

課題番号	1RF-1903
研究課題名	グリーン冷媒アンモニア用on-site触媒浄化装置の開発
体系的番号	JPMEERF20191R03
重点課題	主：【⑦】 気候変動への適応策に係る研究・技術開発 副：【③】 環境問題の解決に資する新たな技術シーズの発掘・活用
行政要請研究テーマ（行政ニーズ）	（1－5） 災害廃棄物のリサイクルシステムの強靱化に関する研究
研究代表機関名	国立研究開発法人産業技術総合研究所
課題代表者名	日隈 聡士
研究実施期間	令和元年度～令和3年度

冷媒による温暖化影響抑制に向けた世界に先駆ける冷媒管理手法の確立
公益社団法人 日本冷凍空調学会 2013年4月 p.20より作成

1996年

特定フロン全廃

2010年

2020年

指定フロン全廃

2030年

業界全体としての冷媒管理サイクルの確立を目指す

HFC
冷媒

冷凍・冷蔵から空調・給湯まで幅広く利用されているHFC冷媒は当面必要

HFC: フルオロカーボン(フロン)
新冷媒HFC(R32)等

自然
冷媒

NH₃
CO₂
HC等

実用化されている自然冷媒は引き続き開発を進めていく

低
GWP
冷媒

GWP: 地球温暖化係数

低GWP冷媒はまだ試験段階であり、実用化されていない

10年以上後も見据えた『自然冷媒』の導入・管理が必須
NH₃は『毒性・燃焼性』を有するため嚴重な管理(安全対策)が必要

2. 研究開発目的 3 グリーン冷媒NH₃用on-site触媒浄化装置開発の概要

内容

国際協力によってNH₃冷媒を現地(on-site)で回収・浄化できる『軽量・小型な触媒燃焼浄化装置を開発』する研究

NH₃冷凍機, 冷媒NH₃回収除害作業, 日本水処理工業 大阪より

環境負荷が少ない
(グリーン・自然)



<https://www.fa-mart.co.jp/nihon-netsugen/11.html>より

これまでのNH₃触媒燃焼研究を応用



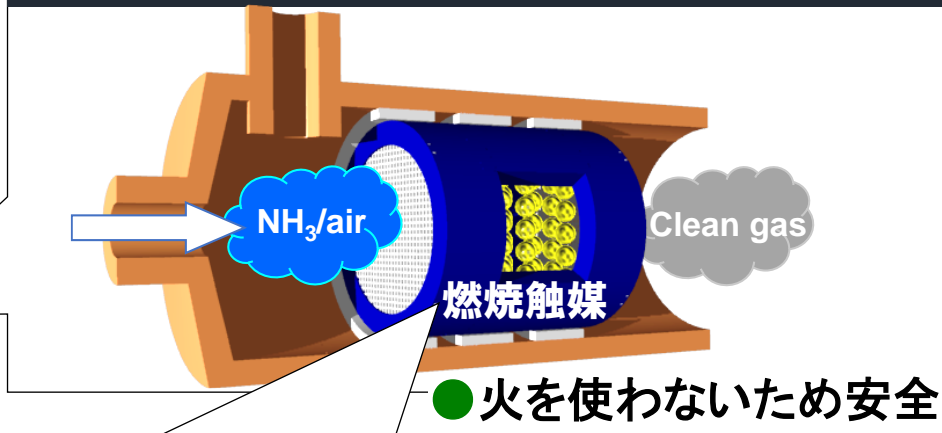
成果

経済財政運営と改革の基本方針2018

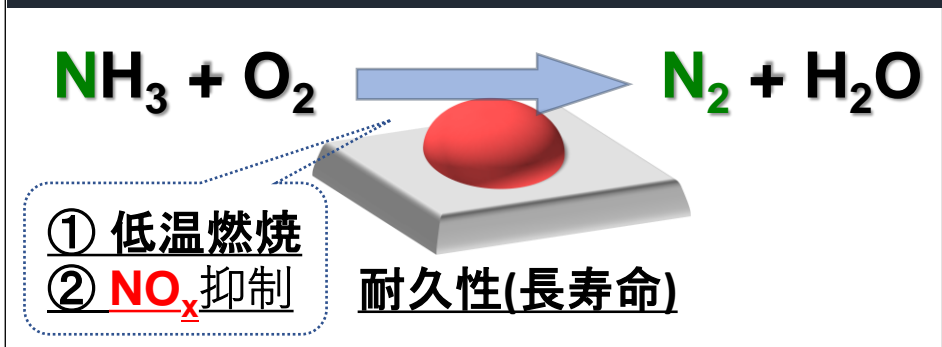
『グリーン冷媒技術の開発・導入・国際展開』に貢献



問題解決のため『触媒燃焼法』に着目



新規NH₃触媒燃焼法とその特徴



これまで多くの高性能な触媒を開発

CuO_x/Al₂O₃, CuO_x/Ag/Al₂O₃, CuO_x/Pt/Al₂O₃触媒など

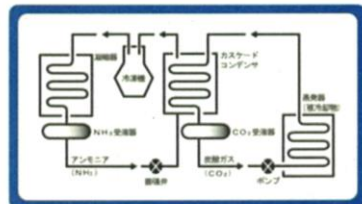
S. Hinokuma et al. *Chem. Lett.* **2016**, 45, 179; *J. Phys. Chem. C*, **2016**, 120, 24734; *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121, 4188; *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2017**, 125, 770; *Catal. Commun.* **2018**, 105, 48; *Catal. Today* **2018**, 303, 2; *J. Catal.* **2018**, 361, 267; *RSC Adv.* **2018**, 8, 41491; *Catal. Commun.* **2019**, 123, 64.

本研究ではこれまで開発してきた触媒を用いて目標を達成する

食品冷凍工場生産ラインにおける 高効率省エネ型冷凍システム 冷凍調理食品システムにおける 自然冷媒NH₃/CO₂を用いた活用した冷熱源システム



導入先：株式会社アグリフーズ 張工場
所在地：北海道夕張市沼ノ沢510-11
設備施工者：株式会社東洋製作所
設備：自然冷媒 NH₃/CO₂冷凍システム
用途：調理食品冷凍
導入費用：189,300千円
年間消費電力：536,643kWh
導入装置の冷凍能力：229.48kW



設備外観図



アンモニア冷却機 全景

《省エネルギー効果》

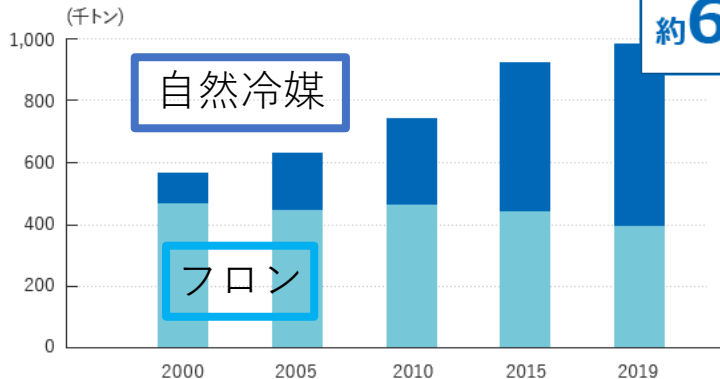
○ 省エネルギー削減量（電力換算）
年間：電力 246,343kWh
CO₂ 204.7t/年

省エネ自然冷媒冷凍等装置導入事例集(渋谷PO提供資料)より

横浜冷凍株式会社

自然冷媒導入率

約**60%**



<https://www.yokorei.co.jp/csr/environment/refrigerants/>より

三菱重工冷熱株式会社

C-LTS Series

CO₂/NH₃ 冷媒
自然冷媒冷却システム



- -45°C～+10°Cまでの幅広い庫内温度域
- 8機種ラインナップ(圧縮機定格24-125kw)
- 遠隔監視システム対応
- 環境省補助金対象

Accelerate Japan, #23. JULY / AUGUST 2019より

脱フロン・低炭素社会の早期実現のための省エネ型自然冷媒機器導入加速化事業 (一部農林水産省、経済産業省、国土交通省連携事業)

