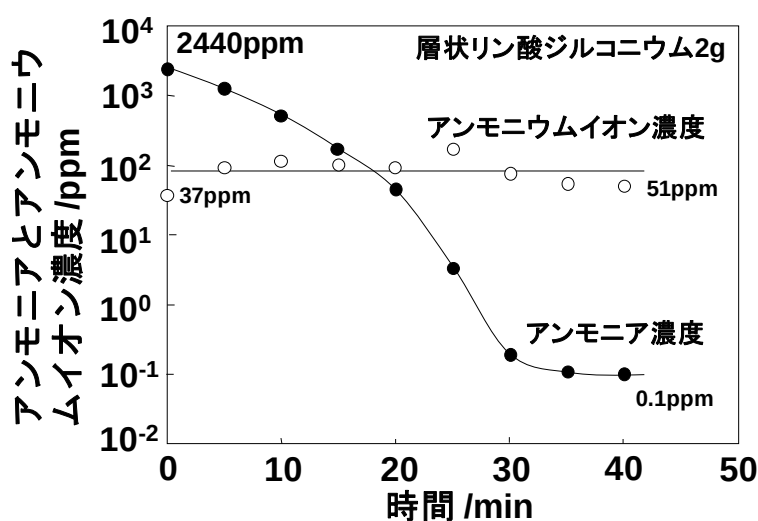


図 5. アンモニア水中のアンモニア濃度とアンモニウムイオン濃度の時間変化

図 6 に種々の試料のアンモニア水からのアンモニア吸着・吸蔵量を示す。これらのプロトン型イオン交換体、イオン交換体、多孔体の中でリン酸ジルコニウムのアンモニア吸着・吸蔵量は最大値を示す。非極性(スーパー活性炭)よりも極性構造を有する試料(添着活性炭、アロフェン、セピオライト、メソポーラスシリカ、モンモリロナイト、ゼオライト、モルデナイト、リン酸ジルコニウム)の方がアンモニア吸着・吸蔵量は大きくなる傾向にある。6g の H モルデナイトをアンモニア水に添加した時のアンモニア吸着量は 3.5wt% となり、2g 添加の場合 (4.0wt%、図 6) に比べやや低下した。リン酸水素カルシウムもその構造中にプロトンを有するが、アンモニアを吸蔵していない。これは、リン酸水素カルシウムが不溶性であり、固体中へのアンモニアの拡散が著しく遅いことに基づくものと考えられる。

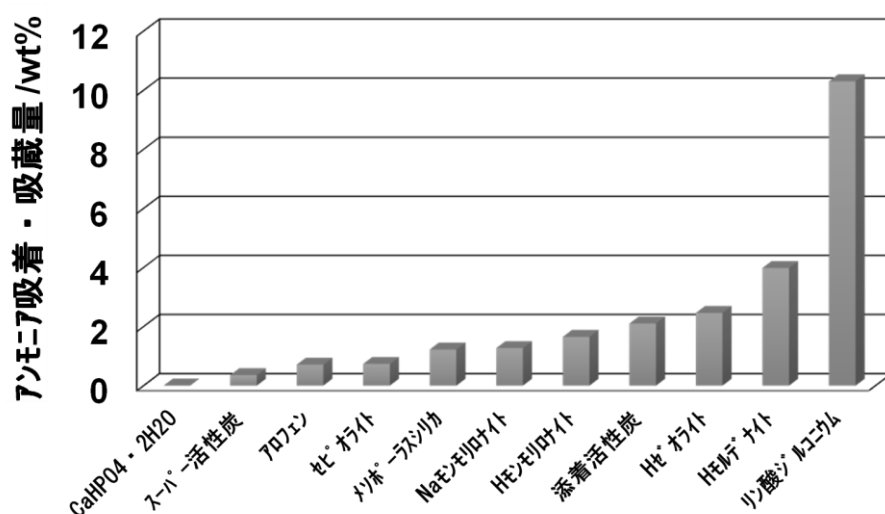


図 6. アンモニア水からのアンモニア吸着・吸蔵量 (試料量 2g)

Na モンモリロナイトのアンモニア吸着・吸蔵量は 1.27 wt% であり、H モンモリロナイトのアンモニア吸着量 1.65 wt% よりもやや少なかった。Na モンモリロナイトでは以下の反応式に従ってイオン交換によってアンモニアを吸着・吸蔵しているものと考えられる[15]。



Li、Na、K、Mg、Ca 等のカチオンを有するイオン交換ゼオライトのアンモニア水中アンモニア吸着量は 1 wt% 程度であることが報告されている[16]。この吸着量は図 6 の H ゼオライトや H モルデナイトに比べ小さく、プロトン型イオン交換体は通常のイオン交換体に比べアンモニア吸着・吸蔵量が多いことが示唆される。

アンモニア吸着・吸蔵量の多いプロトン型イオン交換体 (H モンモリロナイト、添着活性炭、H ゼオライト、H モルデナイト、リン酸ジルコニウム) はアンモニアと反応してアンモニアウムイオンになることが考えられる ((1)式参照)。図 7 にはこれらの試料のアンモニア吸着・吸蔵量とプロ

トン交換容量の関係を示す。ここで、破線はプロトン交換容量から計算で求めたイオン交換体のアンモニア吸着・吸蔵量の値である。プロトン交換容量が大きいほどアンモニア吸着・吸蔵量は増加し、計算値と良く対応している。

