

気相中アンモニアの化学吸着による除去

飯村 健次^{1*}, 宮下 優里¹, 前田 光治¹, 佐藤根 大士¹, 竹島 陽介^{2,3}

Removal of Ammonia in Gas-phase via Chemisorption

Kenji Iimura^{1*}, Yuri Miyashita¹, Kouji Maeda¹, Hiroshi Satone¹ and Yosuke Takeshima^{2,3}

Received 25 March 2025; Accepted 17 April 2025

A novel adsorbent to remove ammonia in gas-phase via chemisorption was successfully developed. It was clarified that the crystal morphology and adsorption properties of adsorbent differ P/Si ratio for preparation. When P/Si is 1.2, nearly single phase $\text{Si}_5(\text{PO}_4)_6\text{O}$ was obtained. As a result of adsorption experiments, exothermic reaction was observed and then mass gradually gained for $\text{P/Si} \leq 1.2$. By contrast, when P/Si was larger than 1.2 quite a large amount of water vapor was observed together with exothermic reaction which resulted in extremely irregular mass change. The adsorption capacity of sample of $\text{P/Si} = 1.2$ was 8.132 mmol/g and this value was in good agreement with theoretical value of 8.264 mmol/g. The conversion was estimated to be 98.4%.

Keywords: Ammonia removal, Chemisorption, Silicon phosphate, Gas-phase.

1. 緒 言

アンモニアは特有の強い刺激臭を持ち不快であるだけでなく、生体にとってきわめて有害で健康被害を引き起こすため、県や市により異なるが条例によりおおむね 1 ppm という厳しい規制基準が設けられ管理されている。下水やし尿などが分解して発生するため非常に身近にも存在するほか、発泡性樹脂の製造プロセスなどの工業プロセスでは高濃度のアンモニアが大量に発生し、作業環境上の問題や製品の品質管理の問題が生じている。アンモニアをすみやかに、効率よく処理することは喫緊の課題の一つであるといえる。

代表的な除去方法には触媒による酸化分解[1,2]や吸着[3,4]が挙げられる。触媒による酸化分解は、アンモニアを完全に無害化できる上、同時に水素を製造することも可能なことから非常に有望な技術として期待されているが、反応には 400°C 以上の高温を必要とすることが問題

として挙げられる。また、現在一般に用いられるゼオライトなどの多孔体による吸着では、吸着容量が決して大きくないだけでなく、ファンデルワールス力を主とする物理的な相互作用による吸着、すなわち物理吸着であるため高温気体からのアンモニア除去は困難であるという問題が挙げられる。本研究では、化学吸着によるアンモニア除去を目指し、材料開発を行い吸着特性について検討を行った。

2. 実験方法

反応吸着によるアンモニア除去に向け、リン酸に着目した。リン酸はアンモニアと反応しやすく、生成するリン酸アンモニウム塩は、肥料や難燃剤として使われるなど工業的な用途は広い。しかしながらリン酸は常温で水を含む液体であり、適用できるプロセスは限られる。そこで、まずリン酸を固体化することを目指した。筆者らは、リン酸とケイ酸テトラエチル (Tetraethoxysilane, 以下 TEOS) を混合攪拌することで固体化する現象に着目し、これを応用することとした。以下、断らないかぎり薬品はキシダ化学株式会社製のものを精製することなく用いた。また、水はすべて 0.5×10^{-4} S/m 以下の導電率のイオン交換水を用いた。85 mass% リン酸と TEOS をリンのケイ素に対するモル比 P/Si を変えた 5 つの組成 ($\text{P/Si} = 0.6, 0.8, 1.2, 1.8, 2.4$) で混合し、試料を作製した。リン酸は除去不可能な水を含むため 85 mass% となっていることを注記する。85 mass% リン酸と TEOS を混合するとリン酸に含まれる水がリン酸を触媒として激しく反応し、反応熱を生じる。ピーカー内で大きな反応熱の発生

¹ 兵庫県立大学大学院工学研究科化学工学専攻
(〒 671-2280 兵庫県姫路市書写 2167)
Department of Chemical Engineering, Graduate School of Engineering, University of Hyogo
(2167 Shosha, Himeji, Hyogo 671-2280, Japan)