【令和2年度予算(案) 7,300百万円(7,500百万円)】
【令和元年度補正予算(案) 300百万円】

■ 事業の目的

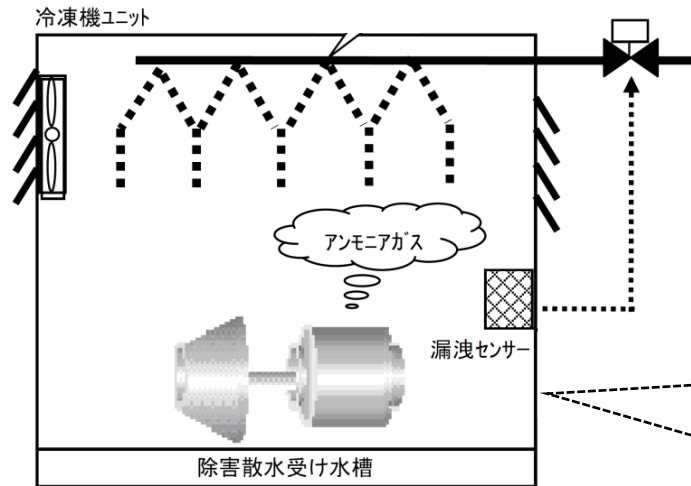
温室効果が極めて小さい自然冷媒(アンモニア、空気、二酸化炭素、水等)を使用し、かつエネルギー効率の高い機器(省エネ型自然冷媒機器)の普及促進を図る。

■ 予算案 2020年度予算: 73億円

※2～4次公募はコンビニエンスストアに限定される。

<https://zero-energy.jp/hojyokin-ichiran-2020/2020-cfc-removal/>より

NH₃冷媒・冷凍設備の導入が推進されている



株式会社前川製作所、アンモニア
ヒートポンプの動向と京エコロジーセ
ンターの運用事例より

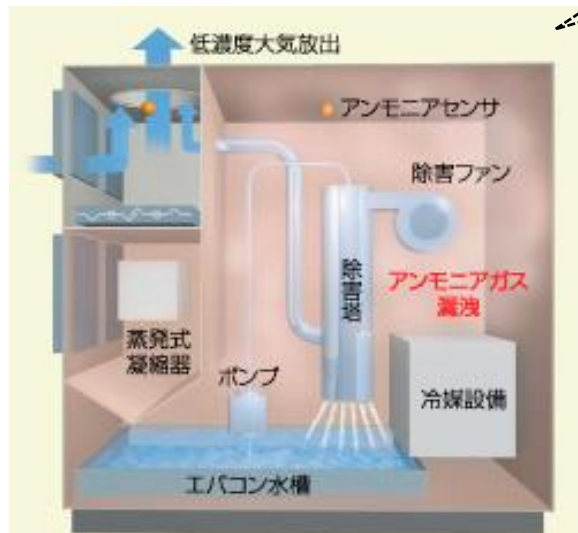
密閉冷凍機によりNH₃漏洩防止



漏洩検知後はスクラバ式で水溶化



NH₃水を中和(浄化)して回収



https://www.eccj.or.jp/vanguard/commentde15/commende15_09.htmlより

上記対策がとられているが、
NH₃冷媒に関する事故 『2020年 約30件』
令和2年に発生した高圧ガス事故一覧表より

『災害』や『老朽化』により
上記対策が機能しなくなった場合、
現地(on-site)での対応(浄化)が必要である。

しかし、NH₃冷媒をon-siteで回収・浄化できる装置はない。

開発するNH₃浄化装置

- ポータブル型
- AC 100V電源

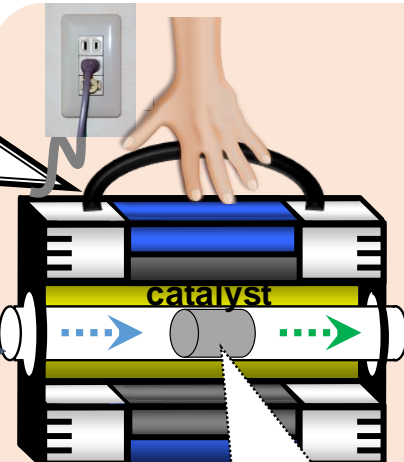
接続・回収



NH₃冷媒使用
冷蔵・冷凍機器
が存在する場所
(on-site)

- 配管仕様調査
- 企業動向確認
- 需要・制度調査

協力先
(民間企業
・海外研究機関)



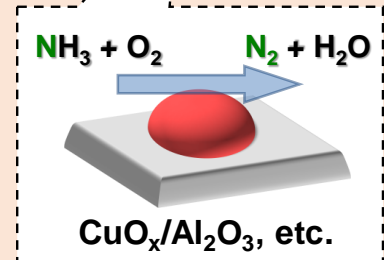
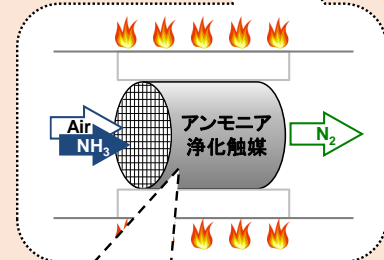
実施機関(AIST)



① 軽量・小型
(コンパクト)
浄化装置試作

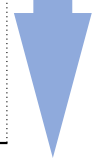
② 高性能・
耐久性触媒
調製・反応試験

③ 冷媒浄化実証
低N₂O/NO排出



【①年度目】	
研究内容・手法	数値目標
浄化装置試作	配管仕様調査
➢ 材料・部品選定	総重量 ≤ 5 kg
➢ 図面設計	サイズ ≤ 30 L
➢ 試作器構築	NH ₃ 漏洩 ≤ 1 ppm
【②年度目】	
研究内容・手法	数値目標
触媒調製・評価	企業動向確認
➢ 粉末触媒調製	条件最適化
➢ ハニカム構造化	再現性検討
➢ 浄化特性評価	耐久性 ≥ 100 h
【③年度目】	
研究内容・手法	数値目標
NH ₃ 浄化実証試験	需要・制度調査
➢ 各種ガス定量	NH ₃ 転化
➢ 改善事項明確化	≤ 300°C
➢ 反応特性統合	NH ₃ /N ₂ O/NO 排出 ≤ 10 ppm

年次計画と到達目標



(1) 小型な高濃度NH₃触媒燃焼浄化装置を開発する

- (1) . 1 高性能・耐久性ハニカム触媒の調製と浄化試験 (②・③)
- (1) . 2 軽量・小型(コンパクト)な触媒燃焼浄化装置の試作の検討 (①)



コーディライトハニカム: 600 cpsi (1 cell: 0.96 mm × 0.96 mm)
カットサイズ: 3 cell × 4 cell × 15 mm and/or φ1 inch × 15 mm

湿式含浸法調製
粒状 (granule) 触媒

担体ゾル
超純水

$\text{CuO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$,
 $\text{CuO}_x/\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$,
 $\text{CuO}_x/\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$