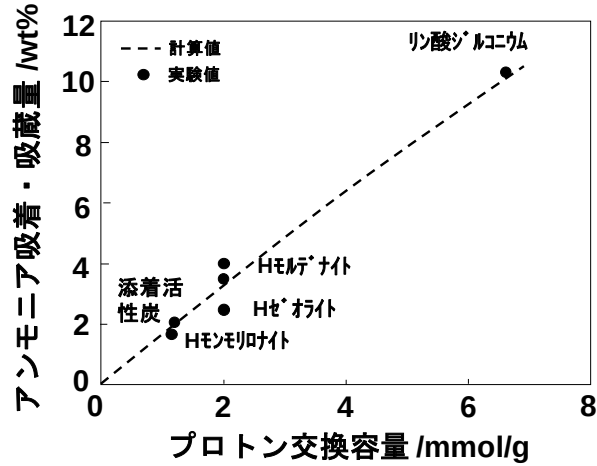


図 7. アンモニア水からのアンモニア吸着・吸蔵量とプロトン交換容量の関係

アンモニア水中のアンモニアの化学ポテンシャル μ_{NH_3} は次式で表すことができる。

$$\mu_{\text{NH}_3} = \mu_{\text{NH}_3}^0 + \ln a_{\text{NH}_3} \quad (5)$$

ここで、 $\mu_{\text{NH}_3}^0$ はアンモニアの標準化学ポテンシャル、 a_{NH_3} はアンモニアのモル分率である。イオン交換体に吸着したアンモニアの化学ポテンシャル μ_{NH_4} は次式で表すことができる。

$$\mu_{\text{NH}_4} = \mu_{\text{NH}_4}^0 + \ln a_{\text{NH}_4} \quad (6)$$

ここで、 $\mu_{\text{NH}_4}^0$ は吸着・吸蔵したアンモニアの標準化学ポテンシャル、 a_{NH_4} は吸着・吸蔵したアンモニアのモル分率である。平衡状態では

$$\mu_{\text{NH}_3} = \mu_{\text{NH}_4} \quad (7)$$

(5), (6), (7)式より

$$\mu_{\text{NH}_3}^0 - \mu_{\text{NH}_4}^0 = \ln(a_{\text{NH}_4}/a_{\text{NH}_3}) \quad (8)$$

プロトン型イオン交換体の化学ポテンシャル差 $\Delta\mu$ は次式で表される。

$$\Delta\mu \propto W_{\text{NH}_4}/a_{\text{NH}_3} \quad (9)$$

ここで、 W_{NH_4} はアンモニアの吸着・吸蔵量(wt%)である。図 8 に種々のプロトン型イオン交換体、イオン交換体や多孔体の $W_{\text{NH}_4}/a_{\text{NH}_3}$ を示す。リン酸ジルコニウムの $W_{\text{NH}_4}/a_{\text{NH}_3}$ はその他の除去剤に比べ 1000 倍以上と大きな値を示す。これから、リン酸ジルコニウムのアンモニア吸蔵エネルギーは大きいことが示唆される。H モルデナイト 2g、6g をアンモニア水に添加した時のアンモニア濃度変化から、H モルデナイト 6.6mmol/3.3g をアンモニア水に添加した場合の $W_{\text{NH}_4}/a_{\text{NH}_3}$ は 4900 と計算された。一方リン酸ジルコニウム 6.6mmol/1g をアンモニア水に添加した場合の $W_{\text{NH}_4}/a_{\text{NH}_3}$ は 105000000 であった。これからリン酸ジルコニウムの $W_{\text{NH}_4}/a_{\text{NH}_3}$ は H モルデナイトの 20000 倍以上となる。

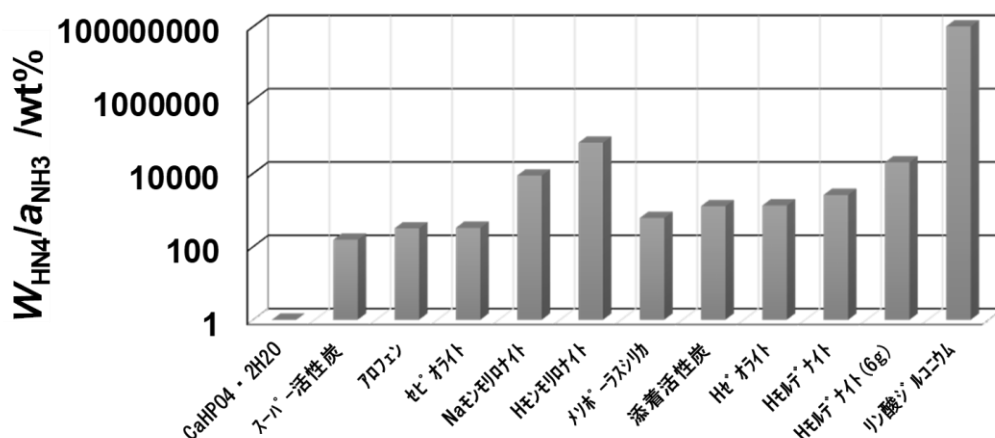


図 8. プロトン型イオン交換体、イオン交換体や多孔体の $W_{\text{NH}_4}/a_{\text{NH}_3}$ (試料量 2, 6g)

本実験においてアンモニア吸蔵量と吸蔵エネルギーの指標 ($W_{\text{NH}_4}/a_{\text{NH}_3}$) が最大値を示すリン酸ジルコニウムを高性能アンモニア除去剤として選択して、より詳細な評価を行った。図 9 にリン酸ジルコニウムとアンモニアを吸蔵したリン酸ジルコニウムの X 線回折強度曲線を示す。

