事後評価ヒアリングに係る発表資料

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

冷媒の使用状況と今後の展望

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 → 2010年 → 2020年 → 2030年

特定フロン全廃

指定フロン全廃

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

NH_3
CO_2
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

低GWP冷媒はまだ試験段階であり、実用化されていない

GWP: 地球温暖化係数

10年以上後も見据えた『自然冷媒』の導入･管理が必須
NH_3は『毒性･燃焼性』を有するため厳重な管理(安全対策)が必要

グリーン冷媒NH_3用on-site触媒浄化装置開発の概要

内容

国際協力によってNH_3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

NH_3冷凍機，冷媒NH_3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)

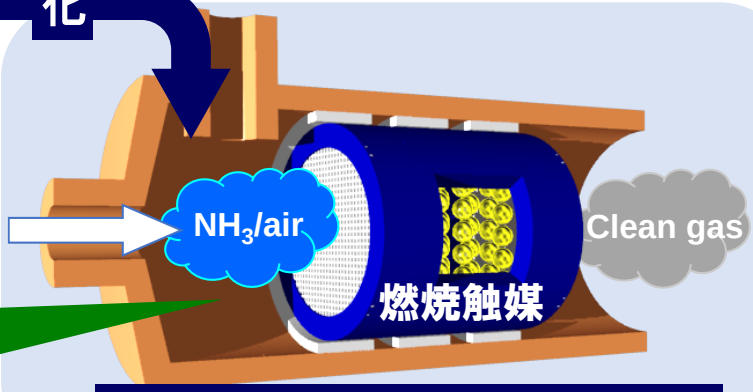
NH_3冷媒
･冷凍設備

NH_3回収･浄化

事前登録 → 詳細手続き → 回収 → 運搬 → 工場浄化

有害なNH_3冷媒の回収･浄化は長時間･高コスト

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



これまでの
NH_3触媒燃焼
研究を応用

NH_3冷媒をon-siteで
回収･浄化できる装置

解決

工場は全国数ヵ所で
『遠方･離島』への対応、
『災害･老朽化』への対策
を考えると、

**NH_3冷媒設備導入
推進の問題になる**

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

石油代替燃料としてのNH$_3$の触媒燃焼研究

H_2 → 液化 → NH_3 → エネルギーキャリア → 輸送

先進国（消費地）

貯蔵

H_2燃料 ← 分解 ← NH_3燃料 + air

燃焼利用

自動車 (TOYOTA)

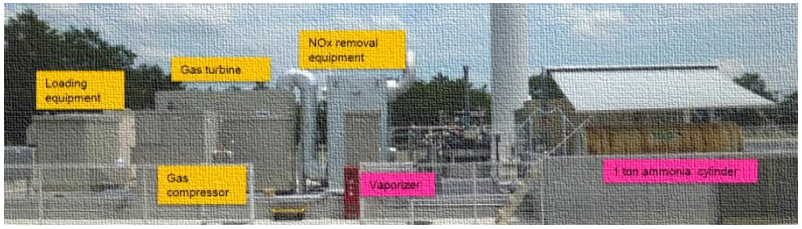
工業炉（太陽日酸）

問題点:

① 難燃性

② NO_x生成

マイクロガスタービン火力発電(産総研)

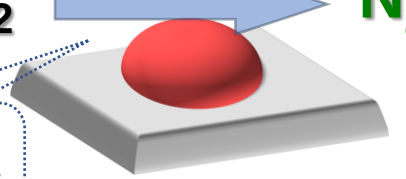


問題解決のため『触媒燃焼法』に着目

●火を使わないため安全

新規NH$_3$触媒燃焼法とその特徴

$NH_3 + O_2 \rightarrow N_2 + H_2O$



① 低温燃焼

② NO_x抑制

耐久性(長寿命)

これまで多くの高性能な触媒を開発

CuO_x/Al_2O_3, $CuO_x/Ag/Al_2O_3$, $CuO_x/Pt/Al_2O_3$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

NH_3冷媒導入の企業・政策動向

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NH_3/CO_2を用い活用した冷熱源システム

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

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

三菱重工冷熱株式会社

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）

環境省

【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

NH_3冷媒・冷凍設備の導入が推進されている

NH_3冷媒設備の安全対策(漏洩防止･浄化対策)

密閉冷凍機によりNH_3漏洩防止

↓

漏洩検知後はスクラバ式で水溶化

↓

NH_3水を中和(浄化)して回収

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

上記対策がとられているが、
NH_3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。

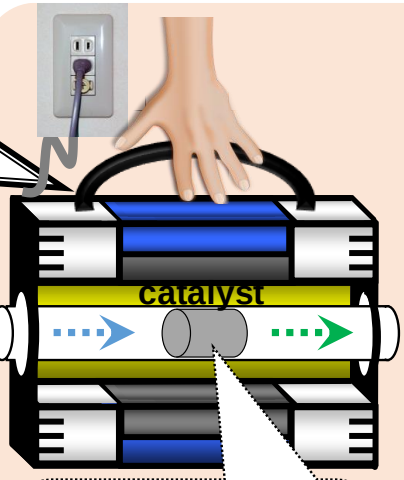
https://www.eccj.or.jp/vanguard/commende15/commende15_09.htmlより

しかし、NH_3冷媒をon-siteで回収･浄化できる装置はない。

本研究の年次計画の概要と最終目標

開発するNH$_3$浄化装置

- ポータブル型
- AC 100V電源

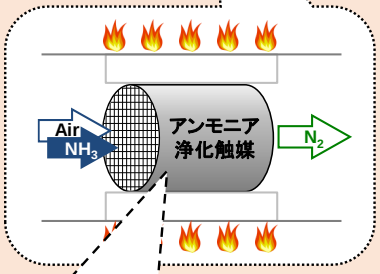


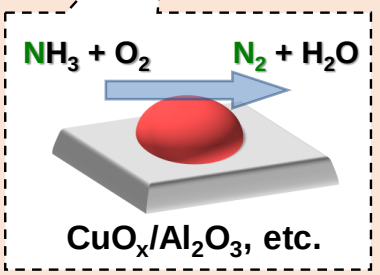
接続・回収　Air　NH$_3$

NH$_3$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)

産総研

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N$_2$O/NO排出

【①年度目】	
研究内容・手法	数値目標
浄化装置試作	
➢ 材料・部品選定	配管仕様調査
➢ 図面設計	総重量 ≦ 5 kg
➢ 試作器構築	サイズ ≦ 30 L
	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	
➢ 粉末触媒調製	企業動向確認
➢ ハニカム構造化	条件最適化
➢ 浄化特性評価	再現性検討
	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	
➢ 各種ガス定量	需要・制度調査
➢ 改善事項明確化	NH$_3$転化 ≦ 300°C
➢ 反応特性統合	NH$_3$/N$_2$O/NO 排出 ≦ 10 ppm