5wt% Cu,
10wt% Ag,
2wt% Pt

湿式粉碎
スラリー

コート重量: 0.05 g



600 °C × 3 h,
air

浸漬・乾燥

washcoat
honeycomb
調製後

900 °C
× 100 h, air

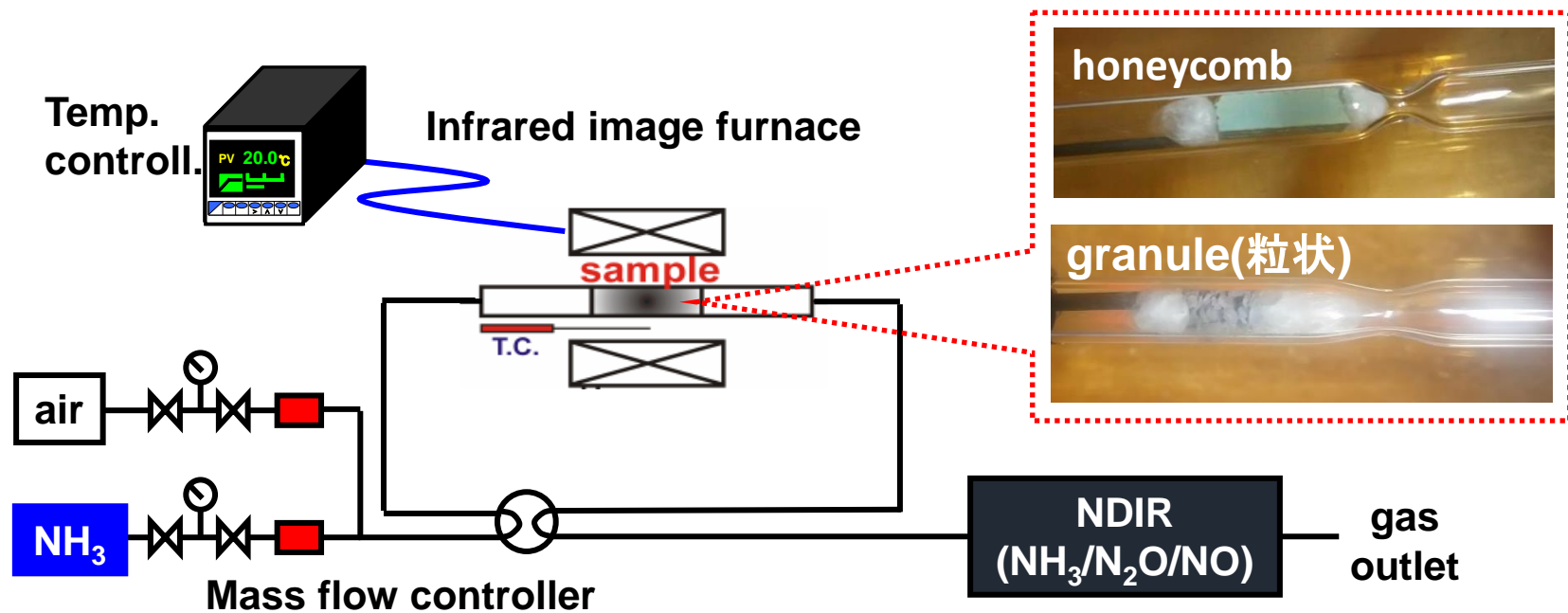
熱処理後



$\text{CuO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$
(900 °C),
 $\text{CuO}_x/\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$
(900 °C)



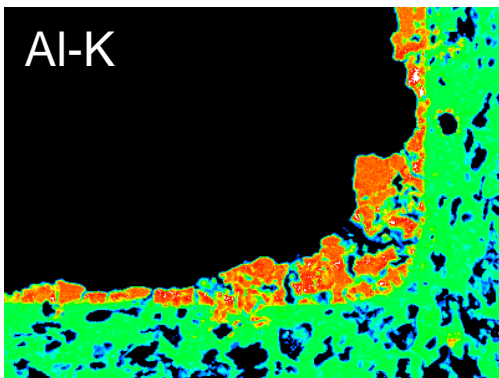
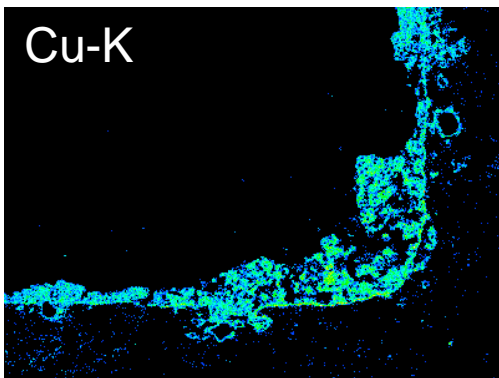
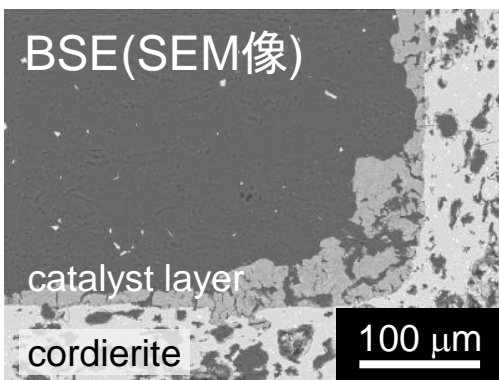
石英反応管



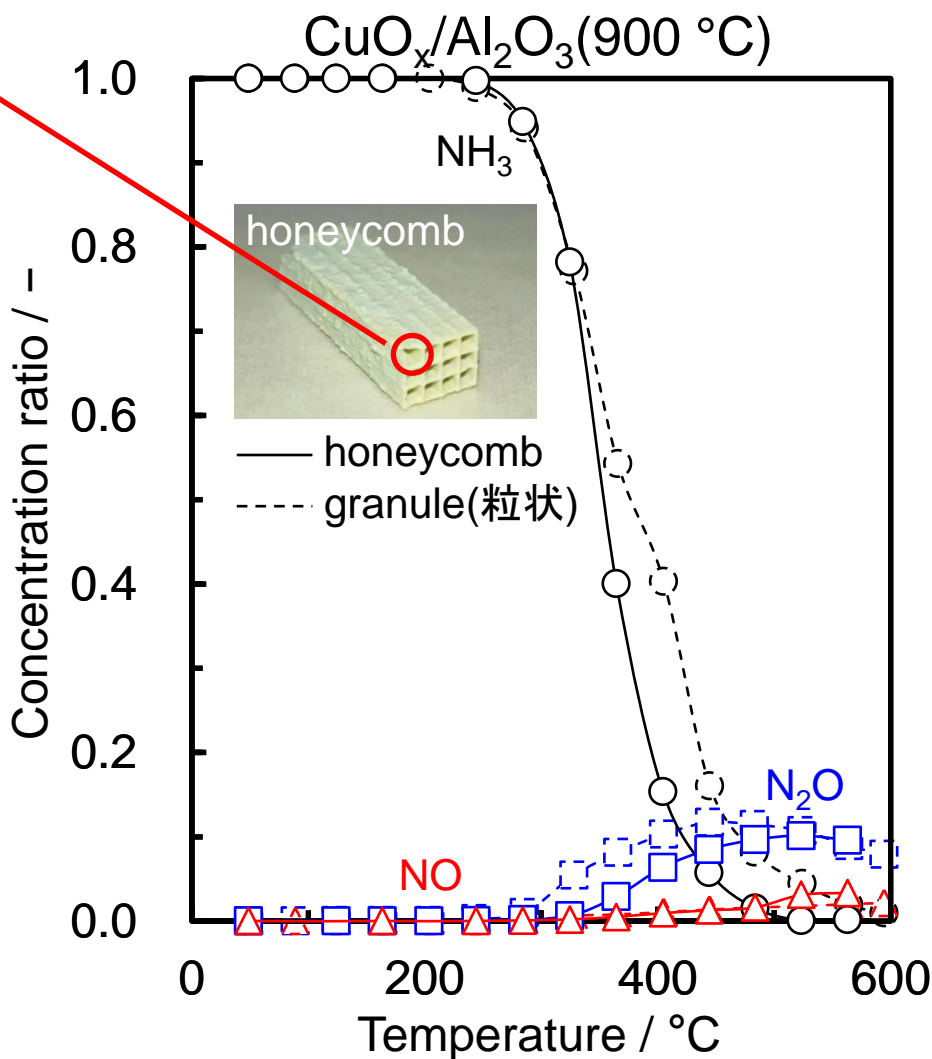
反応条件

ガス組成:	8% NH ₃ , 92% air(18.6 % O ₂) 30% NH ₃ , 70% air(14% O ₂)など
ガス流量:	100 cm ³ ·min ⁻¹ (W/F=5.0 × 10 ⁻⁴ g·min·cm ⁻³)
触媒重量:	0.05 g
反応温度:	RT~600 °C (昇温速度: 10 °C·min ⁻¹)
ガス分析:	NDIR NH ₃ /N ₂ O/NO (VA-3011, Horiba)