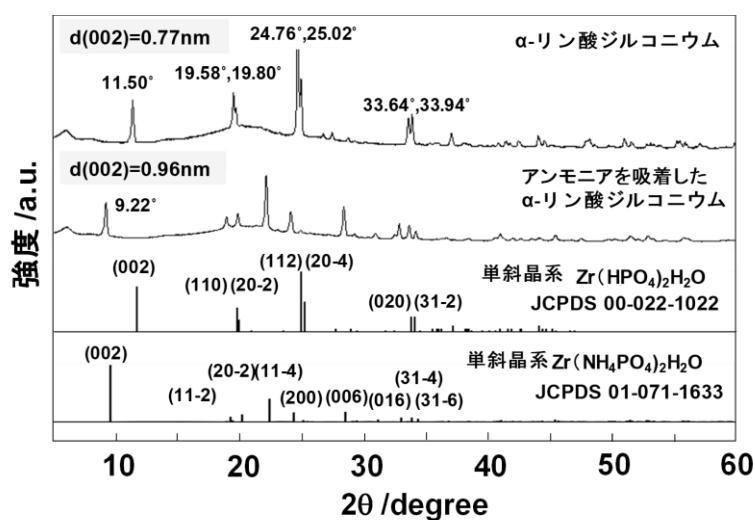


図 9. リン酸ジルコニウムのアンモニア吸蔵前後における X 線回折強度曲線

α -リン酸ジルコニウムは 6 個の酸素に囲まれたジルコニウム層がリン酸基を交互にサンドイッチ状に挟んだ構造を有し、層間を保持する力は水素結合と van der waals 力と考えられているため、0.263 nm 以下の直径を有するイオンが出入りできるとされている[17]。実験で用いたリン酸ジルコニウムは α 型の層状構造を有しその層間距離はアンモニアを吸蔵することにより 0.77 nm から 0.96 nm まで 25%拡大する[18-20]。また、図 9 に示すように、層間以外の構造もアンモニア吸蔵により変化する。国際回折データセンター (ICDD) の粉末 X 線回折データベース (JCPDS 00-022-1022) より、リン酸ジルコニウムは単斜晶系の水和物[Zr(HPO₄)₂H₂O]である。アンモニア吸蔵後はリン酸ジルコニウム 1 モルにアンモニア 2 モルが吸蔵された単斜晶系 Zr(NH₄PO₄)₂H₂O となることがデータベース (JCPDS01-071-1633) から認められる。従って、次の反応が進行していると考えられる。



3-2. 無水アンモニアからのアンモニア除去

【試料】

アンモニア水からのアンモニア除去の実験と同様、プロトン型イオン交換体としてクニミネ工業製の高純度 Na モンモリロナイト中の Na⁺をプロトンに置換した H モンモリロナイト、東ソー Y 型 H ゼオライト、東ソー H モルデナイト、第一稀元素化学層状リン酸ジルコニウム、大阪ガスケミカル添着活性炭(粒状白鷺 GTSX4/6)等を用いた。また、Na モンモリロナイト(クニピア F、層間距離 1.2 nm、カチオン交換容量 : 1.15 mmol/g)、富士ゲル産業アロフェン(セカード P-1、空隙>0.3 nm、カチオン交換容量 : 0.05-0.15 mmol/g)、セピオジャパン製セピオライト(エードプラス SP、細孔サイズ 0.4×1.1 nm、カチオン交換容量: 0.2-0.3 mmol/g)、Sigma-Aldrich 製メソポーラスシリカ MCM-41 (細孔径 3 nm)、関西熱化学製スーパー活性炭 (MSC-30、平均細孔径 2.1 nm、比表面積 3100 m²/g)等のイオン交換体や多孔体も用いた。リン酸マグネシウムアンモニウムを加熱すると水に不溶なリン酸マグネシウムが生成してアンモニアを吸蔵することが報告されている[21]。そこで、リン酸マグネシウムと考えられるリン酸マグネシウムアンモニウム(MgNH₄PO₄・6H₂O)熱処理物を作製してその評価も行った。

【評価・解析】

アンモニア圧力-組成等温線 (PCI) 測定装置 (マイクロトラック・ベル株式会社製 BELSORP-max、圧力 : 0.02~10⁵Pa) を使って、種々の試料のアンモニア圧力-組成等温線を測定し、アンモニア吸着・吸蔵圧が 100Pa でのアンモニア吸着・吸着量を求めた (試料量 : 約 100mg)。

【結果・考察】

図 10 にリン酸ジルコニウム(CZP-100)-NH₃系の圧力組成等温線を示す。アンモニア圧が高いほど吸蔵量は増加し、アンモニア吸蔵量は 100 Pa(1000 ppm) で 9.3wt%の値を示す。

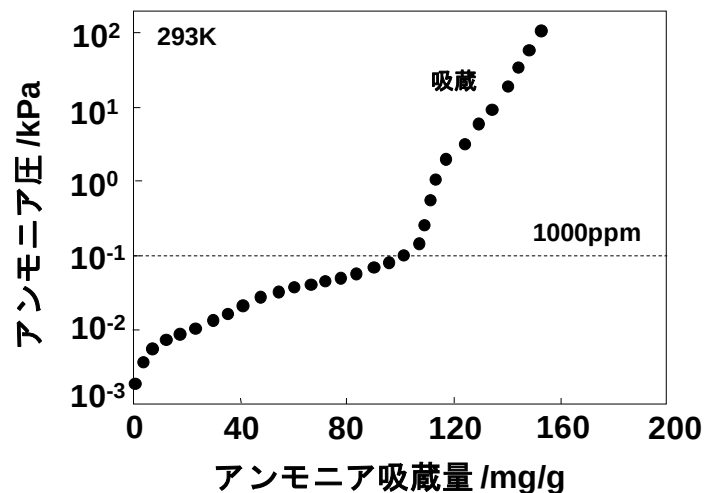


図 10. リン酸ジルコニウム(CZP-100)-NH₃ 系の圧力組成等温線

図 11 にアンモニア圧力 100 Pa (1000 ppm)における種々の試料のアンモニア吸着・吸蔵量を示す。これらの試料の中で、リン酸ジルコニウムの無水アンモニア吸着・吸蔵量は最大値(9.3 wt%)を示すことがわかる。リン酸マグネシウムアンモニウム(MgNH₄PO₄・6H₂O)を熱処理することでリン酸マグネシウムが生成し、リン酸ジルコニウムと同様にプロトンを有しているものと考えられるが、そのアンモニア吸着量は 2 wt%以下と少ない値である。