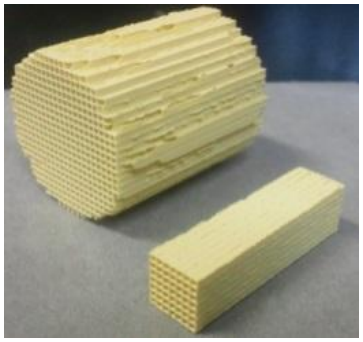
年次計画と到達目標

(1) 小型な高濃度NH$_3$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）

Honeycomb触媒の調製



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

CuO_x/Al_2O_3,
$CuO_x/Ag/Al_2O_3$,
$CuO_x/Pt/Al_2O_3$

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

担体ゾル
超純水

湿式粉砕

スラリー

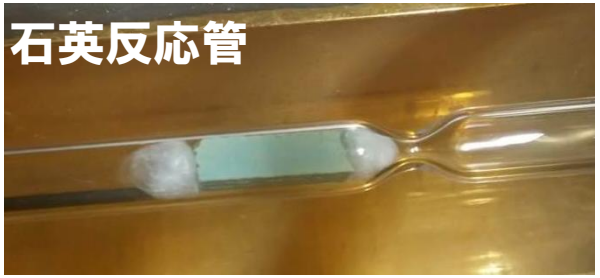
コート重量: 0.05 g

浸漬・乾燥

600 ℃×3 h, air

washcoat honeycomb
調製後

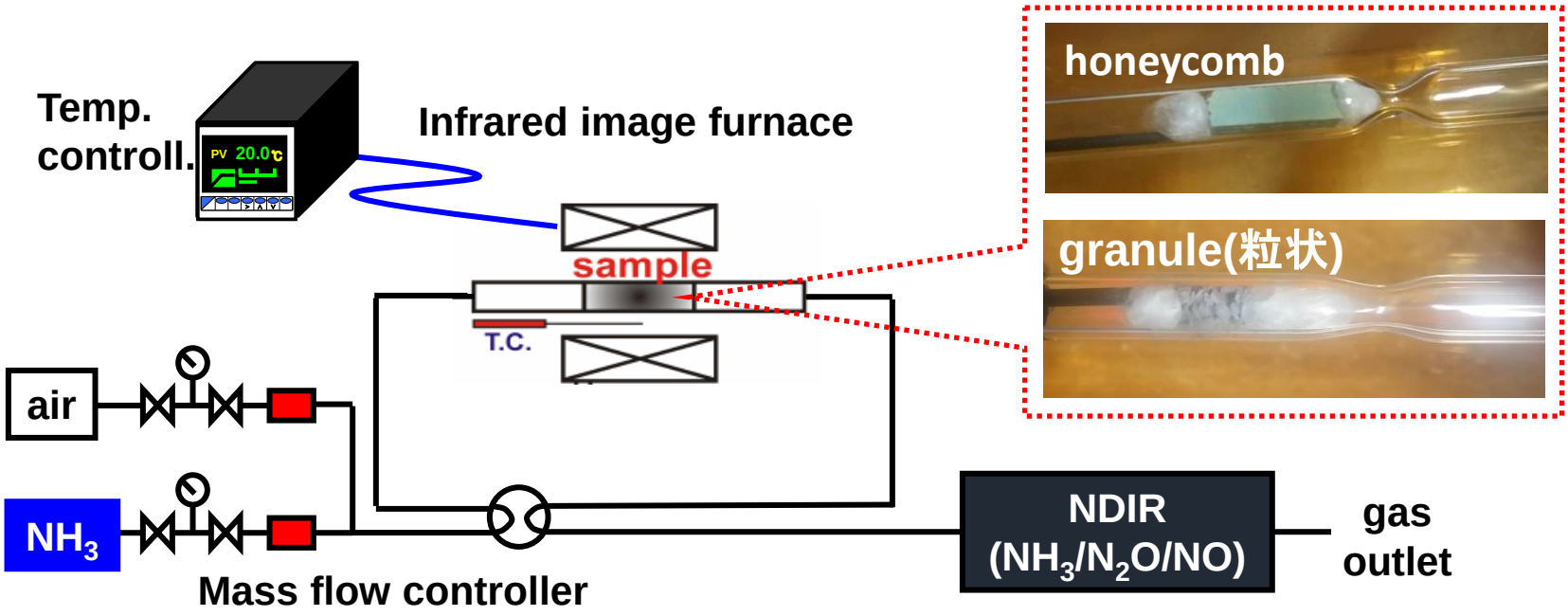
900 ℃
×100 h, air



熱処理後

CuO_x/Al_2O_3 (900 °C),
$CuO_x/Pt/Al_2O_3$ (900 °C)

NH_3燃焼浄化反応試験



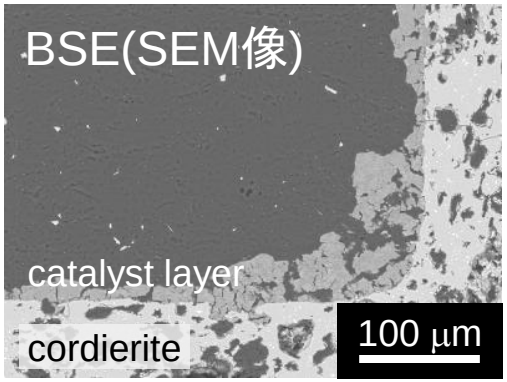
反応条件

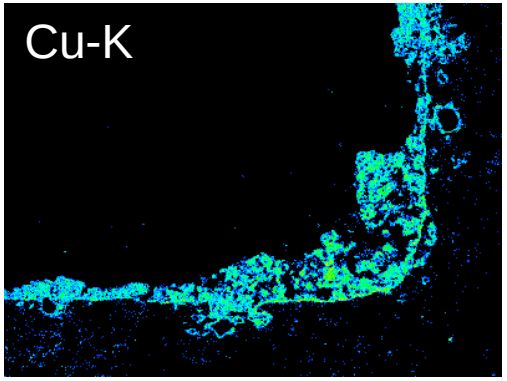
ガス組成:	8% NH_3, 92% air(18.6 % O_2) 30% NH_3, 70% air(14% O_2)など
ガス流量:	100 $cm^3 \cdot min^{-1}$ (W/F=5.0×10^{-4} g･min･cm^{-3})
触媒重量:	0.05 g
反応温度:	RT~600 °C (昇温速度: 10 °C･min^{-1})
ガス分析:	NDIR NH_3/N_2O/NO (VA-3011, Horiba)