² 株式会社 H4
(〒 530-0028 大阪府北区万歳町 3-39-805)
H4 Co., Ltd.
(3-39-805 Banzai-cho, Kita-ku, Osaka 530-0028, Japan)

³ 株式会社豊崎薬品商会
(〒 531-0072 大阪府北区豊崎 6-12-15)
Toyosaki Chemicals Co., Ltd.
(6-12-15 Toyosaki, Kita-ku, Osaka 531-0072, Japan)

* Corresponding Author iimura@eng.u-hyogo.ac.jp

が見られなくなるまで約 15 分間攪拌した。反応中によく混練することで、生成したエタノールと 85 mass%リン酸由来の水の混合媒体を含む無色のゲルが生成する。発生したエタノールならびに水を蒸発させるために 120°C のオープンに 24 時間以上静置し試料を得た。乾燥後の試料は、やや紫がかった薄いピンク色となる。得られた試料は、大きな塊状となるためメノウ乳鉢である程度の大きさに粉碎して、後述の評価に用いた。

吸着性能の評価は下記の手順で行った。熱重量測定装置 (TG/DTA, Rigaku 製, Thermo plus TG 8120) 中に試料をセットし、ガスポートからイオン交換水の入った容器を経由して通気し、200°C まで昇温した。その後、質量の変化がなくなった段階で、アンモニア水 (28 mass%) の入った容器を経由しての通気に切り替え、含アンモニア湿潤空気中での質量変化ならびに示差熱を経時的に測定した。得られた重量の増減から 200°C 湿潤雰囲気下での質量を基準とした吸着容量 [mmol/g] を算出した。200°C での吸着実験は発泡樹脂製造プロセス中の温度を想定したものである。

また、各試料について吸着前後で Rigaku 製 Mini-Flex2 型を用いて X 線回折測定 (X-ray diffractometry, 以後 XRD 測定) を行い、結晶相の同定を行った。

3. 結果および考察

代表的な試料について XRD 測定の結果を示す。Fig. 1 はそれぞれ P/Si = 0.8, 1.2, 1.8 で合成した試料の吸着実験前の XRD パターンである。結晶構造は P/Si = 1.2 を閾値として傾向が大きく変わることが明らかとなった。P/Si = 0.8 では構造がアモルファスであることがわかる。なお、P/Si = 0.6 においても同様の結果が得られており、P/Si < 1.2 においてはアモルファスが見られるといえる。一方 P/Si = 1.2 では、ピークは $\text{Si}_5(\text{PO}_4)_6\text{O}$ に帰属され (72999-ICSD), ほぼ単相であることがわかる。また、P/Si = 1.8 では $\text{Si}_5(\text{PO}_4)_6\text{O}$ を主相とするものの、そのほかの帰属不可能なピークが見られることから混晶であることがわかった。やはり P/Si = 2.4 においても同様の傾向がみられており、P/Si > 1.2 において一般に見られる傾向で

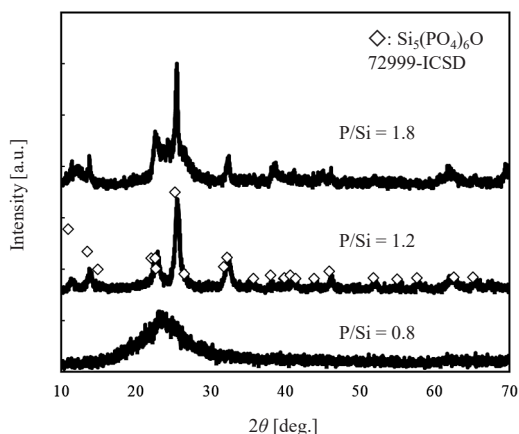


Fig. 1 XRD patterns of samples obtained with varied P/Si ratio for preparation

ある。量論比よりもリンが過剰に含まれることから、リンリッチ相の生成と考えるのが妥当であろう。 $\text{Si}_5(\text{PO}_4)_6\text{O}$ は既知の物質であり、構造解析が行われるなどの報告例はあるが[5], その機能および応用例に関する報告はこれまでなかった。既報では合成に高温を必要としており[6,7], 非常に簡易な方法で $\text{Si}_5(\text{PO}_4)_6\text{O}$ を合成できたことは興味深い。高温で合成した場合、結晶性が非常に高くなり水への溶解性が小さいため反応性が低く、本研究で指向するような化学反応によるアンモニア吸着には向かない。低温合成の利点を明らかにするために以下では実際にアンモニア吸着実験を行い検証を行った。