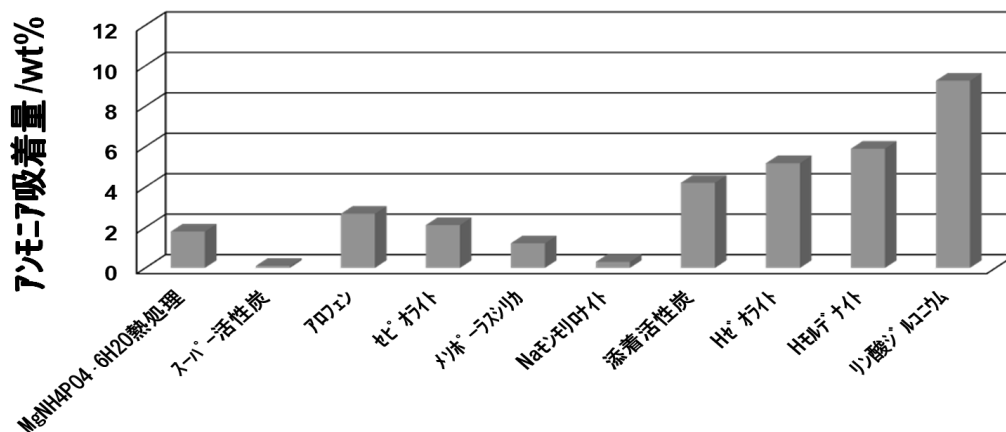


図 11. 無水アンモニアのアンモニア吸着・吸蔵量 (NH₃ 圧力 100Pa)

これまで、ゼオライトが無水アンモニアを吸着することは報告されてきた[22]。1000 ppm での吸着量は 3.6-6.0 wt%であり本実験結果は過去の報告と同程度の値を示す。また、活性炭の吸着量は 0.08-0.14 wt%であり本実験結果 (0.1 wt%) に類似した値を示している。図 11 からアンモニア吸着・吸蔵量の多いプロトン型イオン交換体 (添着活性炭、H⁺ゼオライト、H⁺モルデナイト、リン酸ジルコニウム) はアンモニアと反応してアンモニウムイオンになることが考えられる ((1)式参照)。図 12 にアンモニア吸着・吸蔵量とプロトン交換容量の関係を示す。

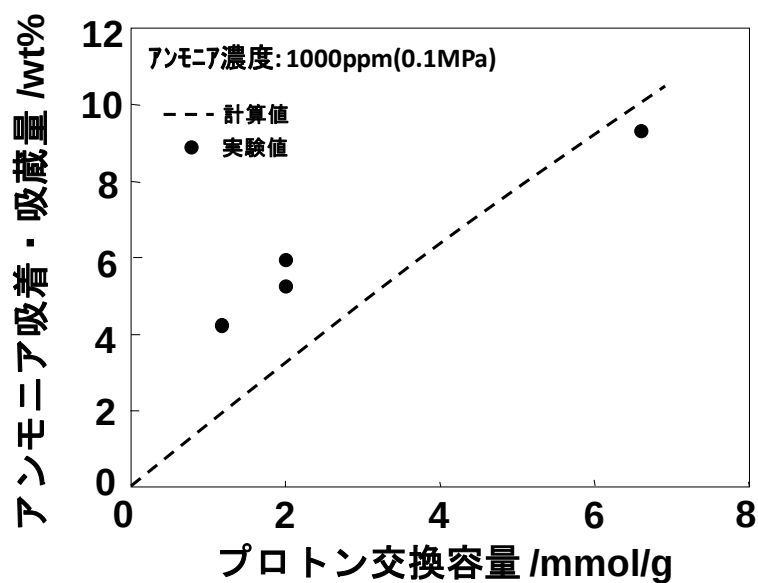


図 12. 無水アンモニアの吸着・吸蔵量とプロトン交換容量の関係

破線はプロトン交換容量から計算で求めた値である。無水アンモニアの吸着量はプロトン交換容量が大きいほど大きくなる傾向を有し、計算値と対応するものの、アンモニア水からの吸着・吸蔵量とプロトン交換容量の関係に比べらつきが大きくなっている。

図 13 にはアンモニア吸着・吸蔵量と細孔サイズの関係を示す。

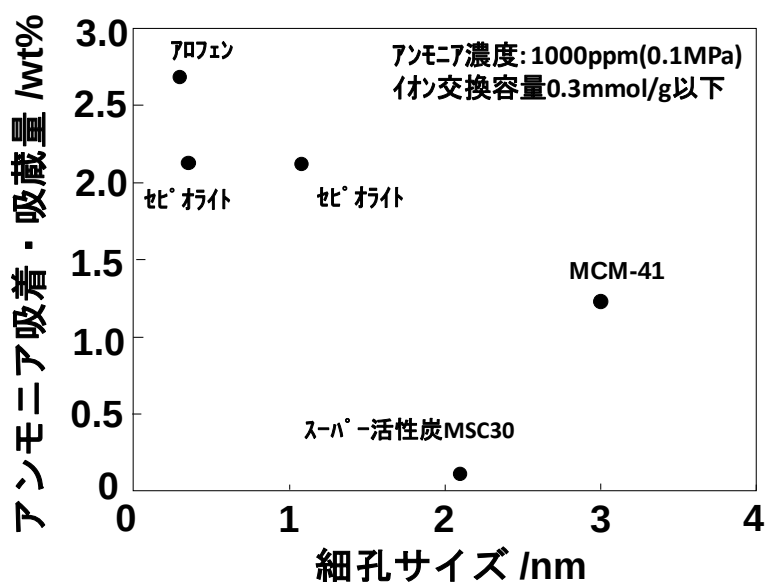


図 13. 無水アンモニアの吸着・吸蔵量と細孔サイズの関係

細孔サイズが大きくなると、アンモニア吸着量は減少する傾向にある。非極性の活性炭の吸着・吸

蔵量は極性構造を有する試料に比べ低い値を示す。また、赤外分光分析から、無水アンモニアはカチオンにも吸着することが報告されており[23]、無水アンモニアの吸着量はプロトン交換容量、カチオン交換容量、細孔径や極性に依存するものと考えられる。

3-3. アンモニアを吸蔵したリン酸ジルコニウムの再生方法の検討

【試料】

試料には、上記研究で高い吸着量を示した第一稀元素化学製の層状リン酸ジルコニウム (CZP-100、 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、分子量 301、層間距離 0.76nm、カチオン交換容量(理論値): 6.6mmol/g) を用いた。アンモニア水中のアンモニアを吸蔵させた後、試料を室温で乾燥させ、その後、400 °C、ターボ真空ポンプで 15 時間真空熱処理 (2.2×10^{-3} Pa) を行った。真空熱処理後、試料と水を密閉容器に入れ、170 °C で 40 時間水熱処理を行った、その後試料を取り出し室温で真空乾燥した。

