

| | |
|--------|----------------------------------|
| 研究課題番号 | 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」 |
| 研究実施期間 | 令和元年度～令和3年度 |
| 研究機関名 | 国立研究開発法人 産業技術総合研究所 |
| 研究代表者名 | 日隈 聡士 |

1. 研究開発目的

実用化されているNH₃ 浄化装置には、『触媒燃焼式』は工場等から排出される高濃度NH₃を浄化する大型で設置型の装置がある。一方、触媒を使用しない『ガス分解式』は、設備サイズは小さいが700℃以上の高温が必要となる。すなわち、本申請のNH₃触媒燃焼浄化装置に類似する研究開発は検討されていない。加えて、これまで申請者が開発した高性能触媒は、安価で従来型の含浸担持法で大量生産できる。グリーン冷媒NH₃を広く普及させるためにも、新たなNH₃触媒燃焼浄化装置の開発が望まれる。

そこで本研究では『高性能なNH₃触媒燃焼浄化装置を開発する』ことを最終目標とする。本目標を達成するために、以下の3項目を各年度の目標として研究開発を進める。

【① 触媒開発】 高性能・耐久性ハニカム触媒の調製と浄化試験

これまで開発した触媒を使用して、高い熱伝導性を有するハニカム構造化し、①で試作した装置に設置する。NH₃をN₂へと高効率に浄化するため、触媒重量・サイズ・反応温度・ガス流量等を最適化する。

【② 装置試作】 軽量・小型(コンパクト)な触媒燃焼浄化装置の試作

軽量・小型(コンパクト)なNH₃ 浄化触媒燃焼装置を試作するため、反応管・配管・温度調節器・ヒーター等の部品と材料を選定して組み合わせる。装置は全国各所で使用できるように『AC 100V』電源にする。

【③ 反応評価】 実用を想定した浄化試験と低N₂O/NO 排出の実現

試作した触媒燃焼浄化装置にNH₃/N₂O/NO 濃度分析装置を接続し、実用を想定したNH₃冷媒の浄化試験を実施して生成物選択性を評価する。工場規模のNH₃/N₂O/NO 排出規制濃度『10 ppm 以下』を目標とする。

年度毎①～③の目標に到達し、最終目標『高性能 NH₃ 触媒燃焼浄化装置開発』を達成する。

2. 研究目標

本研究の最終目標は『高性能な NH₃ 触媒燃焼浄化装置を開発する』ことである。本目標を達成するために、以下の3項目を各年度の目標として研究開発を進める。特に高濃度の NH₃ を浄化可能な触媒装置開発に取り組む。

【① 触媒開発】高性能・耐久性ハニカム触媒の調製と浄化試験

これまで開発した触媒を使用して、高い熱伝導性を有するハニカム構造化し、②で試作した装置に設置する。NH₃をN₂へと高効率に浄化するため、触媒重量・サイズ・反応温度・ガス流量等を最適化する。これまで知見と技術に基づき開発してきた触媒をハニカム構造化し、1年目で試作した燃焼器と組み合わせる。NH₃をN₂へと浄化するため、触媒重量・サイズ・反応温度・ガス流量等の条件を最適化する。浄化特性は再現性と耐久性を確認するため、長時間(≧ 100 h)反応試験を実施する。研究協力者にはNH₃冷媒機器の関連企業に本研究を紹介するとともに今後の動向を確認してもらう。

【② 装置試作】軽量・小型(コンパクト)な触媒燃焼浄化装置の試作

軽量・小型(コンパクト)なNH₃浄化触媒燃焼装置を試作するため、反応管・配管・温度調節器・ヒーター等の部品と材料を選定して組み合わせる。装置は全国各所で使用できるように『AC 100V』電源にする。軽量(総重量 ≦ 5 kg)・小型(サイズ ≦ 30L)・精密温度制御(誤差 ≦ ±5 °C)・安全(NH₃漏洩 ≦ 1 ppm)なポータブル装置を開発するため、反応管・配管・温度調節器・ヒーター等の部品と材料の候補を選定する(現在の候補は、耐腐食性ステンレス製・スウェージロック規格品・セラミックヒーター等)。

【③ 反応試験】実用を想定した浄化試験と低N₂O/NO排出の実現

試作した触媒燃焼浄化装置にNH₃/N₂O/NO濃度分析装置を接続し、実用を想定したNH₃冷媒の浄化試験を実施して生成物選択性を評価する。工場規模のNH₃/N₂O/NO排出規制濃度『10 ppm以下』を目標とする。試作した装置に現有のガス濃度分析装置を接続して排出ガス組成を定量する。300 °C以下のNH₃低温浄化ならびにNH₃/N₂O/NO生成濃度の10 ppm以下を目標とする。以上の目標を右上の表1にまとめる。