代表的な試料の TG/DTA 測定結果を Figs. 2~4 に示す。Fig. 3 は P/Si = 0.8, Fig. 4 は P/Si = 1.2, Fig. 5 は P/Si = 1.8 にそれぞれ相当する。一般的な傾向をみると、TG 測定結果から、低温でいったん質量の増加が見られ、その後ほぼ一定となる。これは試料に吸湿性があることが原因であり、比較的低温で潮解した試料が昇温により脱水し一定の質量となるためと考えられる。非常に興味深いことに、含アンモニア湿潤空気に切り替えた後は、TG, DTA 測定結果ともに、やはり P/Si = 1.2 を閾値として大きく傾向が異なることがわかった。Figs. 2, 3 より、P/Si ≤ 1.2 の試料では、図中に破線で示す含アンモニア湿潤吸気に切り替えた直後に大きな発熱が見られた。これ

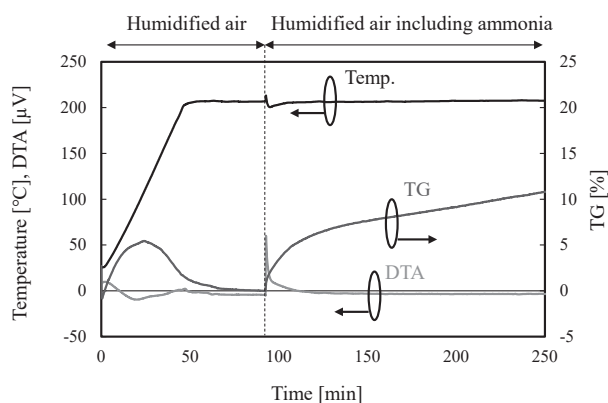


Fig. 2 Temperature, DTA and TG as a function time during adsorption of ammonia for P/Si = 0.8

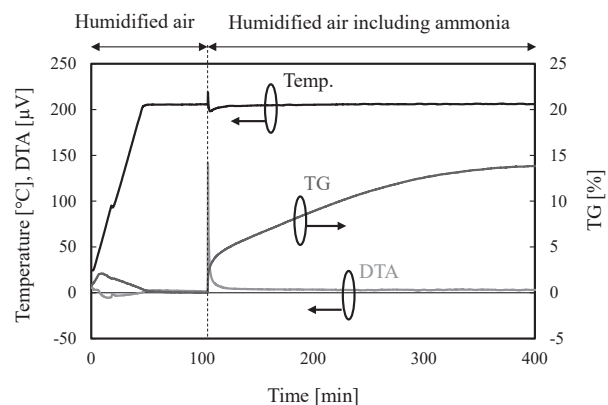


Fig. 3 Temperature, DTA and TG as a function time during adsorption of ammonia for P/Si = 1.2

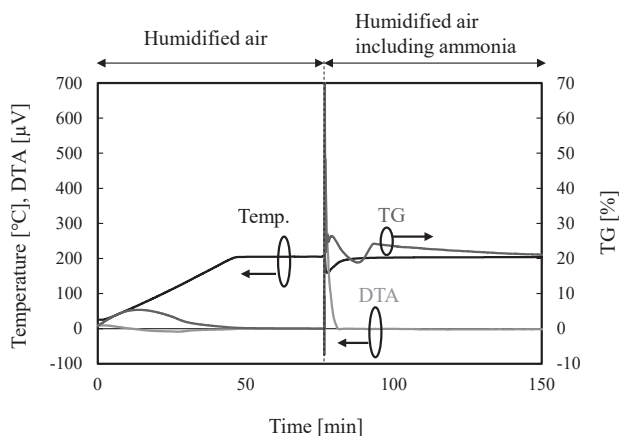


Fig. 4 Temperature, DTA and TG as a function time during adsorption of ammonia for P/Si = 1.6