【評価・解析】

アンモニアを吸着した試料の再生温度や条件を検討するために、昇温脱離ガス分析や X 線回折測定を用いて試料評価を行った。

【結果・考察】

アンモニアを吸蔵したリン酸ジルコニウムからのアンモニアの昇温脱離(TDS)スペクトルを図 14 に示す。2つのアンモニア放出に伴うピークが 100 °C と 300 °C 付近に観測される。ここで、 m/z : 18 のピーク強度が相対的に大きくなっていることより、アンモニア以外に微量の水も存在し、昇温に伴って放出されている。先行研究において、アンモニアを吸蔵したリン酸ジルコニウムの昇温脱離スペクトル測定から、100 °C と 300 °C 付近で放出されるアンモニア量は同程度であり、リン酸ジルコニウム 1 モルに吸蔵するアンモニアのモル数は 2 であることが報告されている[20]。以上のことから、リン酸ジルコニウムには 2 種類のアンモニア吸蔵サイトがあり、安定サイトから NH_3 を脱離させるためには少なくとも 400 °C 程度での熱処理が必要であることがわかる。

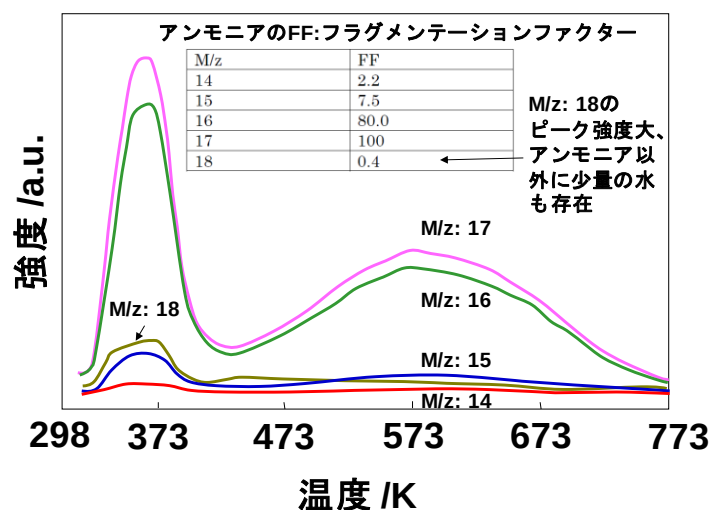


図 14. アンモニアを吸蔵したリン酸ジルコニウムからのアンモニアの昇温脱離(TDS)スペクトル

アンモニアを吸蔵したリン酸ジルコニウムを 400 °C、ターボ真空ポンプで 15 時間真空熱処理し、その後水熱処理を行い、これらの二種類の試料のアンモニア水におけるアンモニア除去実験を行った。結果を図 15 に示す。熱処理により作製した試料のアンモニア除去能は低く 60 分後のアンモニア濃度は 1700 ppm 程度である。

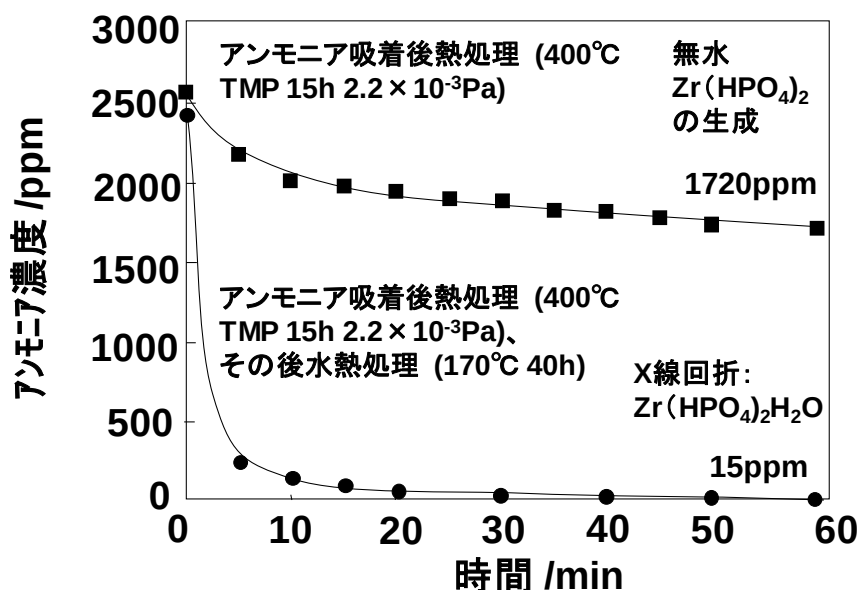


図 15. アンモニア濃度の時間変化

一方、その後の水熱処理により、アンモニア吸蔵能は大きく向上し、残存アンモニア濃度は 2430 ppm から 15 ppm まで大きく低下している。図 16 に熱処理後と熱処理+水熱処理後の X 線回折パターンを示す。アンモニアを吸蔵したリン酸ジルコニウムを熱処理するとピーク強度が低下してブロードになっており、結晶性の低下が示唆される。層間距離は 0.75 nm であり、リン酸ジルコニウムの値よりもやや低下している。熱処理によりアンモニアと水が放出され無水リン酸ジルコニウムが生成しているものと考えられる。水熱処理により X 線回折ピークの強度は強くなり、概ねリン酸ジルコニウムの X 線回折パターンと一致する。以上の結果は、水熱処理によりリン酸ジルコニウムが再生したことを示唆している。この際、試料重量は水熱処理により 6.7 wt% 増加しており、この値は無水リン酸ジルコニウム $[\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2]$ がリン酸ジルコニウム $[\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2\text{H}_2\text{O}]$ に変化する時の重量変化 (6.4 wt%) によく対応する。以上の結果は、アンモニア吸蔵後のリン酸ジルコニウムに熱処理と水熱処理を施すことにより、高いアンモニア除去能を有するリン酸ジルコニウムを再生可能であることを示している。