CuO_x/Al₂O₃
(900 °C)
honeycomb



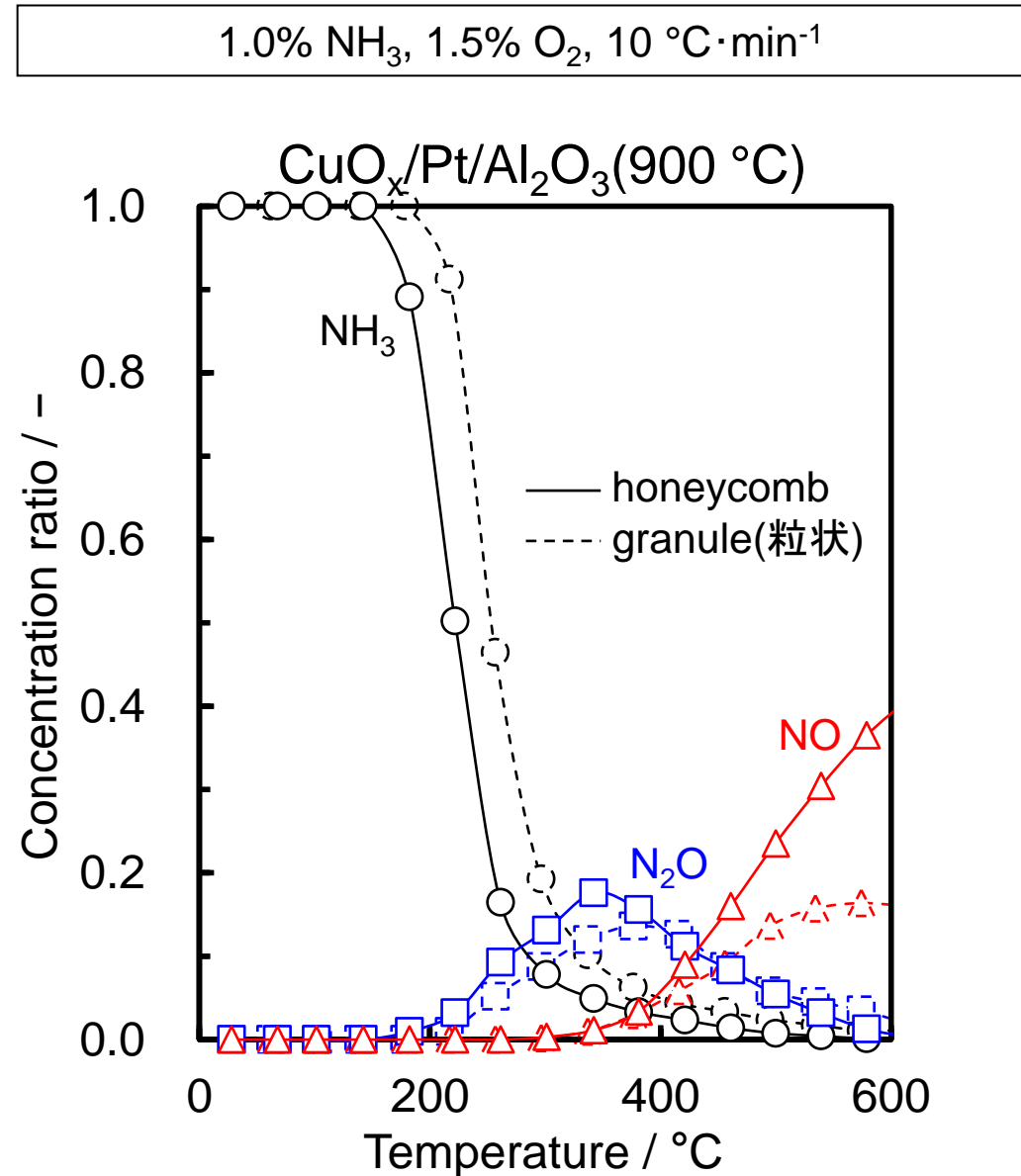
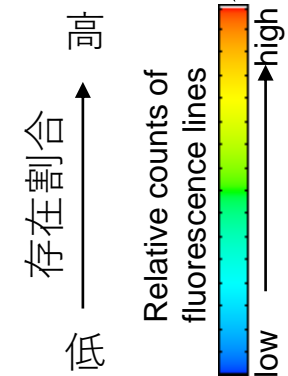
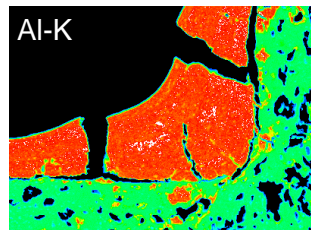
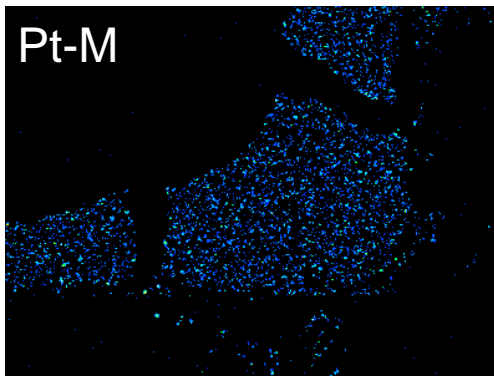
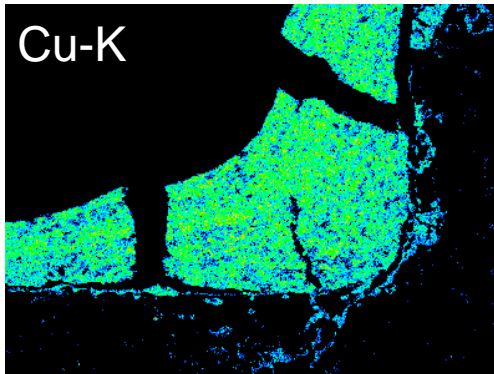
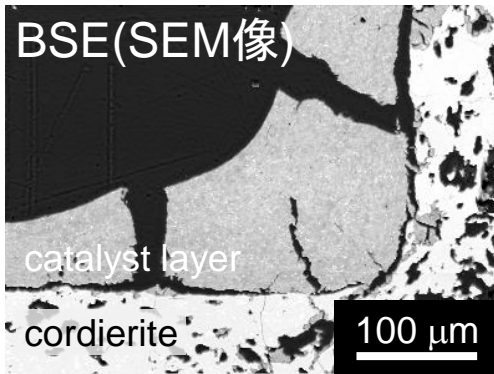
8.0% NH₃, 92% air(18.6% O₂), 10 °C·min⁻¹



honeycombはgranuleと類似する反応特性が認められ、形状に依存しないことが分かった。

CuO_x/
Pt/Al₂O₃
(900 °C)