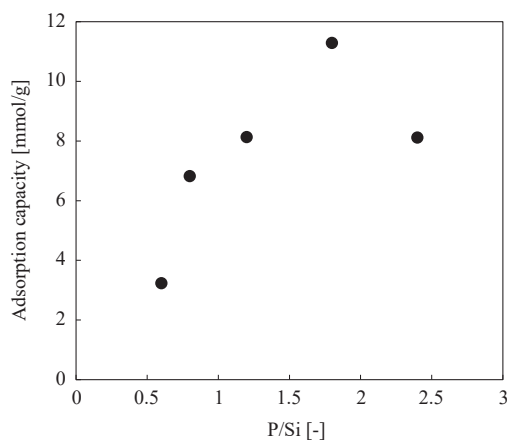


Fig. 5 Ammonia adsorption capacity as a function of P/Si ratio for preparation

はリン酸とアンモニアの反応により発生した反応熱であると考えられる。その後緩やかに質量は増加し、やがてほぼ一定となる。一方 Fig. 4 に示す通り、P/Si = 1.8 の試料では 400 μ V を超えるきわめて大きな発熱が見られ、同時に TG プロファイルがきわめて大きく（最大 100% 以上）、複雑に変化する。観察の結果、切り替えと同時に大量の水蒸気が発生していることがわかった。余剰なリン酸の縮合反応などの何らかの反応で発生した水が即座に蒸発することで複雑な TG プロファイルとして測定されたものと推測される。なお P/Si = 2.4 の系においてもまったく同様の結果が得られている。

Fig. 5 は P/Si に対して吸着容量をプロットしたグラフである。P/Si が大きくなるにつれて吸着容量は増加傾向にあることがわかった。しかしながら、P/Si > 1.2 の組成では、先述の通り反応と同時に大量の水が発生し、これはプロセス上好ましくなく実用上使用することは不可能といえる。実験の結果から P/Si = 1.2 が最適な組成比であると結論付けられる。この条件でのアンモニア吸着容量は 8.132 mmol/g であったが、これは報告例のある活性炭のアンモニア吸着容量が 3~15 mg/g (0.2~1 mmol/g) 、

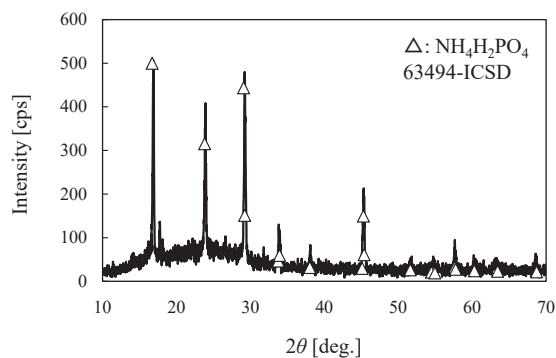
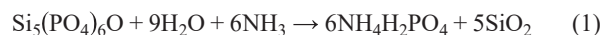


Fig. 6 XRD pattern of samples after ammonia adsorption experiment for the sample of P/Si = 1.2

ゼオライトのそれが 60 mg/g (< 5 mmol/g) [8]であることを考えると大きいといえる。ただし、これらの値は温度や圧力などの実験条件が異なるため直接の比較は難しい。

最適組成比は P/Si = 1.2 であり、これは得られた結晶 $\text{Si}_5(\text{PO}_4)_6\text{O}$ 中の P/Si と完全に一致する。つまり、化学量論的に過不足なく反応する組成比で得られた試料が最適な吸着挙動・容量を示したということが明らかとなった。吸着後の XRD 測定結果については、P/Si = 1.2 についてのみ述べる。吸着実験後の試料は白色に変化した。Fig. 6 は吸着実験後の試料の XRD パターンである。パターンは Fig. 1 中の P/Si = 1.2 の条件で得られたものから大きく変化し、リン酸 2 水素アンモニウム ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) とおおむね一致した (63494-ICSD)。 $\text{Si}_5(\text{PO}_4)_6\text{O}$ とアンモニアの反応機構は次式で表されると推定するのが妥当と考える。



このとき、 $\text{Si}_5(\text{PO}_4)_6\text{O}$ の吸着容量の理論値は 8.264 mmol/g となるが、この値は先述の実験値 8.132 mmol/g ときわめてよく一致している。本実験で合成した P/Si = 1.2 の試料は $\text{Si}_5(\text{PO}_4)_6\text{O}$ であり、98.4% の転化率で $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ となり反応吸着によりアンモニアを除去したといえる。