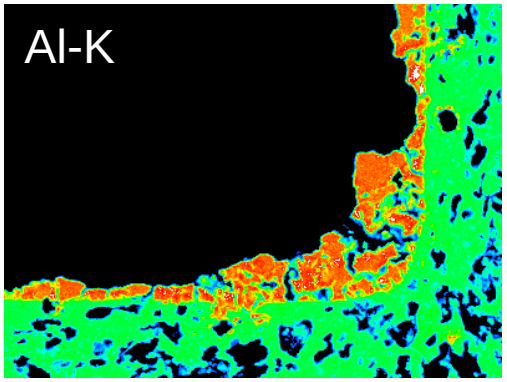
CuO_x/Al_2O_3(900 °C)触媒の反応特性

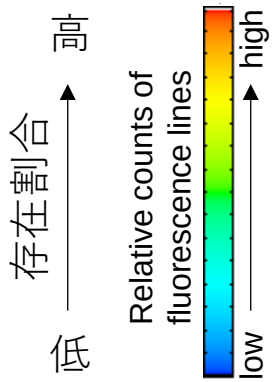
CuO_x/Al_2O_3 (900 °C)

honeycomb

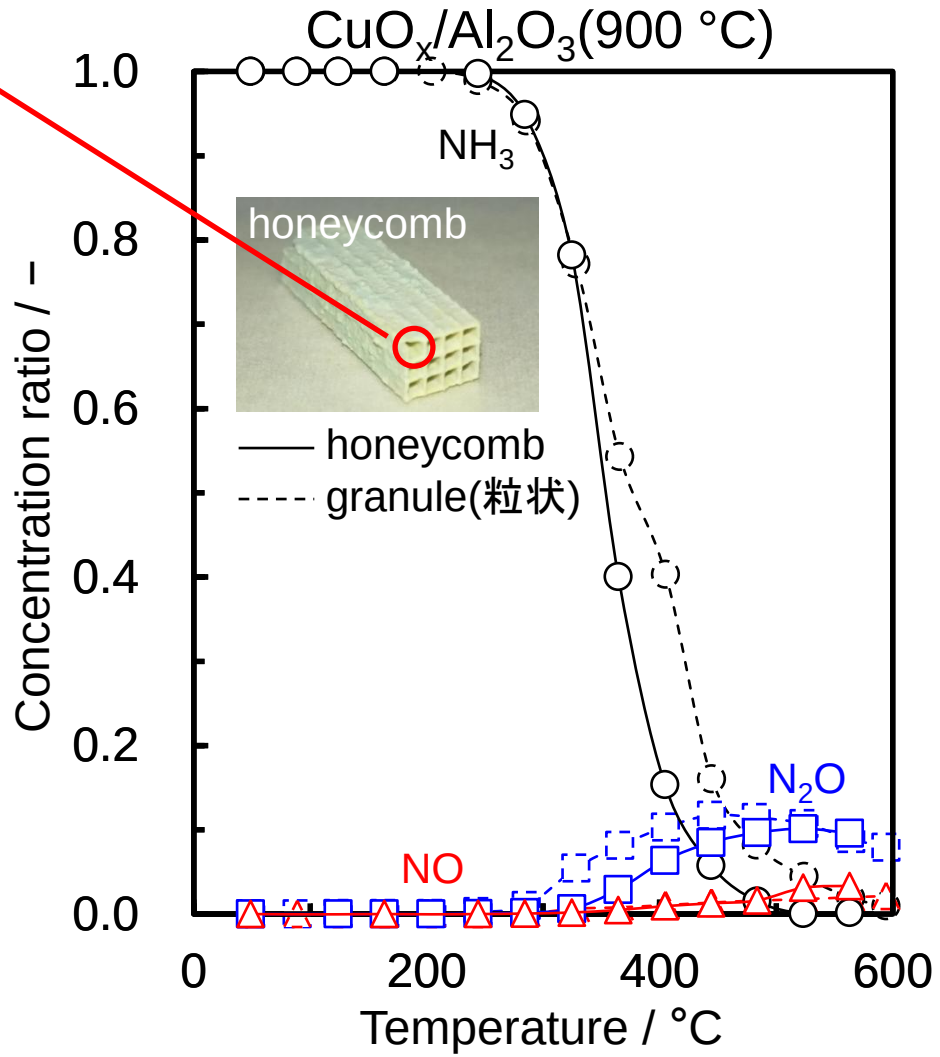








8.0% NH_3, 92% air(18.6% O_2), 10 °C·min^{-1}

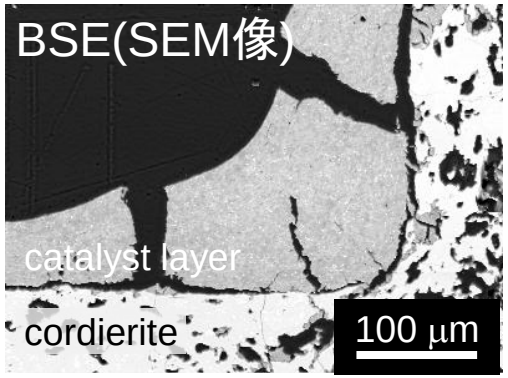


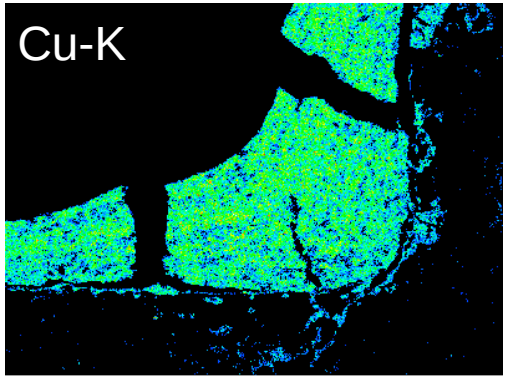
honeycombはgranuleと類似する反応特性が認められ、形状に依存しないことが分かった。

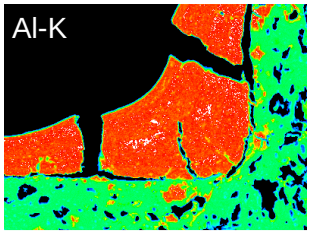
$CuO_x/Pt/Al_2O_3$(900 °C)触媒の反応特性

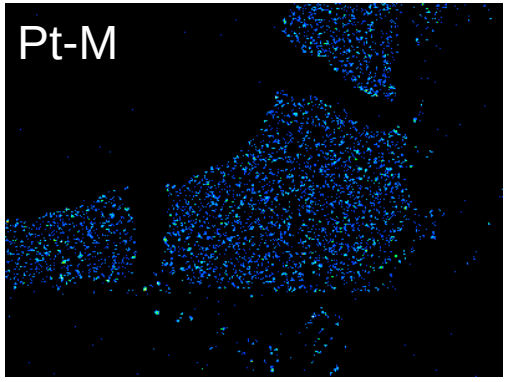
CuO_x/
Pt/Al_2O_3
(900 °C)