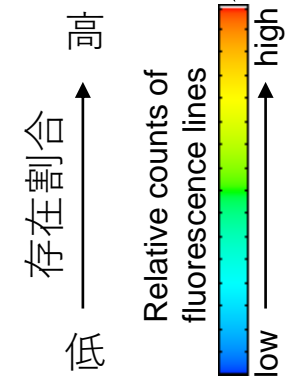
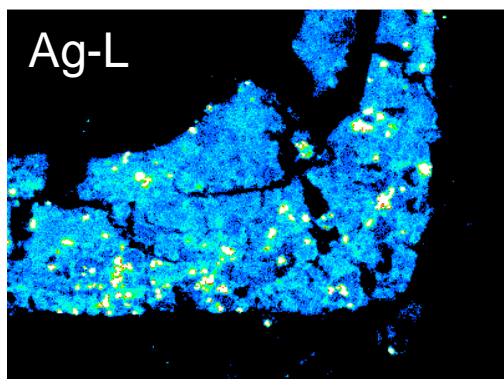
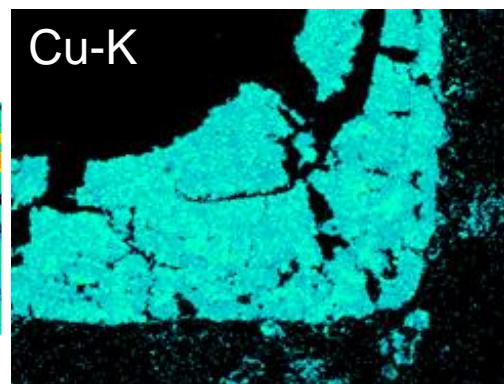
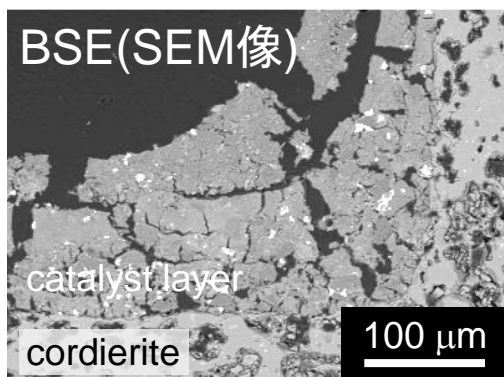
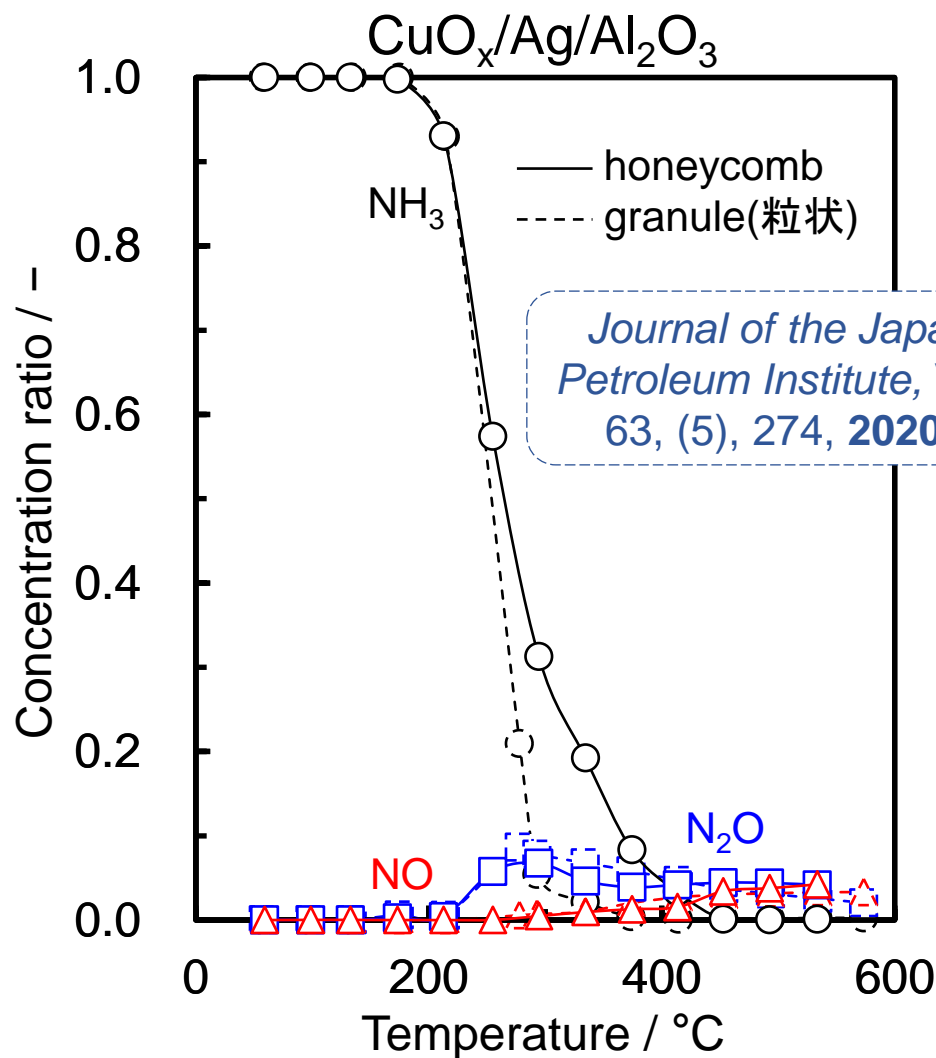
honeycomb



CuO_x/Pt/Al₂O₃は高活性であるがN₂O/NOを生成した。

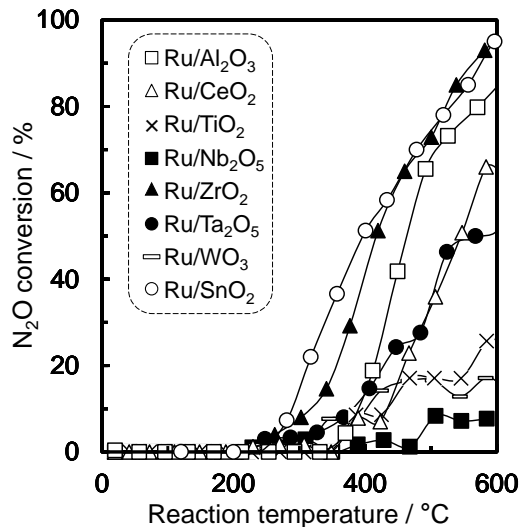
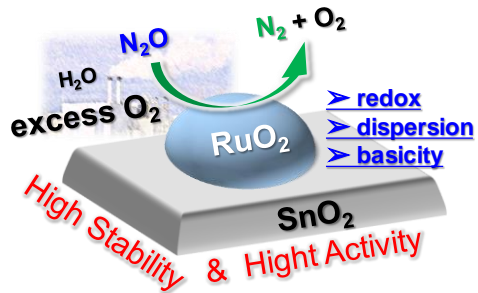
CuO_x/
Ag/Al₂O₃

honeycomb

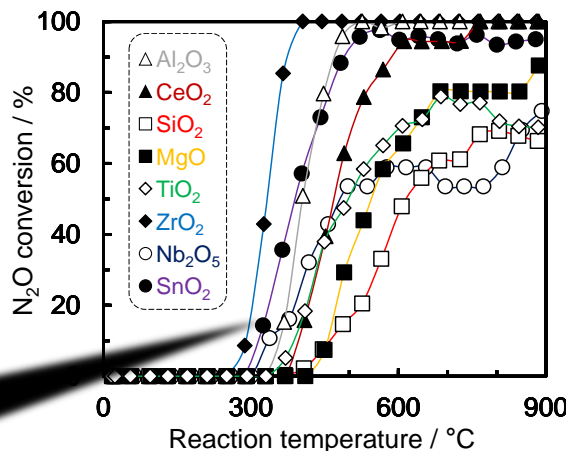
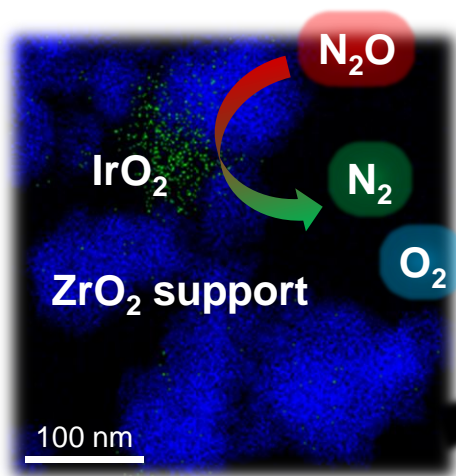
8.0% NH₃, 92% air(18.6% O₂), 10 °C·min⁻¹

CuO_x/Ag/Al₂O₃はNH₃燃焼完結後もN₂O/NOの生成を抑制したが10ppm以下ではなかった。

一段階のNH₃燃焼(NH₃ + Air)反応で目標達成が難しい場合は、『副生したN₂O/NOを後流側でN₂へ浄化する触媒を置く』多段反応装置への改良を検討する。



Scientific Reports,
10:21605, 2020.