本研究で合成した吸着材はアンモニアをリン酸 2 水素アンモニウムとして捕捉する。リン酸 2 水素アンモニウムは水に溶解するため、リン酸を再生することが可能である。ただし、残渣となる SiO_2 は化学的な安定性が高く、TEOS や SiCl_4 を得るためには複雑な操作と多大なエネルギーを必要とするためリサイクルすることはきわめて難しい。得られたリン酸 2 水素アンモニウムや SiO_2 を有効に使う活用法が今後望まれる。

4. 結 言

気相中でアンモニアを化学吸着により除去するための吸着材を開発した。得られる試料の結晶構造ならびに吸着特性は P/Si 比により大きく変化することがわかった。P/Si < 1.2 ではアモルファス、P/Si = 1.2 ではほぼ単相の $\text{Si}_5(\text{PO}_4)_6\text{O}$ 、P/Si > 1.2 では $\text{Si}_5(\text{PO}_4)_6\text{O}$ を主相とする混晶が得られる。含水アンモニア気流による吸着実験の結果、P/Si ≤ 1.2 では反応により発熱が見られ、その後質量が

徐々に増加する。一方、 $P/Si > 1.2$ では、発熱と同時に大量の水蒸気が発生する現象が観測され、きわめて不規則な質量変化の挙動を示す。 P/Si の増加とともに吸着容量は増加する傾向にあることがわかった。ただし、 $P/Si > 1.2$ では大量の水蒸気が発生するため実際のプロセスには適用不可能であり、最適組成は $P/Si = 1.2$ であるといえ

る。これは $Si_5(PO_4)_6O$ の元素比と一致しており、過不足なく反応する組成比で合成することが重要であることがわかった。また、実験により得られた $P/Si = 1.2$ の試料のアンモニア吸着容量 8.132 mmol/g は理論的な吸着容量 8.264 mmol/g ときわめてよく一致しており、転化率は 98.4% であることがわかった。

References

- [1] S. F. Yin, B. Q. Xu, X. P. Zhou, C. T. Au, A mini-review on ammonia decomposition catalysts for on-site negation of hydrogen for fuel cell applications, *Appl. Catal. A: Gen.* 277 (2004) 1–9.
- [2] P. Xie, Y. Yao, Z. Huang, Z. Liu, J. Zhang, T. Li, G. Wang, R. Shahbazian-Yassar, L. Hu, D. Wang, Highly efficient decomposition of ammonia using high-entropy alloy catalysts, *Nature Commun.* 10 (2019) 4011.
- [3] T. Asada, T. Ohkubo, K. Kawata, K. Oikawa, Ammonia adsorption on bamboo charcoal with acid treatment, *J. Health Sci.* 52 (2006) 585–589.
- [4] N. Katada, H. Igi, J. H. Kim, M. Niwa, Determination of the acidic properties of zeolite by theoretical analysis of temperature-programmed desorption of ammonia based on adsorption equilibrium, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 5969–5977.
- [5] D. M. Poojary, R. B. Borade, A. Clearfield, Structural characterization of silicon orthophosphate, *Inorg. Chim. Acta.* 208 (1993) 23–29.
- [6] T. Sekiya, N. Mochida, A. Ohtsuka, K. Uchida, 6- Coordinated Si^{4+} in SiO_2 - $PO_{5/2}$ glasses— ^{29}Si MAS NMR Method—, *J. Ceram. Soc. Japan* 96 (1988) 571–573.
- [7] M. Elisa, B. A. Sava, A. Volceanov, R. C. C. Monteiro, E. Alves, N. Franco, F. A. Costa Oliveira, H. Fernandes, M. C. Ferro, Structural and thermal characterization of SiO_2 - P_2O_5 sol-gel powders upon annealing at high temperatures, *J. Non Cryst. Solids.* 356 (2010) 495–501.
- [8] B. Han, C. Butterly, W. Zhang, J. Z. He, D. Chen, Adsorbent materials for ammonium and ammonia removal: A review, *J. Clean. Prod.* 283 (2021) 124611.