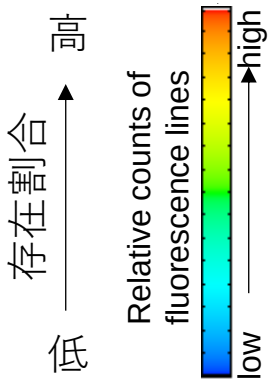
honeycomb



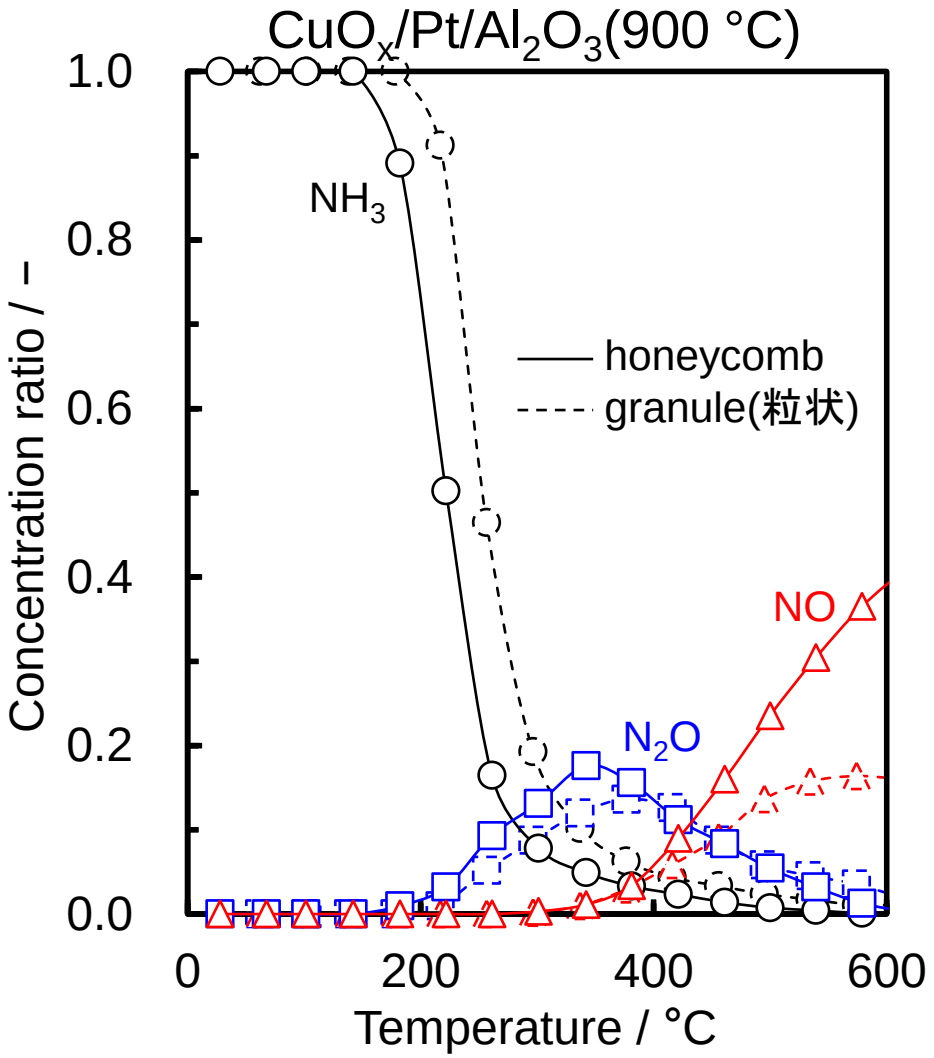








1.0% NH_3, 1.5% O_2, 10 °C·min^{-1}

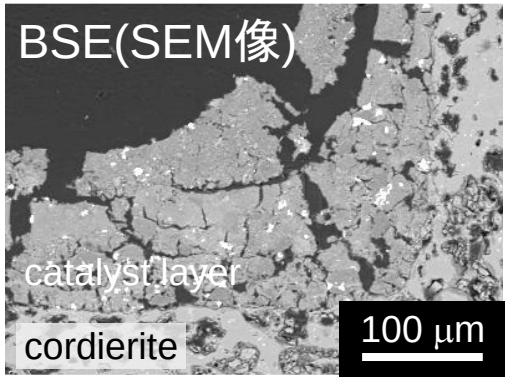


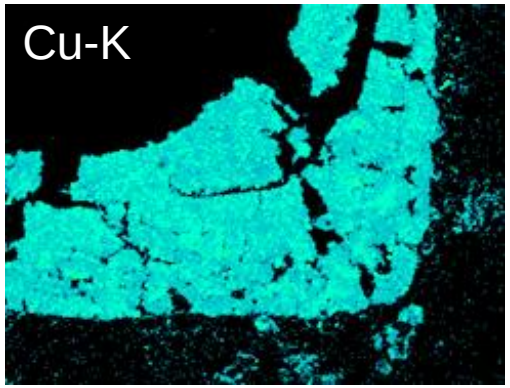
$CuO_x/Pt/Al_2O_3$は高活性であるがN_2O/NOを生成した。

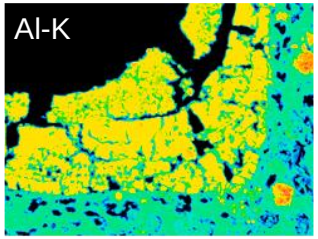
$CuO_x/Ag/Al_2O_3$触媒の反応特性

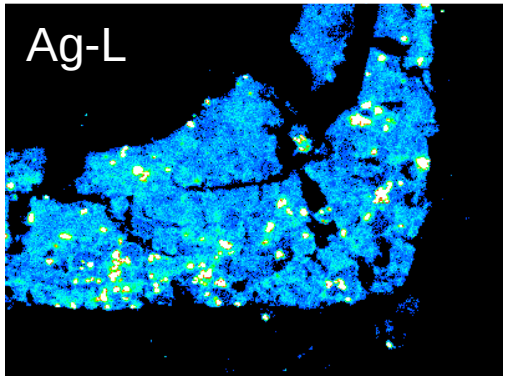
$CuO_x/Ag/Al_2O_3$

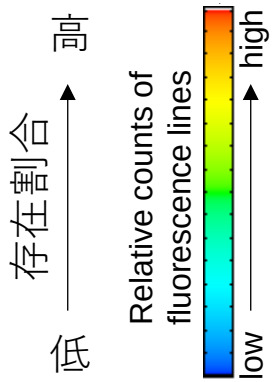
honeycomb



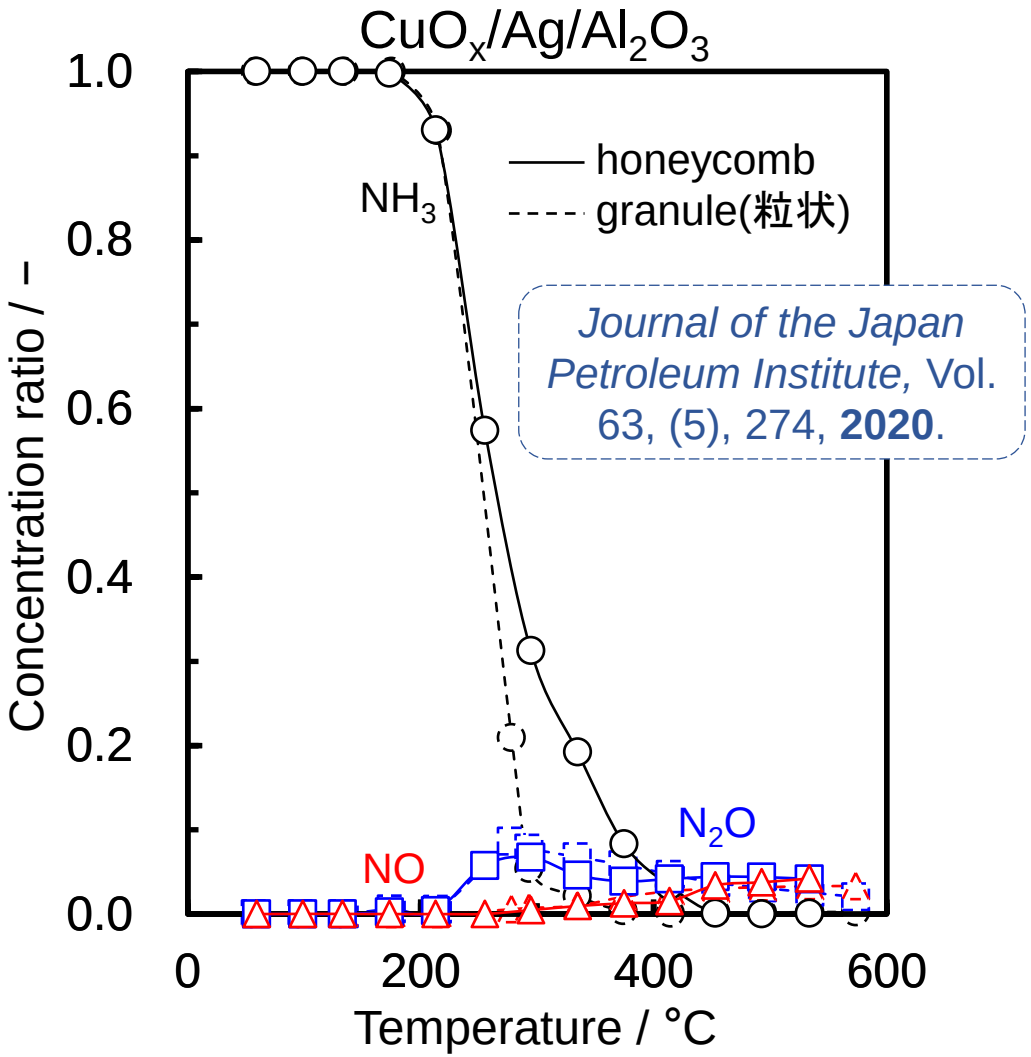








8.0% NH_3, 92% air(18.6% O_2), 10 °C·min^{-1}