(2) 進捗状況

・高性能・耐久性ハニカム触媒の調製と浄化試験【①・③】

これまで開発してきた粉末触媒をハニカム触媒用に再調製した。得られた粉末触媒を用いてハニカム触媒を調製し、WDX分析を行った(一例: 図1)。いずれのハニカム触媒についても、コーディエライトハニカム基材の表面に粉末触媒の層(厚さ: 約100 μm)が密接に接触し、塗布されていた。Cu-K蛍光線のマッピング像から、CuO_x/Al₂O₃(900 °C)のCuO_xはAl₂O₃およびバインダー上に均一に分散しており、CuO_x/10A2B

表1 本研究の①～③の『研究内容・手法』と『数値目標』. 黄色マーカーはこれまでに達成した項目

| 【①触媒開発】 | |
|---|---|
| 研究内容・手法 | 数値目標 |
| 触媒調製・評価 | |
| <ul style="list-style-type: none"> ➢ 粉末触媒調製 ➢ ハニカム構造化 ➢ 浄化特性評価 | 企業動向確認 条件最適化 再現性検討 耐久性 ≧ 100 h |
| 【②装置試作】 | |
| 研究内容・手法 | 数値目標 |
| 浄化装置試作 | |
| <ul style="list-style-type: none"> ➢ 材料・部品選定 ➢ 図面設計 ➢ 試作器構築 | 配管仕様調査 総重量 ≦ 5 kg サイズ ≦ 30 L NH ₃ 漏洩 ≦ 1 ppm |
| 【③反応試験】 | |
| 研究内容・手法 | 数値目標 |
| NH₃浄化実証試験 | |
| <ul style="list-style-type: none"> ➢ 各種ガス定量 ➢ 改善事項明確化 ➢ 反応特性統合 | 需要・制度調査 NH ₃ 転化 ≦ 300 °C NH ₃ /N ₂ O/NO排出 ≦ 10 ppm |

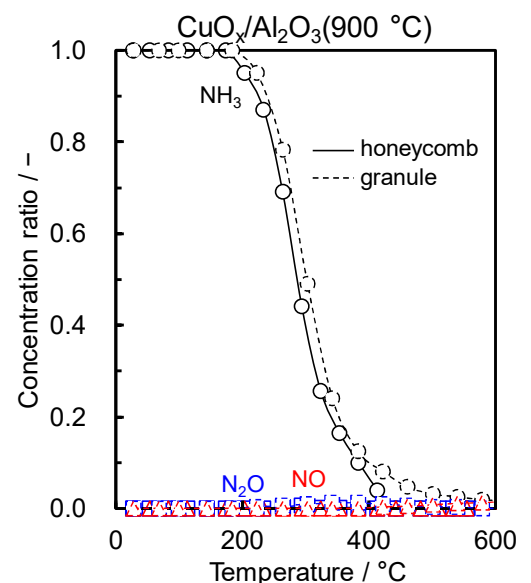


図1 CuO_x/Al₂O₃ (900 °C) のハニカム触媒と粒状触媒のNH₃転化率およびN₂O/NO選択率の反応温度依存性. 反応条件: 30% NH₃-70% 空気 (14% O₂) .

(900° C) の CuO_x は不均一に分散していた。これらの状態は、以前の報告した $\text{CuO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (900° C) および $\text{CuO}_x/10\text{A}2\text{B}$ (900° C) の Cu ナノ粒子サイズの順序と一致した。一方、Ag-L 蛍光線のマッピング像では、調製後の $\text{CuO}_x/\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ は高分散した Ag ナノ粒子が観察され、 $\text{CuO}_x/\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (800° C) はコート層の表面に Ag が凝集していた。すなわち、Ag の凝集は空气中 800° C での熱処理によって引き起こされたと示唆された。これに対して、Pt-M 蛍光線のマッピング像では二元系の $\text{CuO}_x/\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (900° C) の Pt は高分散していたが、単一の $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (900° C) の Pt は僅かに凝集していた。

次に、まず他の触媒より安価で大量製造可能な $\text{CuO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (900° C) のハニカム触媒と粒状触媒の、反応条件 30% NH_3 -70% 空気 (14% O_2) の NH_3 燃焼反応特性を示す。ハニカム触媒と粒状触媒の NH_3 転化率曲線と $\text{N}_2\text{O}/\text{NO}$ 選択率のプロファイルはほぼ一致しており、反応特性は触媒の形状に依存することなく、種々の触媒材料の特性を反映していると推察された。加えて、いずれの反応温度でも N_2O と NO の生成はほぼ認められず、 $\text{N}_2\text{O}/\text{NO}$ 生成濃度はほぼ『10 ppm 以下』を示した。すなわち、②の目標の『高性能・耐久性ハニカム触媒の調製と浄化試験』をほぼ達成し、③の目標である工場規模の $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}/\text{NO}$ 排出規制濃度『10 ppm 以下』の一部を達成した。