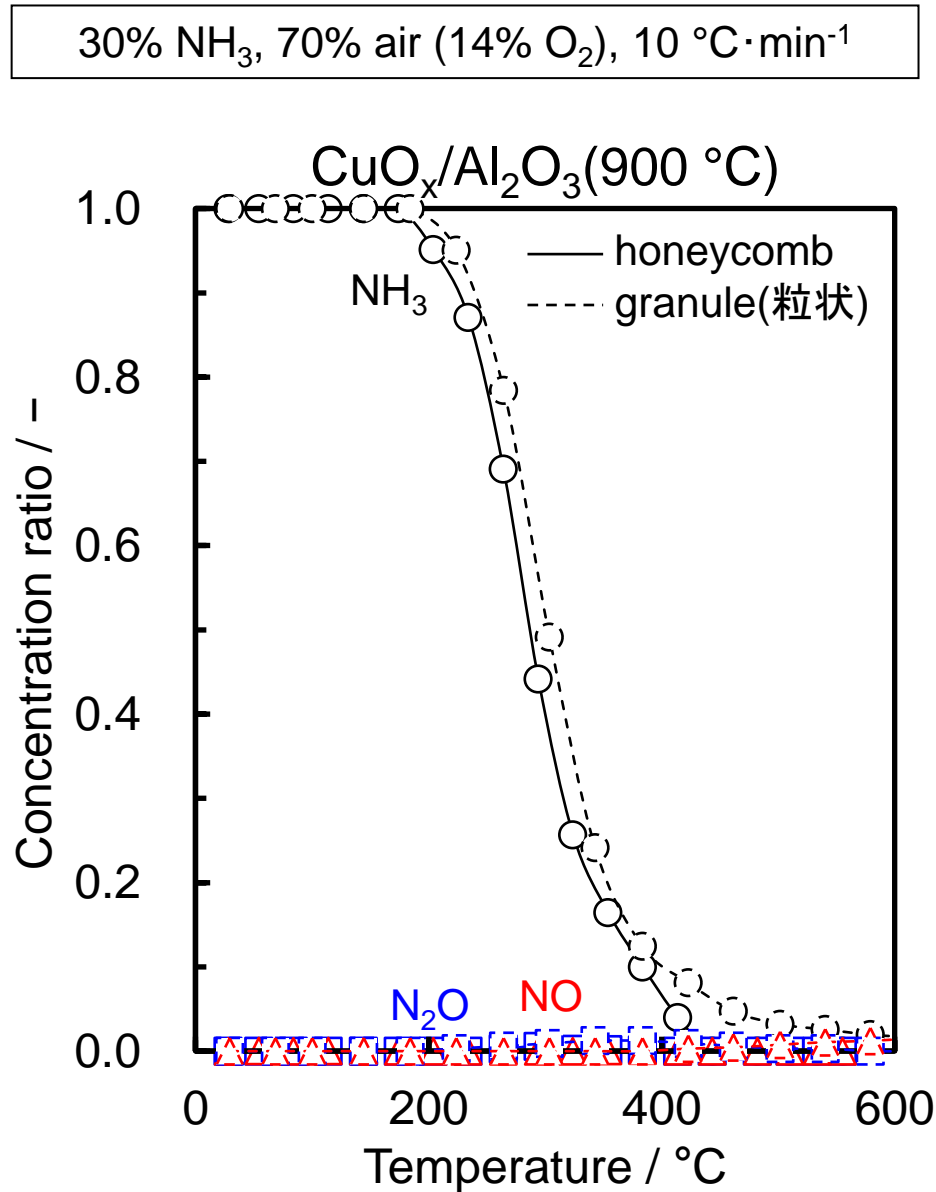
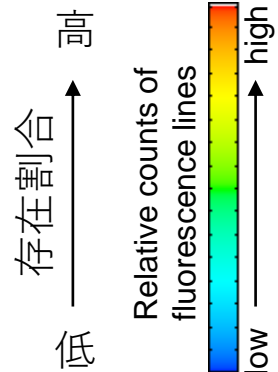
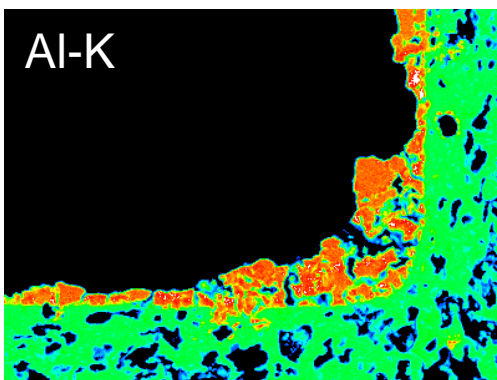
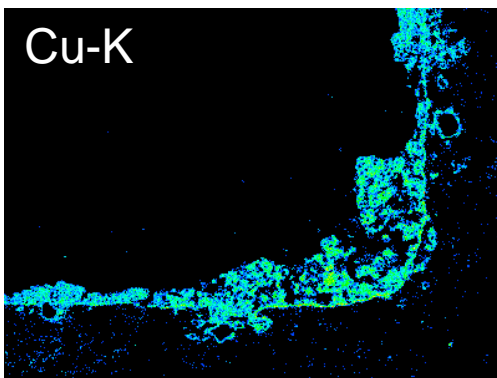
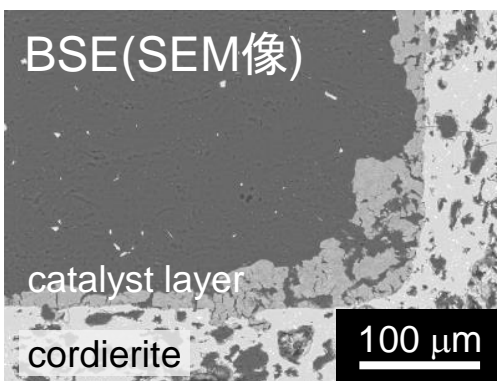


Catalysis Communications,
Vol. 149, 106208, 2021.

多段反応装置になるが副生N₂Oを後流側でこれらのN₂O触媒分解によって浄化できると期待される。

CuO_x/Al₂O₃
(900 °C)