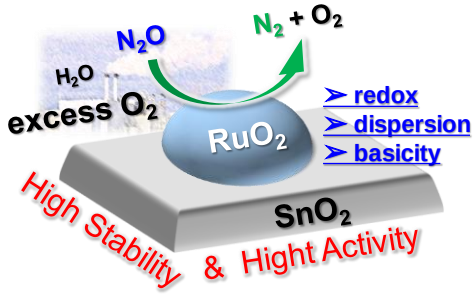


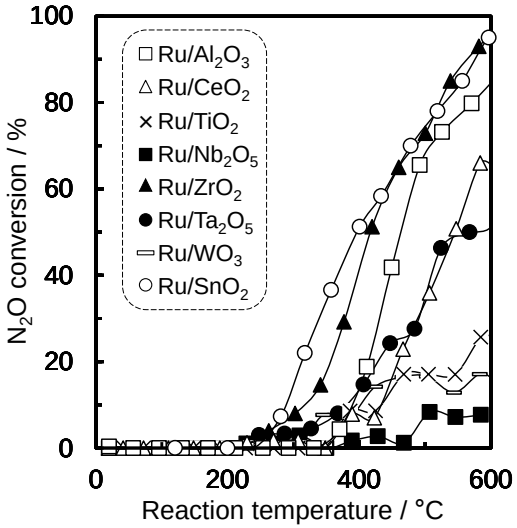
Journal of the Japan Petroleum Institute, Vol. 63, (5), 274, **2020**.

$CuO_x/Ag/Al_2O_3$はNH_3燃焼完結後もN_2O/NOの生成を抑制したが10ppm以下ではなかった。

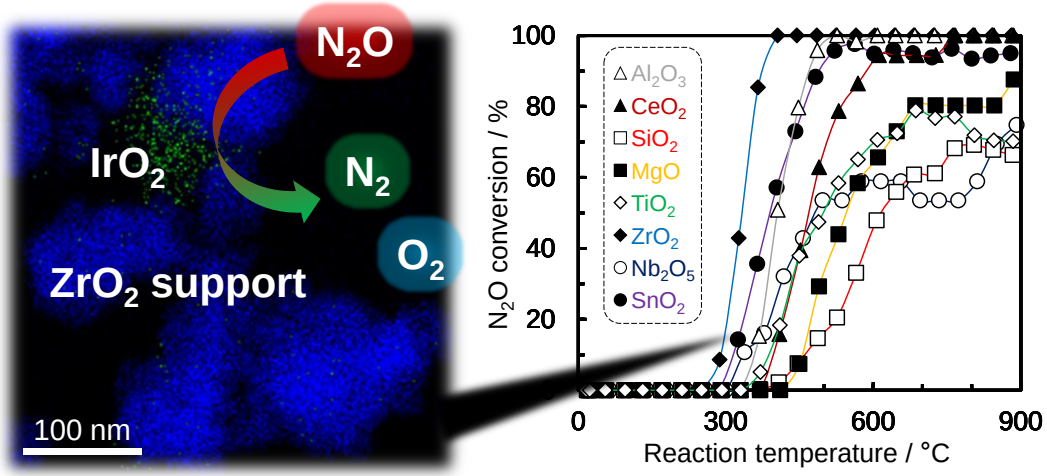
副生したN_2Oの分解触媒の開発

一段階のNH_3燃焼(NH_3 + Air)反応で目標達成が難しい場合は、『副生したN_2O/NOを後流側でN_2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**.



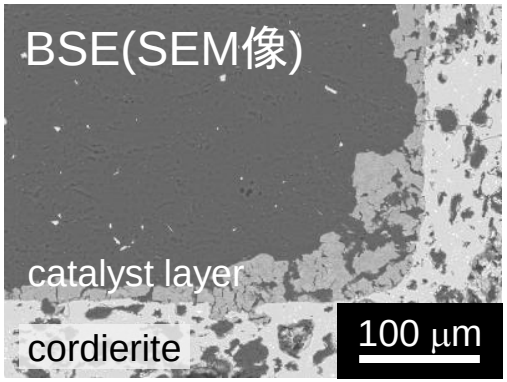
Catalysis Communications, Vol. 149, 106208, **2021**.

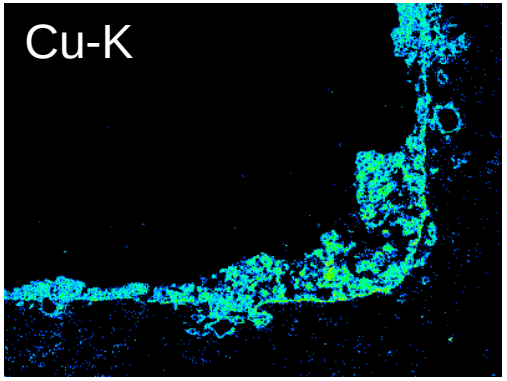
多段反応装置になるが副生N_2Oを後流側でこれらのN_2O触媒分解によって浄化できると期待される。