・軽量・小型(コンパクト)な触媒燃焼浄化装置の試作の検討【②】

軽量・小型(コンパクト)な触媒燃焼浄化装置の設計を終え、冷媒の NH_3 ならびに空気導入を配管し、それぞれの流量をマスフローコントローラーとブロワーで制御するシステムにした。それらは 100V AC 電源で最大 700 °C まで温度制御可能な浄化反応器と組み合わせることにした。設計を進めるとともに現在の試作の状況を図 2 に示す。100V AC 電源で運転可能な触媒反応炉とバルブ制御ユニットをステンレス板に固定し、軽量で強固な反応システムとしている。加えて、ガス (NH_3 , 空気) 流量, 圧力・温度調節機器もコンパクト仕様に組み上げ、現状は手動での操作が可能とした。 NH_3 用耐腐食性のマスフローコントローラーを購入後、配管継手を構築した。

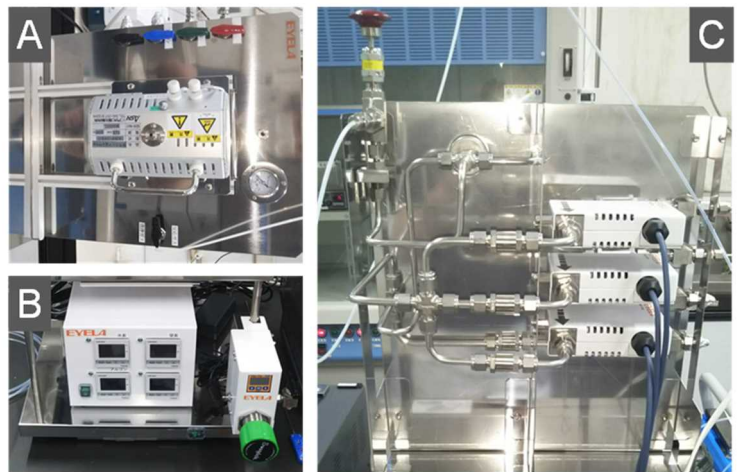


図 2 (A) 触媒反応炉とバルブ制御ユニット、(B) ガス (NH_3 , 空気) 流量, 圧力・温度調節機器、(C) マスフローコントローラーならびに配管継手。

以上の進捗状況を表 1 にまとめ、達成状況はそれぞれ①=80%, ②=50%, ③=60%である。研究代表者の異動により研究内容の実施(着手)内容の前後、COVID-19 の影響により民間企業・国際連携の遅れが若干生じているが、今後加速してすべての目標を達成するよう努める。

4. 環境政策への貢献(研究代表者による記述)

研究協力先のデンマーク工科大学(DTU) Prof. Debasish Chakraborty と本研究に関する、環境負荷の少ないグリーン(自然)冷媒として『アンモニア (NH_3)』の日本国内の注目度と、それをういた冷凍冷蔵・空調機器について情報交換を行った。

環境省より 2020 年 脱フロン省エネ型自然冷媒機器導入加速化事業(予算 73 億円)が推進され、今後一層自然冷媒の導入・移行が求められている。本研究によって自然冷媒の安全性確保を進める。

5. 評価者の指摘及び提言概要

触媒を利用したアンモニアの酸化分解に関する他の技術との対比を行いながら、触媒開発に係る特徴、反応装置とその運転制御に係る特徴など、知財取得の容易さを含めて示していただくと、本研究

開発の意義がより明確になるであろう。加えて、ユーザー像とそこで必要な装置の条件・扱いやすさなどについても、開発する上で必要な情報になるであろう。ユーザー像を明らかにすることで、装置の価格や容量・性能、そして如何に性能を担保する制御システムを導入する必要があるかなどについても焦点が絞れると判断される。

若手枠としては珍しく自然冷媒の普及に役立つ商品化を意識した技術開発であり、市場化を期待した。予定通りの成果と評価する。一方で、具体的な製品化を目的とする研究としては、基礎データの収集部分が成果の中心であり、連続運転がどの程度可能か、洗浄は、など高濃度 NH₃ 処理の現場での応用についての実証研究が十分とはいえない。後半で頑張ってもらいたい。

6. 評点

評価ランク：A