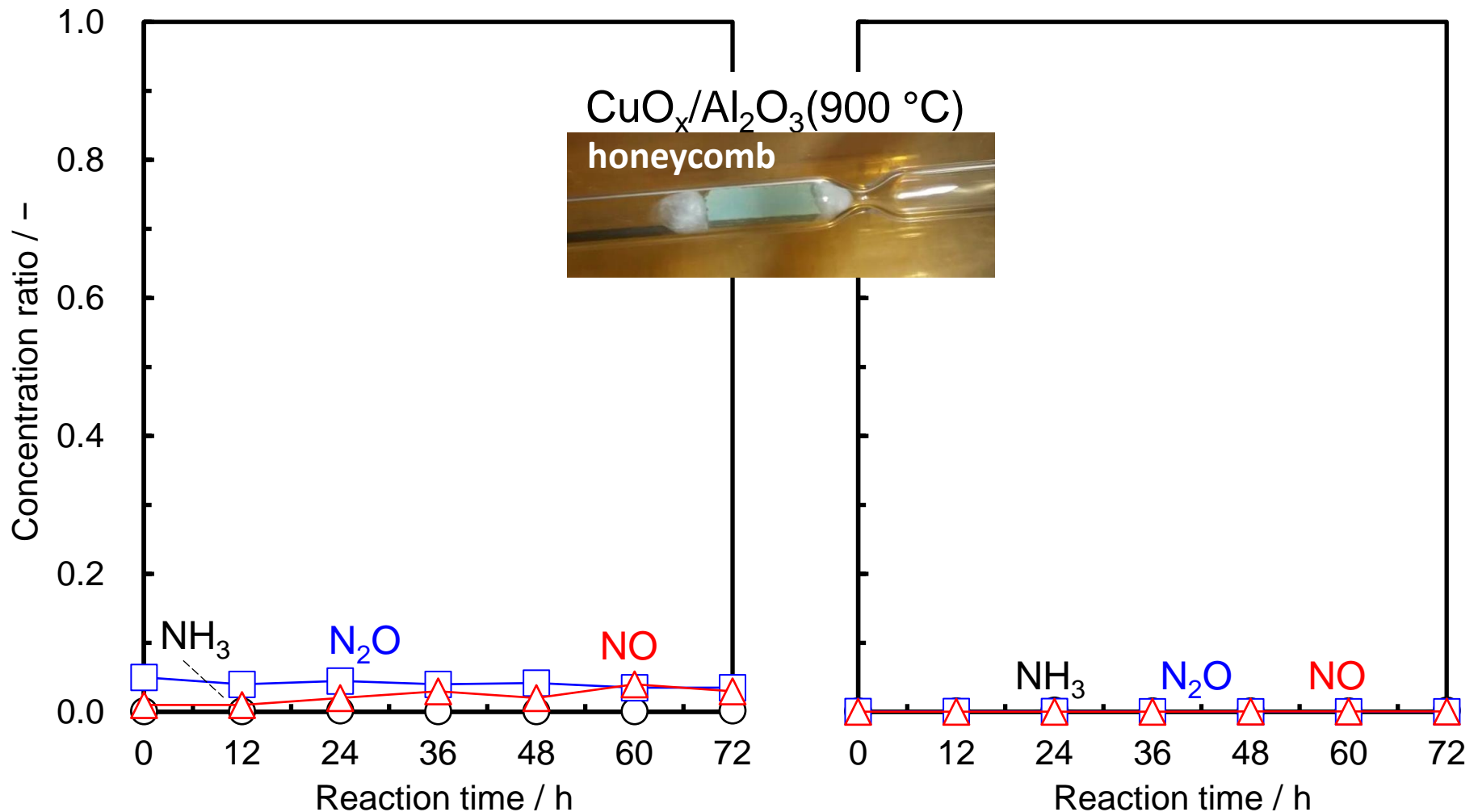
honeycomb



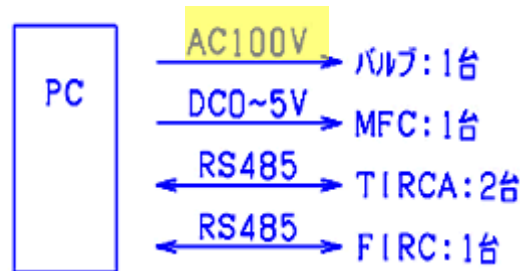
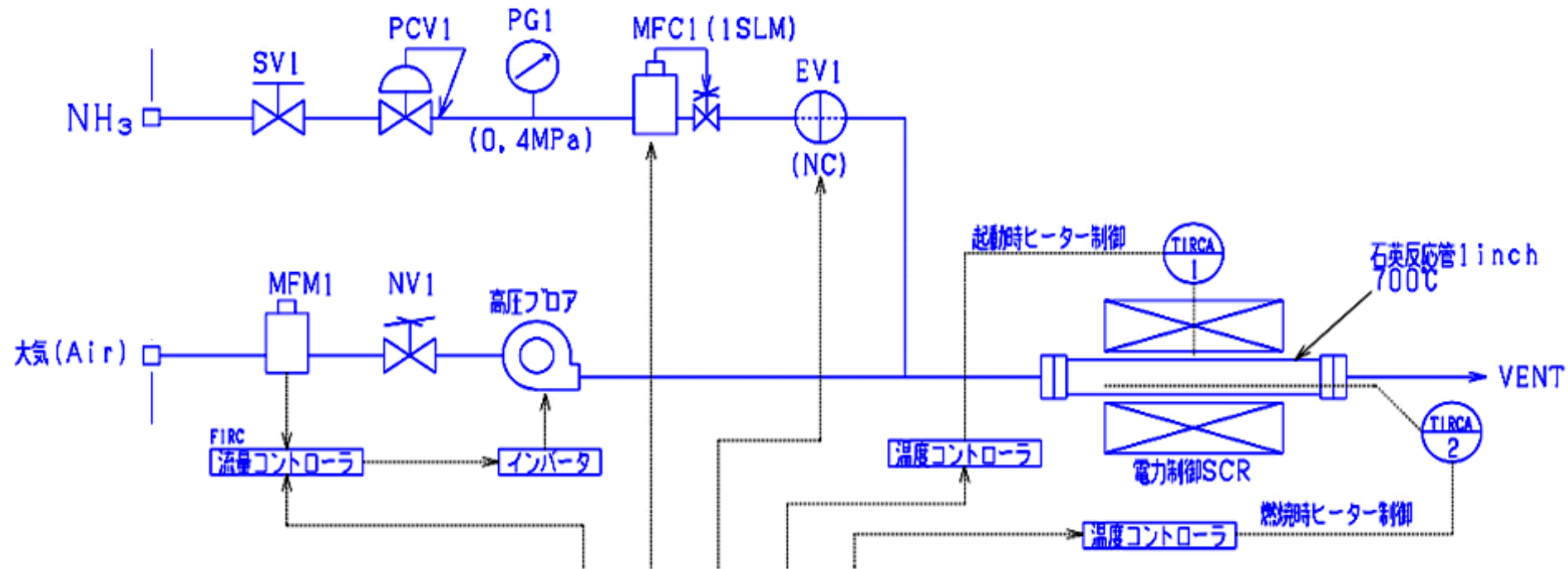
安全なO₂濃度での反応によってN₂O/NOの生成はほぼ認められず、『最大8 ppm』であった。

8.0% NH₃, 92% air(18.6% O₂), 600 °C.

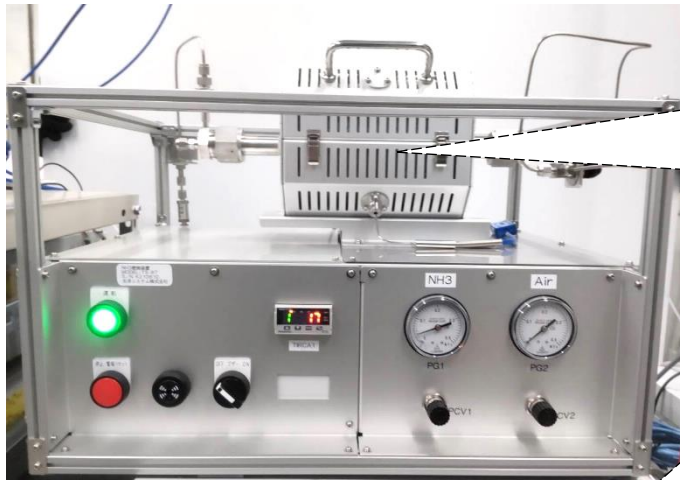
30% NH₃, 70% air (14% O₂), 600 °C.



安全なO₂濃度での反応で反応時間72 hのN₂O/NOの10ppm以下を確認した。

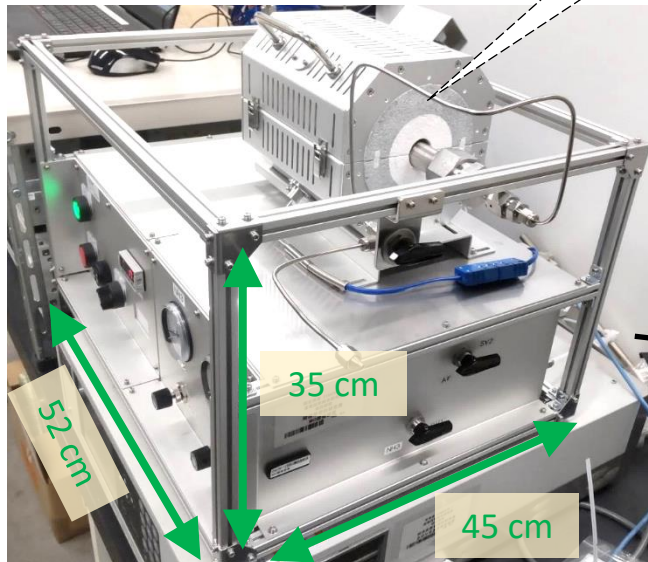


自動シーケンスプログラム
温度、流量各種データ収録
データトレンドソフト



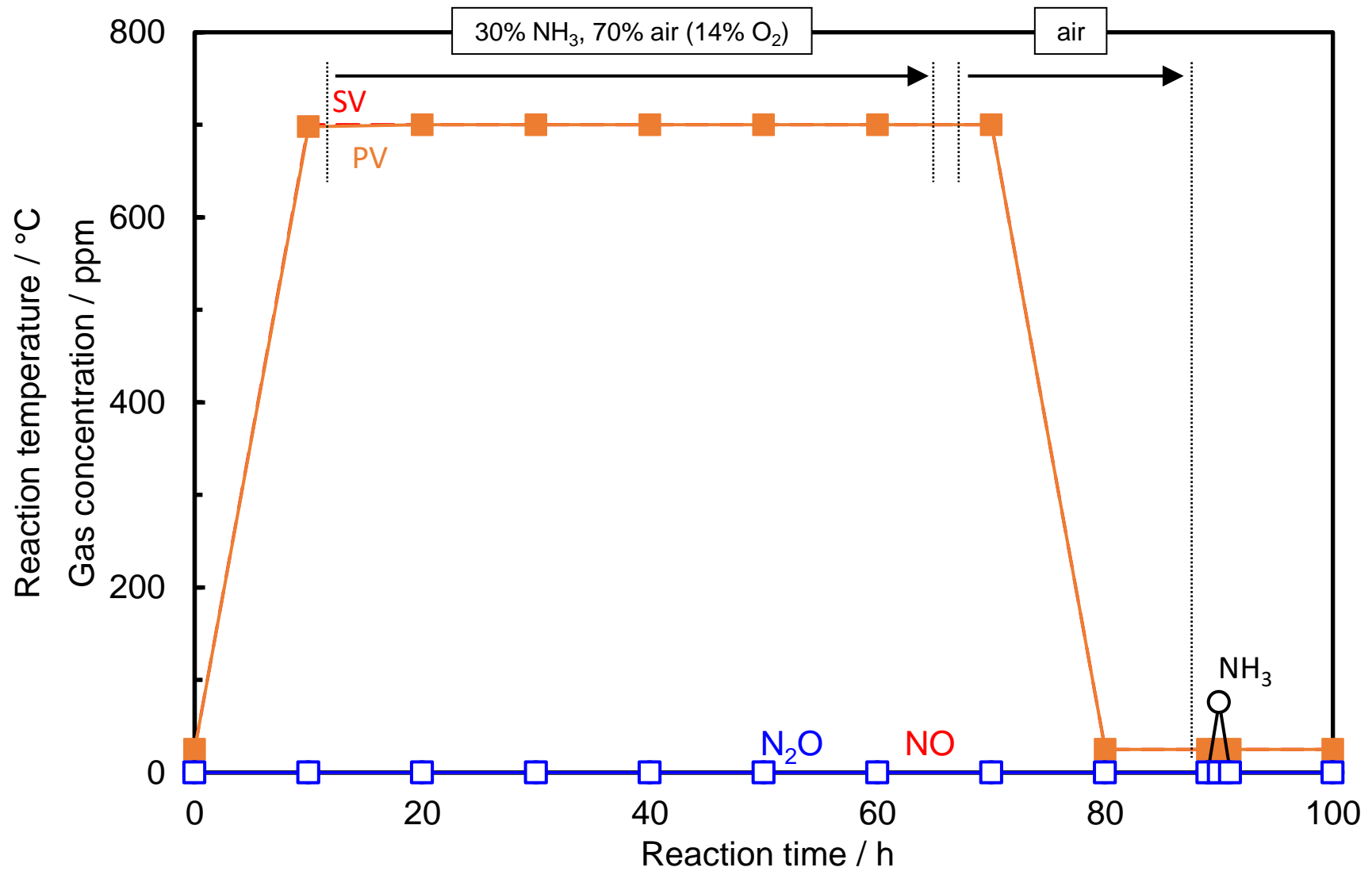
$\text{CuO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$