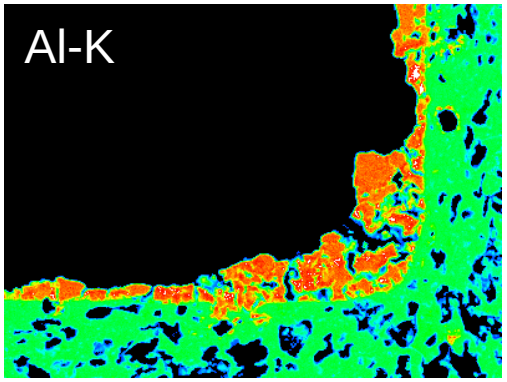
CuO_x/Al_2O_3(900 °C)触媒の反応特性②

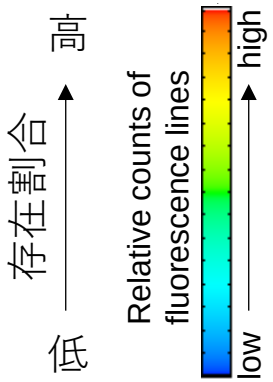
CuO_x/Al_2O_3 (900 °C)

honeycomb

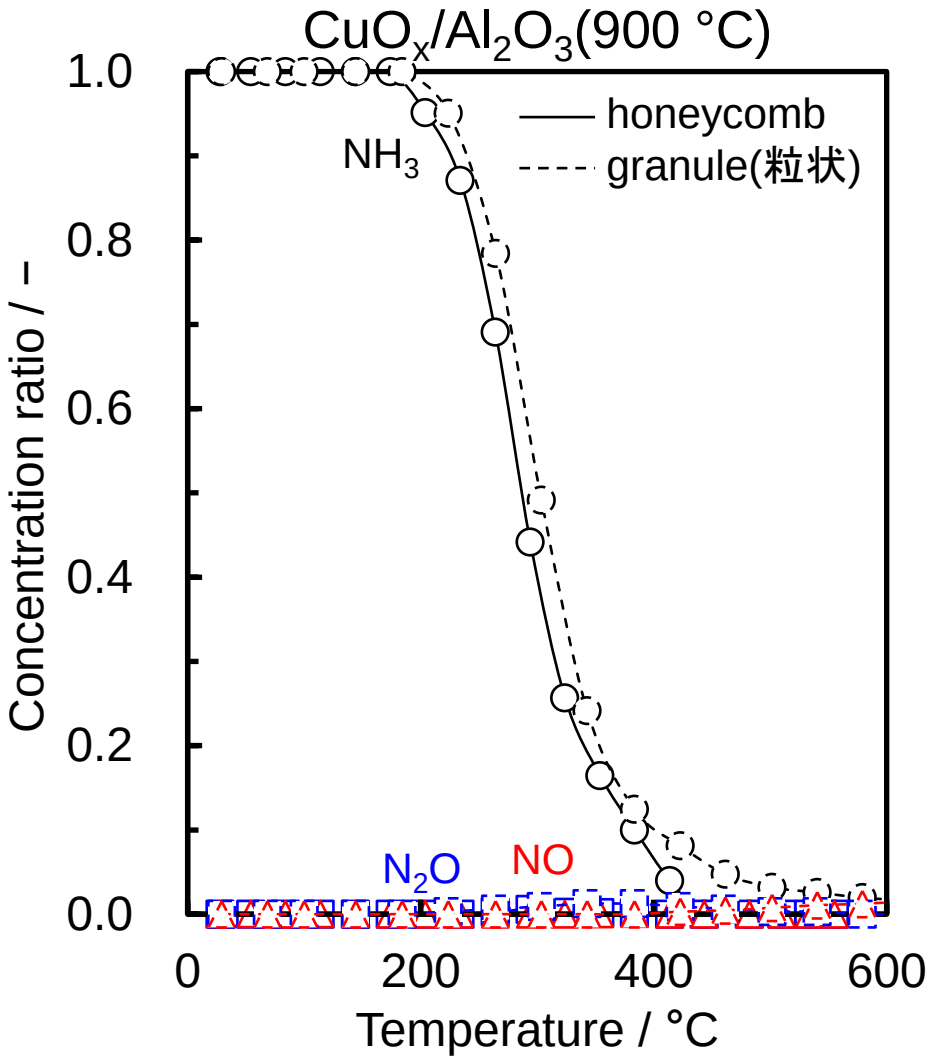








30% NH_3, 70% air (14% O_2), 10 °C·min^{-1}

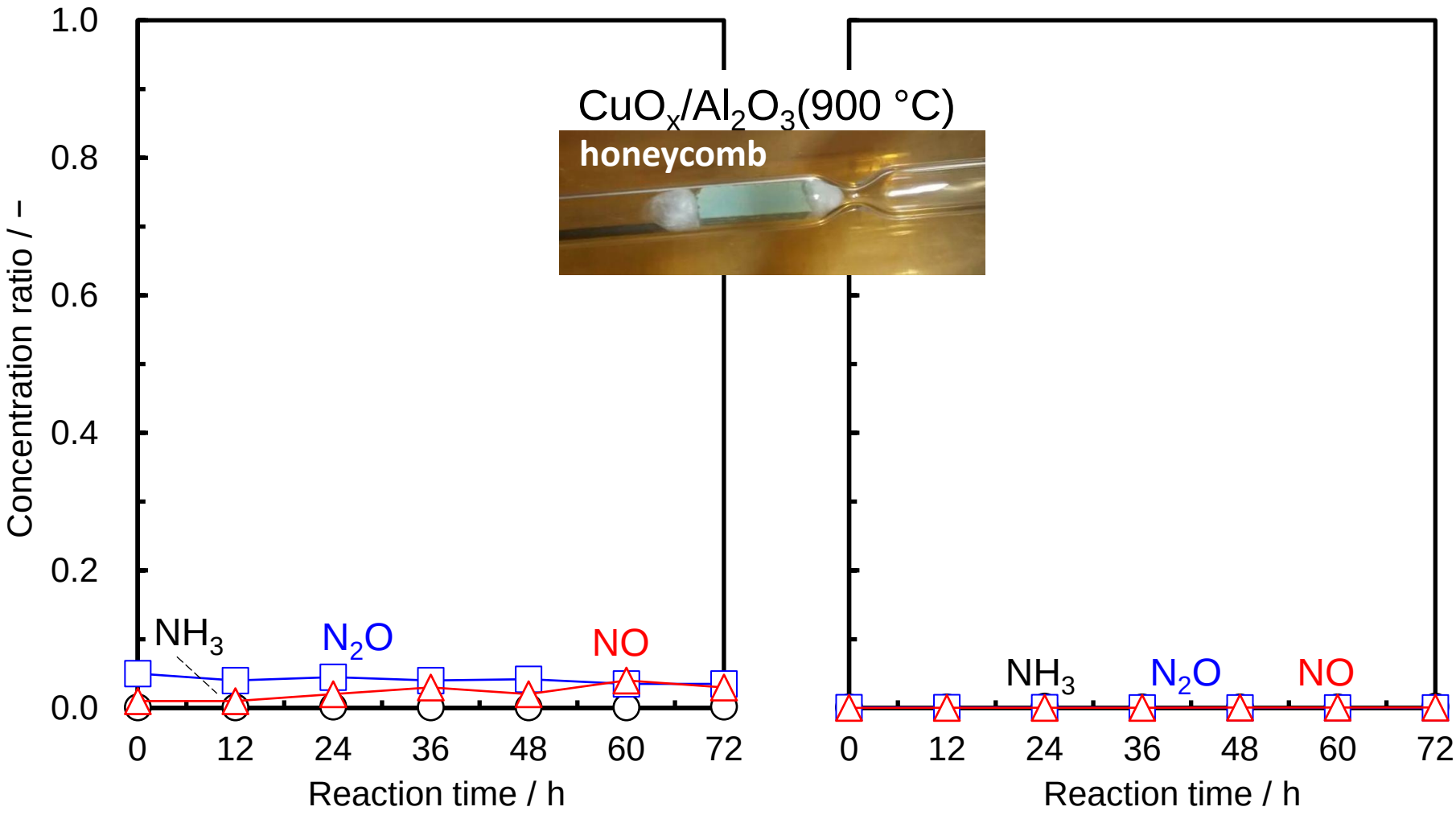