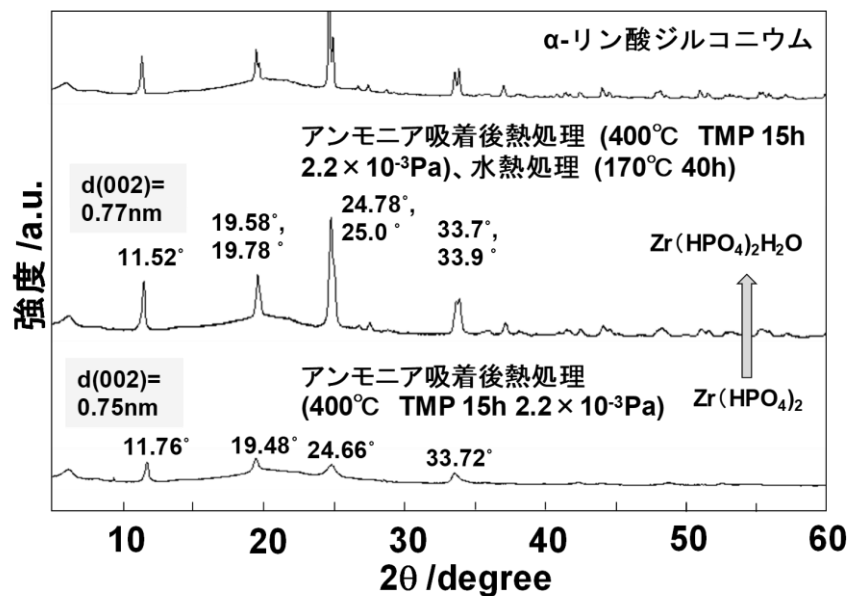


図 16. 再生処理したリン酸ジルコニウムの X 線回折強度曲線

3－4．特許調査と利用方法の検討

3－4－1 特許調査

アンモニア除去能が最も優れたリン酸ジルコニウムに関する特許調査を行った。その結果を表 1 に示す。

表 1 リン酸ジルコニウムの利用に関する特許

特許出願公開番号	発明の名称	出願人
特開 2018-17813	微粒子状繊維用消臭剤	東亜合成株式会社
特開 2016-214906	透析装置用吸着剤	テマセク ポリテクニク
特開 2015-013129	透析装置用吸着剤	テマセク ポリテクニク
特表 2011-525403	透析装置用吸着剤	テマセク ポリテクニク
特開 2004-181389	アンモニアガス吸着用フィルター及びフィルター構造体	二村化学工業株式会社
特表 2007-532823	燃焼エンジンの排気ガスからの有害物質の除去方法と、その方法を実施するための触媒	ハーデーエー・アクチェンゲゼルシャフト・ザ・ハイ・スループット・イクスペリメンテーション・カンパニー
特開昭 62-112553	除湿脱臭剤	第一稀元素化学工業株式会社

リン酸ジルコニウムは脱臭剤、消臭剤、透析装置用吸着剤や排気ガスからのアンモニア除去等に利用されている。将来アンモニアがエネルギーキャリアとして大量に利用されると、漏洩時の安全性を向上させる技術の開発は重要になる。リン酸ジルコニウムは水に不溶で、アンモニア水からのアンモニアや無水アンモニア吸蔵量が多い特徴を有する。リン酸ジルコニウムは漏洩アンモニアの除去やアンモニア水からのアンモニア除去に利用できるものと考えられる。

3-4-2 利用方法の検討 (1000 ppm の模擬漏洩アンモニアガス除去)

【試料】

第一稀元素化学製の層状リン酸ジルコニウム (CZP-100、 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$ 、分子量 301、層間距離 0.76 nm、カチオン交換容量(理論値): 6.6 mmol/g) 1 g を水 30 g に分散させ、リン酸ジルコニウム水分分散体を調整した。また、リン酸ジルコニウム 1g と水 (30g、60g) をアンモニア除去剤として用いた、模擬漏洩アンモニアガスとして、アンモニアを 1010 ppm (101 Pa) 含む N_2 (100000 Pa) (大陽日酸購入品)を用いた。

【評価・解析】

内容積 32 L のデシケータ (図 17) を真空引きした後、模擬アンモニアガスを 293 K で大気圧まで導入した。理想気体の状態方程式を用いて求めた 32 L 中のアンモニア量は 1.33 mmol となった。デシケータ中には FAN が設置されていて、強制対流雰囲気になっている。デシケータ上部の孔からリン酸ジルコニウム水分分散体、リン酸ジルコニウムあるいは水を投入後、アンモニア濃度の時間変化を測定した。アンモニア濃度測定には、北川式ガス採取器と 3 種類の検知管 (105SM: NH_3 0.1~1%、105SB: NH_3 50 ~ 900、105SD: NH_3 0.2~20 ppm) を用いた。