Φ15 * 50 mm



PC制御可能
(時間・温度・バルブ・マスフロー)

ネットワークに接続すれば遠隔操作で NH_3 を浄化可能になる。



CuO_x/Al₂O₃の触媒特性の再現性を含めた実用を想定した長時間反応試験を検証した。



単位時間当たりのNH₃処理量:

$$700 \text{ (L h}^{-1}\text{)} \times 0.3 \text{ (30\% NH}_3\text{)} / 22.4 \text{ (L mol}^{-1}\text{)} 17.03 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}$$
$$= \underline{160 \text{ (g h}^{-1}\text{)}}$$

ドメティック株式会社 (本社: スウェーデン)
RM76XXシリーズ



NH₃充填量: 245 g

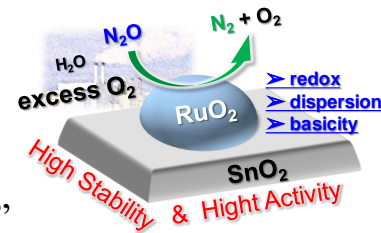
**NH₃冷媒冷蔵庫などの場合、
2時間(h)かからずon-siteで
NH₃浄化処理が可能
であると示唆される。**

横浜冷凍株式会社(ヨコレイ, yokorei)
冷凍倉庫の自動化推進、つくば市に新センター完成
2020年02月27日 物流施設
<https://www.lnews.jp/2020/02/m0227403.html>



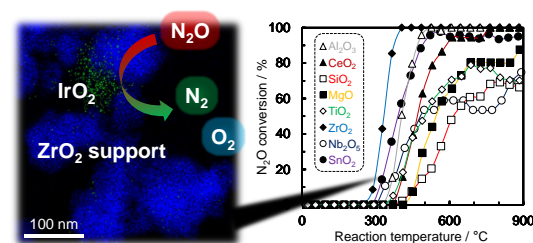
見学ならびに技術者数名と意見交換会を実施、
NH₃冷媒の国際導入状況について議論した。

「見込まれる環境政策への貢献」：
経済財政運営と改革の基本方針2018『グリーン冷媒技術の開発・導入・国際展開』



< 査読付き論文 >

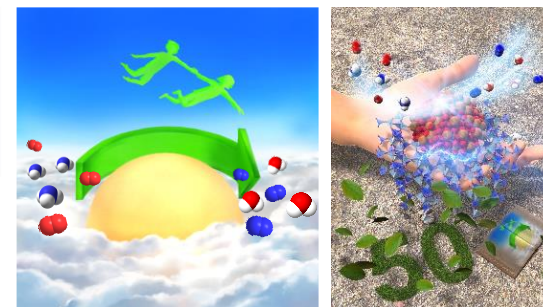
1. Satoshi Hinokuma*, Takeshi Iwasa, Kento Araki, Yusuke Kawabata, Shun Matsuki, Tetsuya Sato, Yoshihiro Kon, Tetsuya Taketsugu, Kazuhiko Sato, Masato Machida
“Ammonia Combustion Properties of Copper Oxides-based Honeycomb and Granular Catalysts”
Journal of the Japan Petroleum Institute, Vol. 63, (5), pp. 274–281, **2020**, (IF: 0.8).
2. Satoshi Hinokuma*, Takeshi Iwasa, Yoshihiro Kon, Tetsuya Taketsugu, Kazuhiko Sato,
“N₂O Decomposition Properties of Ru Catalysts Supported on Various Oxide Materials and SnO₂”
Scientific Reports, 10:21605, **2020**, (IF: 4.4).
3. Satoshi Hinokuma*, Takeshi Iwasa, Yoshihiro Kon, Tetsuya Taketsugu, Kazuhiko Sato,
“Effects of support materials and Ir loading on catalytic N₂O decomposition properties”
Catalysis Communications, 149, 106208, **2021**, (IF: 3.6).
4. Satoshi Hinokuma*, Kazuhiko Sato
“Ammonia Combustion Catalysts”
Chemistry Letters, **Vol. 50 Commemorative Highlight Review**, Vol. 50, No. 4, pp. 752–759, **2021**, (IF: 1.3).



Vol. 50 Commemorative Highlight Review
Ammonia Combustion Catalysts
Satoshi Hinokuma* and Kazuhiko Sato
Interdisciplinary Research Center for Catalytic Chemistry,
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),
Central 5-2, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, Japan
E-mail: hinokuma-s@aist.go.jp



Satoshi Hinokuma received his Ph. D. degree from Kumamoto University under the supervision of Professor Masato Machida. From 2012 to 2013, he worked as a research fellow (JSPS, PD) at Photon Factory (PF), High Energy Accelerator Research Organization (KEK). In 2013, he became an Assistant Professor at Kyoto University and Kumamoto University under the supervision of Professor Masato Machida. Since 2019, he has been a senior research scientist at Interdisciplinary Research Center for Catalytic Chemistry, Advanced Industrial Science and Technology (AIST). His research interests include catalyst chemistry and *operando* characterization.



< その他誌上発表 (査読なし) >
2件

< 特許 >

1. 日隈 聡士

一酸化二窒素分解触媒

特願2020-212506 (2020年12月22日)

6. 研究成果の発表状況
22

<口頭発表（学会等）,招待講演>

1. 佐藤一彦, 日隈聡士（依頼講演）, 固体触媒を用いるアンモニアの選択的酸化反応
独立行政法人日本学術振興会 創造機能化学第116委員会「第1・第2・第3合同分科会」（6月期）, 東京,
2019年6月.
2. 日隈聡士, ゼロエミッションを志向したアンモニア燃焼触媒の開発
第2回日本表面真空学会若手部会研究会, 茨城県, 2019年10月31日.
3. 日隈聡士, 日隈聡士のこれまでの科学(アカデミックキャリア)
早稲田大学アーリーバードプログラム, オンライン, 2020年12月7日.
4. 日隈聡士, 雰囲気制御型XAFS法による固体材料の構造変化の解明
第9回SPring-8グリーンサステイナブルケミストリー研究会, オンライン, 2020年12月18日.

<「国民との科学・技術対話」の実施>

1. 産総研・経済産業省・NEDO技術交流会「 NH_3 と N_2O の選択的触媒変換技術とその応用」(2021年1月14日、参加者約40名)にて登壇し成果を紹介
2. TSUKUBA CONNÉCT 産総研Night～技術を社会へ！研究機関発ディープテックの挑戦～「研究者×職員によるイノベーターズトーク - 変革する力、巻き込む力」(2021年1月22日、参加者約150名)にて登壇し成果を紹介

<関連する研究成果>

1. N_2O 分解触媒に関して2021年度に民間企業とMTA・NDA終結後、2022年度から共同研究を進める予定となった。