安全なO_2濃度での反応によってN_2O/NOの生成はほぼ認められず、『最大8 ppm』であった。

CuO_x/Al_2O_3(900 °C)触媒の反応特性③

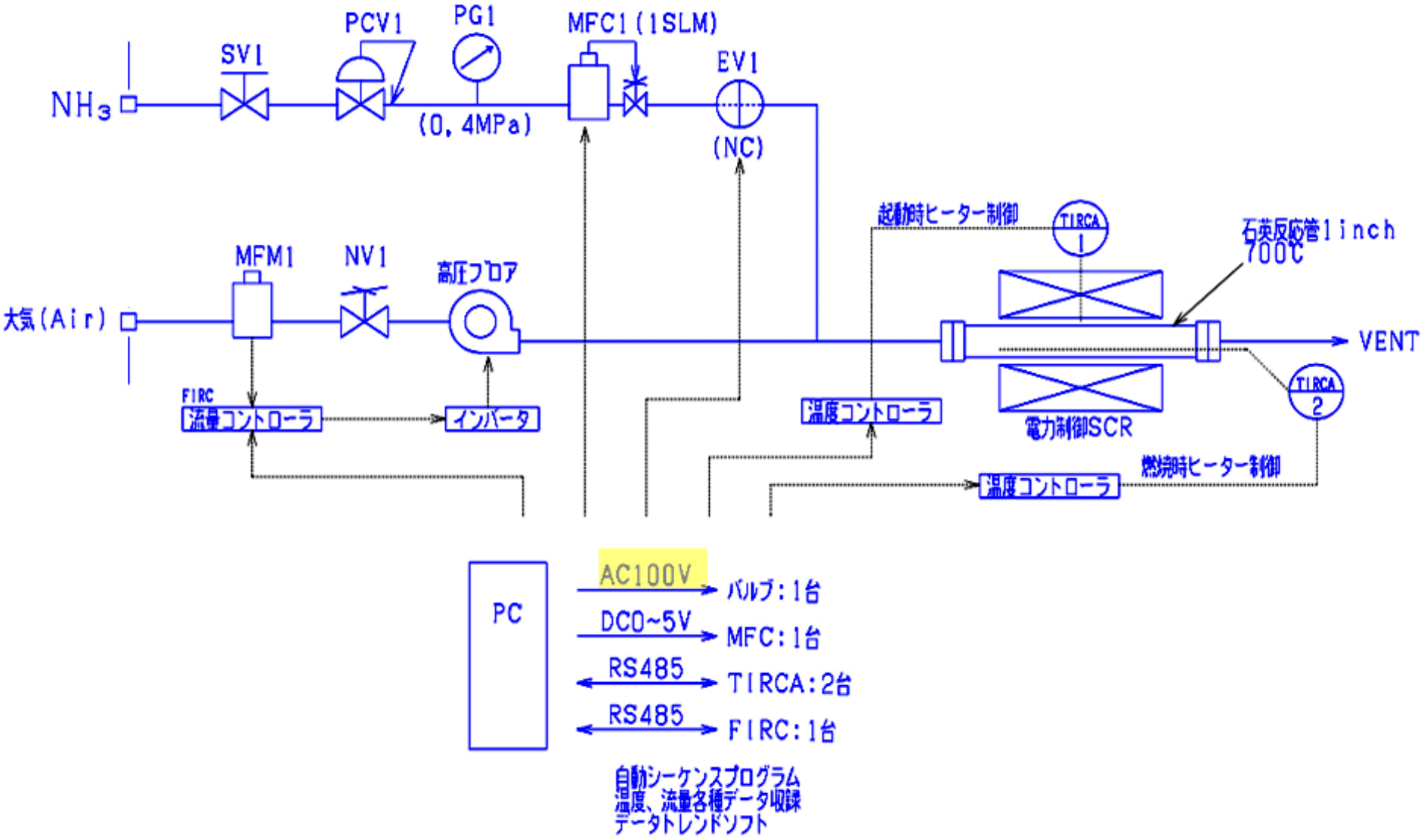
8.0% NH_3, 92% air(18.6% O_2), 600 °C.

30% NH_3, 70% air (14% O_2), 600 °C.



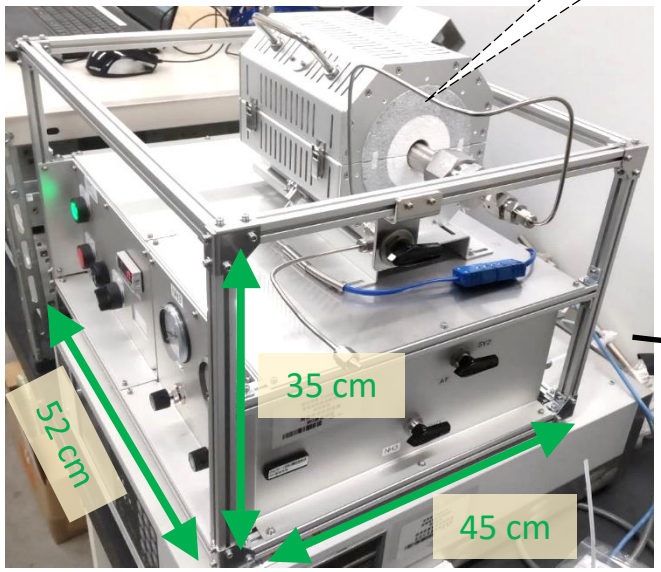
安全なO_2濃度での反応で反応時間72 hのN_2O/NOの10ppm以下を確認した。