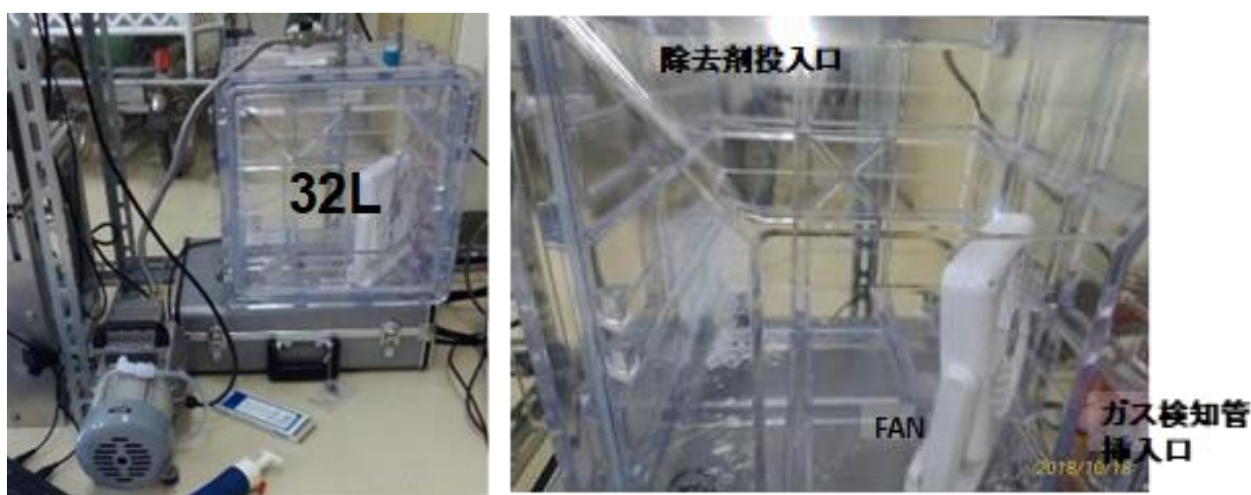


図 17. 1000 ppm の模擬漏洩アンモニアガス除去実験用デシケータの概観

【結果・考察】

図 18 に、 N_2 99.9%、 NH_3 1010 ppm のガスを大気圧(0.1 MPa)まで導入し、アンモニア除去剤 (リ

ン酸ジルコニウム水分散体、リン酸ジルコニウム、水) を投入後、北川式検知管でアンモニア濃度の時間変化を測定した結果を示す。

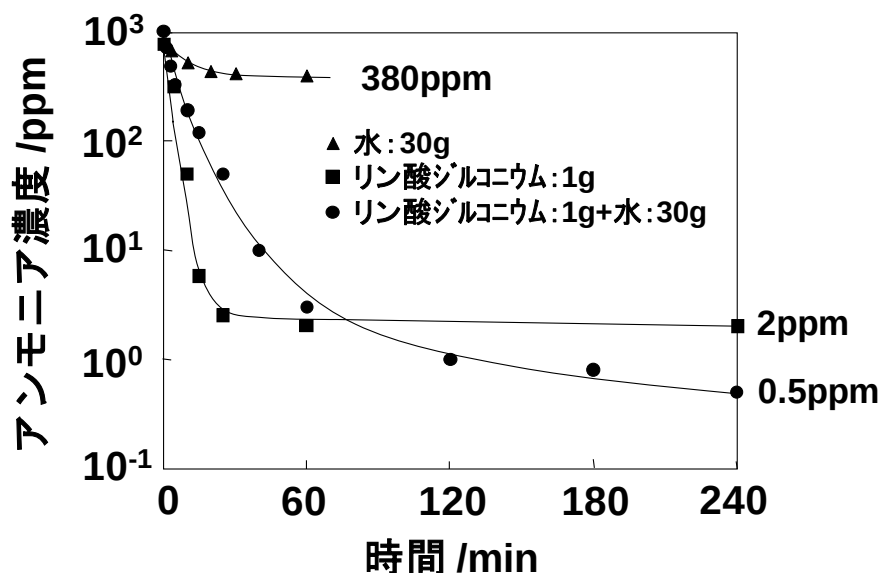


図 18. アンモニア濃度の時間変化

表 2 には 60 分後と 240 分後のデシケータ空間中のアンモニア濃度とアンモニア吸蔵量を示す。リン酸ジルコニウム水分散体やリン酸ジルコニウムは、水のみ相比べ、空間中の残存アンモニア濃度を大きく低減できることがわかる。これはリン酸ジルコニウム中にアンモニアが大量に吸蔵するためである。また、リン酸ジルコニウム水分散体を用いると、リン酸ジルコニウム単独に比べさらに残存アンモニア濃度を低減できる。

リン酸ジルコニウムや水中のアンモニア吸蔵量は次式で計算した。アンモニア 1010 ppm(0.1 MPa)のガス 32 L 中にアンモニア除去剤を添加し、残存アンモニア濃度(圧力)を P_2 、アンモニア除去剤の重量を W とすると、除去剤のアンモニア吸蔵量 Y は次式で表すことができる。

$$Y = 17.031(P_1 - P_2)V/(WRT) \quad (11)$$

ここで、 V はデシケータの内容積[0.032m³]、 P_1 は 101 Pa、 R は 8.314 J/Kmol、 T は 293 K である。これらの値とアンモニア除去剤添加後のアンモニア濃度(圧力) P_2 、アンモニア除去剤の重量 W を(11)式に代入してアンモニア吸蔵量を求めた。その結果も表 2 に示す。リン酸ジルコニウムのアンモニア吸蔵量(2.3wt%)は水のみ(0.03~0.05wt%)に比べ 40 倍以上大きくなっている。カチオン交換容量から求めたリン酸ジルコニウムの理論アンモニア吸蔵量は 10.2wt%と、(11)式から求めた値(2.3wt%)の 4 倍以上であり、模擬漏洩アンモニアガスに十分量添加されている。図 18、表 2 において、240 分後の残存アンモニア濃度から、リン酸ジルコニウム水分散体のアンモニア除去能はリン

酸ジルコニウムに比べ優れているものと考えられる。

表 2. 32 L デシケータ中の残存アンモニア濃度、リン酸ジルコニウムの水分散体、リン酸ジルコニウムと水のアンモニア吸蔵量

試料 (アンモニア除去剤)	除去剤投入 60 分後の残存アンモニア濃度/ppm	除去剤投入 240 分後の残存アンモニア濃度/ppm
リン酸ジルコニウム 1g+水 30g	3(NH ₃ 吸蔵量 2.3wt%)*	0.5(NH ₃ 吸蔵量 2.3wt%)*
リン酸ジルコニウム 1g	2(NH ₃ 吸蔵量 2.3wt%)	2(NH ₃ 吸蔵量 2.3wt%)
水 30g	380(NH ₃ 吸蔵量 0.047wt%)	-
水 60g	230(NH ₃ 吸蔵量 0.029wt%)	-

* 水のアンモニア吸蔵量は少ないため、リン酸ジルコニウムのみに吸蔵するとして計算

3-5. まとめ

- (1) リン酸ジルコニウムのアンモニア水からのアンモニア吸蔵量と無水アンモニアの吸蔵量は最大値を示した(アンモニア水からの吸蔵量: 10.2 wt%、1000 ppm の無水アンモニアの吸蔵量 9.3 wt%)。
- (2) リン酸ジルコニウム等のプロトン型イオン交換体中において、プロトンとアンモニアが反応してアンモニウムイオンになっているものと考えられた。
- (3) リン酸ジルコニウムのアンモニア吸蔵エネルギーの指標 ($W_{\text{NH}_4}/a_{\text{NH}_3}$) は最大値を示し、H モルデナイトの 20000 倍以上となった。
- (4) アンモニアを吸蔵したリン酸ジルコニウムは、熱処理と水熱処理によりリン酸ジルコニウムに再生することが示唆された。
- (5) リン酸ジルコニウムは水に不溶なため、アンモニア除去後の水との分離が容易と考えられる。

3-6. 今後の課題

- (1) リン酸ジルコニウムを用いたアンモニア除去システム開発
- (2) 実証試験

4. 外部発表実績

(1) 論文発表

<査読付き> 0 件

<査読なし (総説等含む)> 0 件

(2) 学会、展示会等発表

<招待講演> 国内 0 件、海外 0 件

<口頭発表> 国内 0 件、海外 0 件

<ポスター発表> 国内 0 件、海外 0 件

<展示会、ワークショップ、シンポジウム等> 国内 0 件、海外 0 件

(3) プレス発表

無し

(4) マスメディア等取材による公表

無し

5. 特許出願実績

	出願番号	発明の名称	出願年月日	出願人
1	特願2019-025772	アンモニア除去剤、アンモニア除去方法及びアンモニア除去システム	平成31年2月15日	株式会社豊田自動織機、国立大学法人広島大学

6. 参考文献

- [1] 経済産業省 一般高圧ガス保安規則の機能性基準の運用について, 経済産業省資源エネルギー庁原子力安全・保安院保安課
http://www.meti.go.jp/policy/safety_security/industrial_safety/oshirase/2013/01/250110-1-2.pdf
- [2] Atkins, Uverton, Rourke, Weller, Armstrong 著, Inorganic Chemistry, 田中勝久, 平尾一之, 北川進訳, 無機化学(上) 第4版, p.171, 化学同人 (2008)
- [3] E. P. Perman, CXV.—Vapour pressure of aqueous ammonia solution Part II, Jour. Chem. Soc. **83** 1168 - 1184 (1903)
- [4] 妹尾学, 有機合成におけるイオン交換体の利用, 有機合成化学, **25**, 78-88 (1967)
- [5] 飯島和毅, 増田嗣也, 戸村努, ベントナイトコロイドに対する Cs の収着挙動, サイクル機構技報, No.23, 51-61 (2004)
- [6] 本倉健, 岩澤康裕, プロトン交換モンモリロナイト層間での酸塩基両機能創出と連続触媒反応への応用, 粘土科学, 第48巻, 第2号, 58-63 (2009)
- [7] 福島利久, 宮崎弘, 浅野精一, HSZ シリーズの性状, 東ソー研究報告, 第33巻, 第2号, 155-166 (1989)
https://www.tosoh.co.jp/zeolite/tosoh/pdfs/catalog_hsz.pdf#search=%27HSZ331HSA%27
- [8] 伊藤克彦, 中島靖, リン酸ジルコニウムについて, J. Ion Exchange, **4**, 194-201 (1994)
- [9] 西野博, 添着活性炭による悪臭成分の除去, 環境技術, **23**, 643-645 (1990)
- [10] 和田光史, 粘土の陰・陽イオン交換容量測定, 粘土科学, 21巻, 第4号, 160-163 (1981)
- [11] <https://www.kusumoto.co.jp/product/coating-wt/filler/sepiolite/about-sepiolite.html>
- [12] 藤貫正, 藤井紀之, 武司秀夫, 粘土の陽イオン交換容量(CEC)の測定と交換性陽イオンの定量
https://www.gsj.jp/data/chishitsunews/67_08_02.pdf
- [13] 谷端律男, 音羽利郎, 白石守, 田中信義, 高比表面積活性炭(MAXSORB)の開発, アロマティックス, 44巻, 第7・8号, 14-20(204-210) (1992)
- [14] 化学工学便覧, 改訂6版, 他, (社)化学工学会, 丸善(株), p.81 (1999)
- [15] 浅野孝幸, 地下水に含まれるアンモニアのゼオライトによる除去, 北海道立工業試験場技術情

報, Vol.24, No.2, 10 (2012)

- [16] 和嶋隆昌, 池上康之, 天然ゼオライトを用いたアンモニア除去に関する基礎的実験, OTEC, **10**, 50-55 (2005)
- [17] 阿部光男夫, 無機イオン交換体における最近の展望, Gypsum & Lime, No.2014, 3-15(259-271) (1986)
- [18] 葉山正樹, 機能性粉体としての層状リン酸塩, 資源処理技術, **39**, 62-66 (1992)
- [19] 津波古充朝, 中山尋量, 機能性材料としての層状リン酸塩の諸特性, Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan **7**, 679-684 (2000)
- [20] M. Turco, P. Ciambelli, G. Bagnasco, A. La Ginestra, P. Galli and C. Ferragina, TPD study of NH₃ adsorbed by different phases of zirconium phosphate, J. Catalysis, **117**, 355-361 (1989)
- [21] 麓恵里, 多湖輝興, 増田隆夫, リン酸マグネシウムアンモニウムによるバイオマス廃棄物からのアンモニア回収, Q207, SCEJ 38th Autumn Meeting (Fukuoka, 2006)
- [22] 三好保, 坊木佳人, 欄田成紀, アンモニアガスの吸着除去に関する研究, 2)各種ゼオライトによるアンモニアガスの吸着, 産業医学, 19 巻, Jap. J. Ind. Health, **19**, 87-91 (1977)
- [23] C. Y. Liu, K. Aika, Ammonia Adsorption on Ion Exchanged Y-zeolites as Ammonia Storage Material, Journal of the Japan Petroleum Institute, **46**, 301-307 (2003)