オンサイト(on-site)触媒浄化装置の設計



オンサイト(on-site)触媒浄化装置の作成

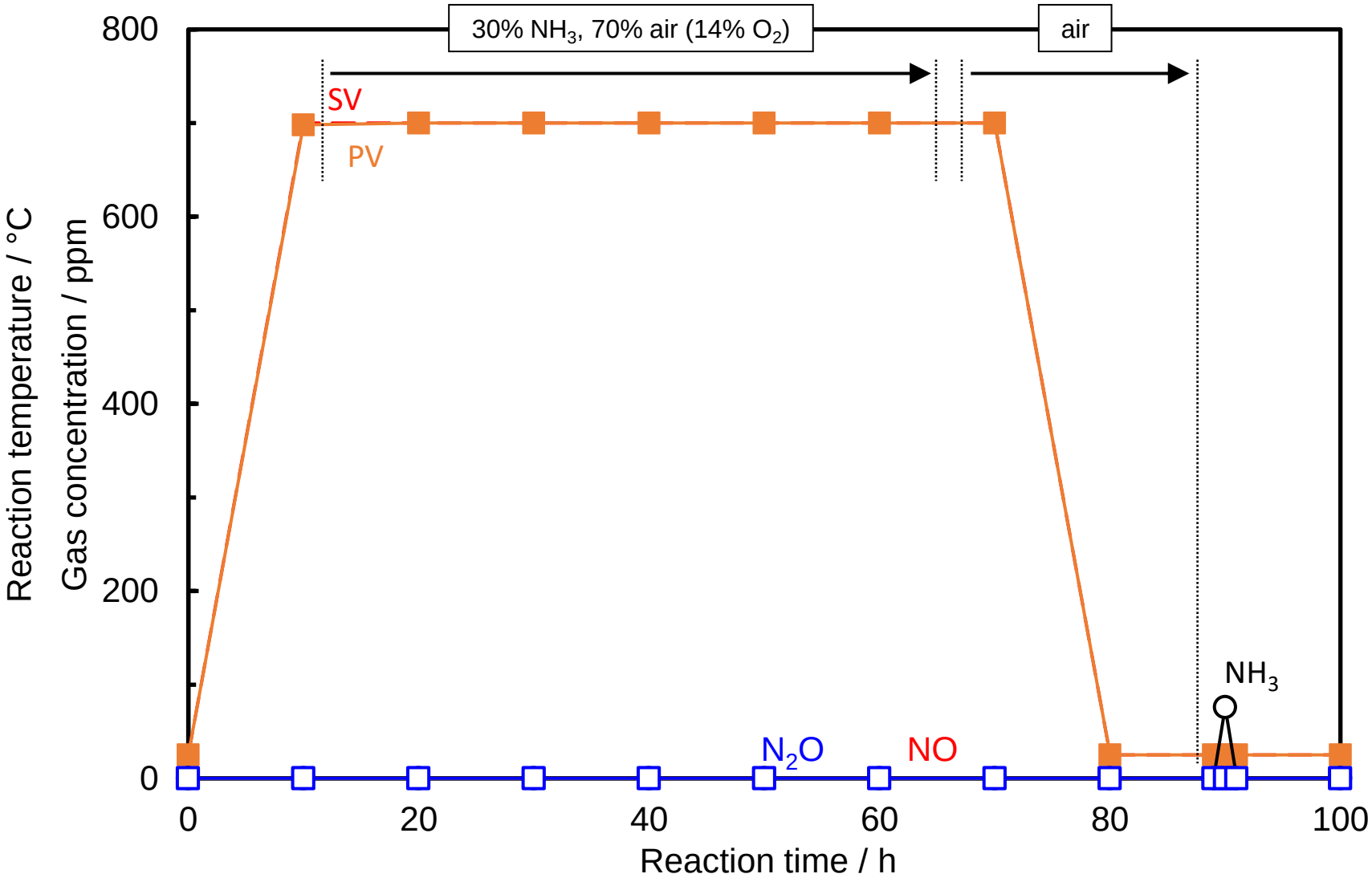
CuO_x/Al_2O_3 Φ15 * 50 mm



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。

実用を想定した長時間反応試験



CuO_x/Al_2O_3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。

実用を想定した長時間反応試験

単位時間当たりのNH_3処理量:

700 (L h^{-1}) × 0.3 (30% NH_3) / 22.4 (L mol^{-1})17.03 (g mol^{-1})

= 160 (g h^{-1})

ドメティック株式会社（本社: スウェーデン）
RM76XXシリーズ

NH_3充填量: 245 g

NH_3冷媒冷蔵庫などの場合、2時間(h)かからずon-siteでNH_3浄化処理が可能であると示唆される。

https://issuu.com/shecco/docs/160300_aj_4.compressed/70

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

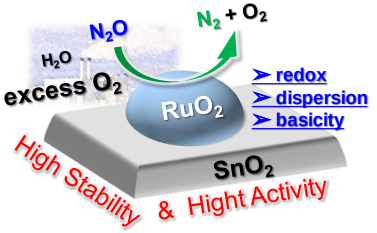
見学ならびに技術者数名と意見交換会を実施、
NH_3冷媒の国際導入状況について議論した。

「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』

研究期間中の研究成果1

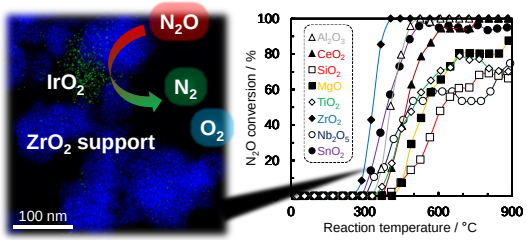
＜査読付き論文＞

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).

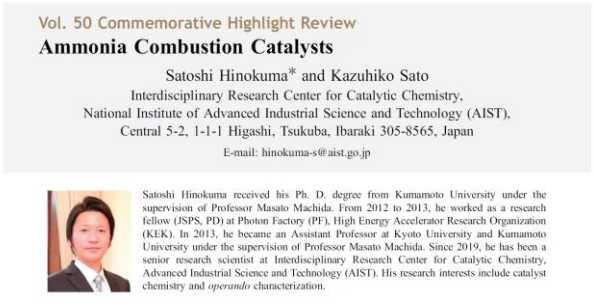


2. Satoshi Hinokuma,* Takeshi Iwasa, Yoshihiro Kon, Tetsuya Taketsugu, Kazuhiko Sato,
   "N_2O Decomposition Properties of Ru Catalysts Supported on Various Oxide Materials and SnO_2"
   Scientific Reports, 10:21605, **2020**, (IF: 4.4).

3. Satoshi Hinokuma,* Takeshi Iwasa, Yoshihiro Kon, Tetsuya Taketsugu, Kazuhiko Sato,
   "Effects of support materials and Ir loading on catalytic N_2O decomposition properties"
   Catalysis Communications, 149, 106208, **2021**, (IF: 3.6).



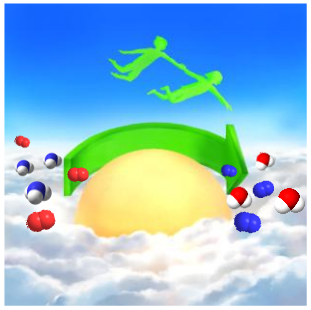
4. Satoshi Hinokuma,* Kazuhiko Sato
   "Ammonia Combustion Catalysts"
   Chemistry Letters, **Vol. 50 Commemorative Highlight Review**, Vol. 50, No. 4, pp. 752–759, **2021**, (IF: 1.3).

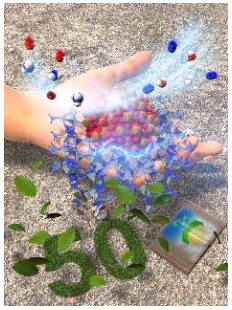

Vol. 50 Commemorative Highlight Review

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)

研究期間中の研究成果2

＜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グリーンサスティ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。