

グリーン冷媒アンモニア用on-site 触媒浄化装置の開発

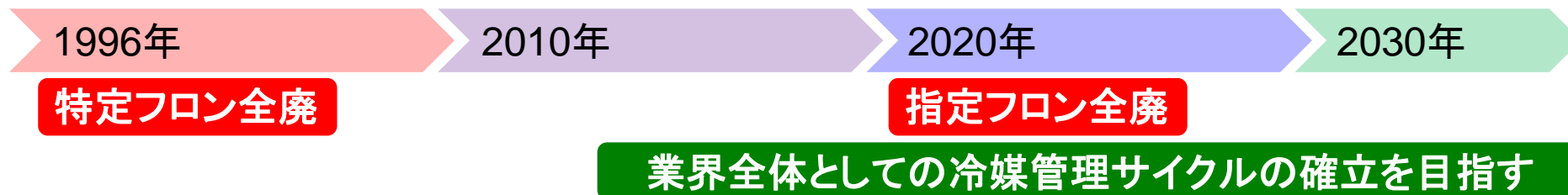
国立研究開発法人産業技術総合研究所 材料・化学領域

触媒化学融合研究センター 固体触媒チーム

主任研究員 日隈 聡士

2023年3月9日

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



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

グリーン冷媒NH₃用on-site触媒浄化装置開発の概要

内容 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.famart.co.jp/nihon-netsugen/11.html>より

これまでの
NH₃触媒燃焼
研究を応用

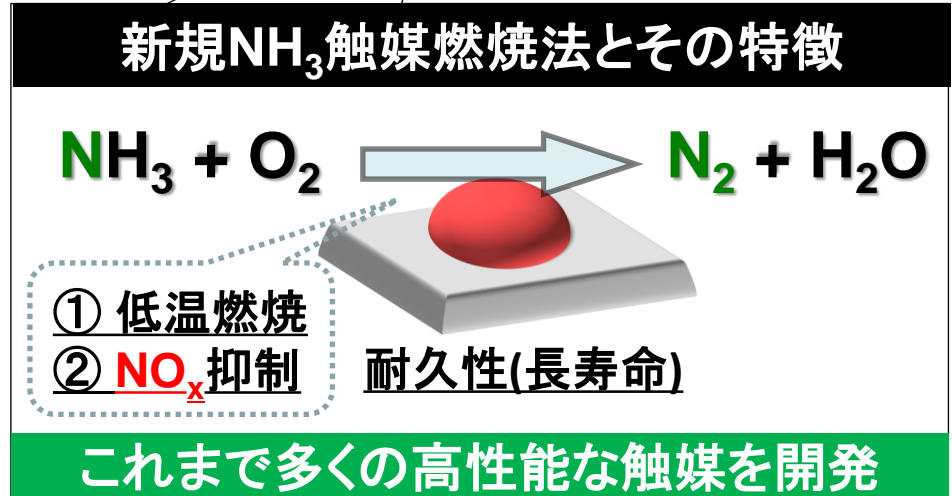
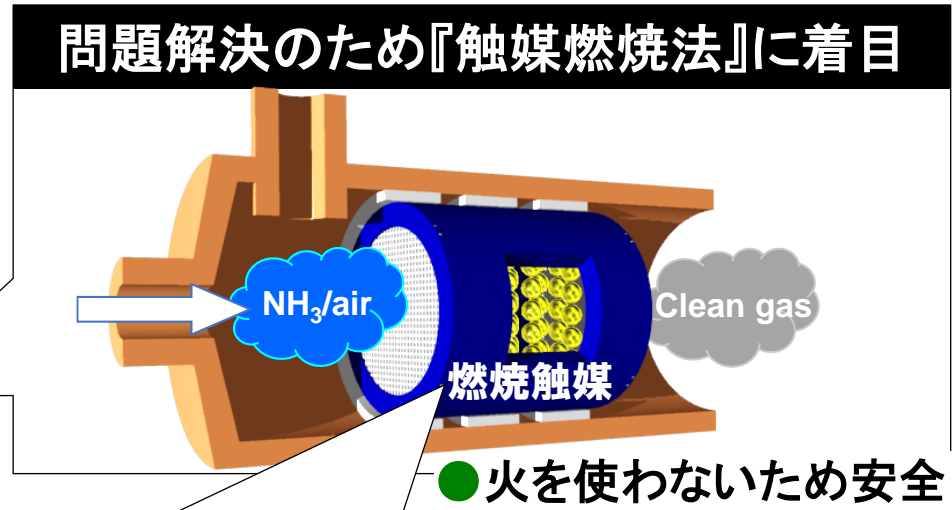


成果

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

石油代替燃料としてのNH₃の触媒燃焼研究



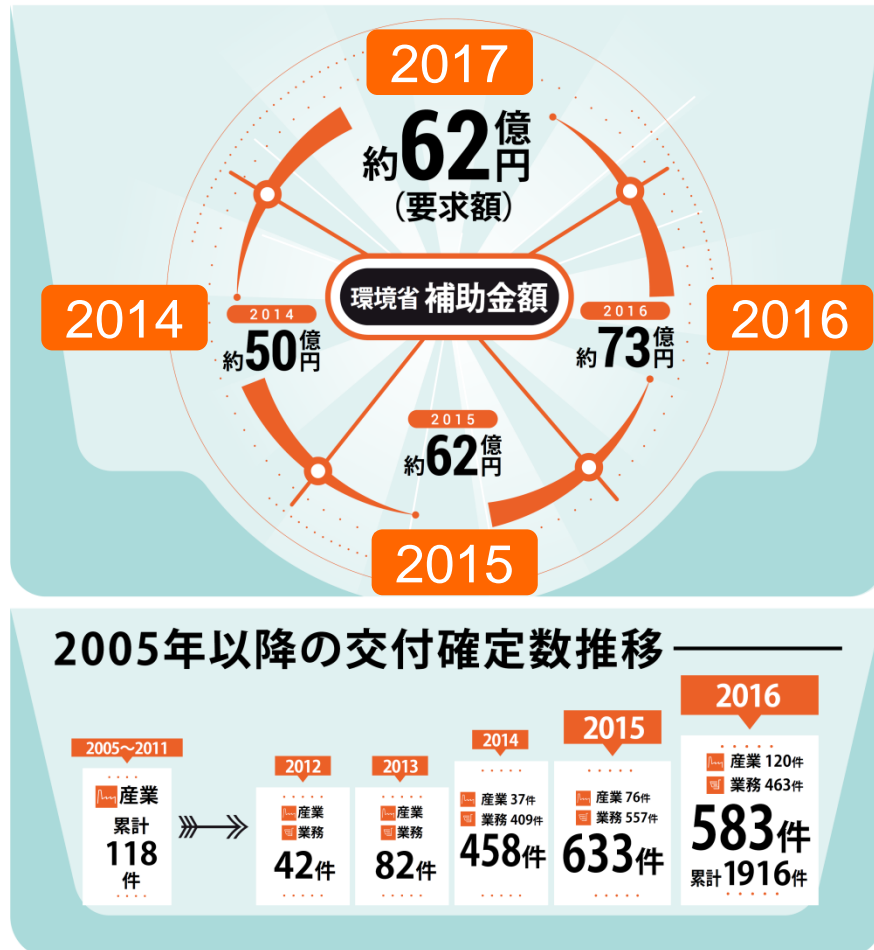
CuO_x/Al₂O₃, CuO_x/Ag/Al₂O₃, CuO_x/Pt/Al₂O₃触媒など

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

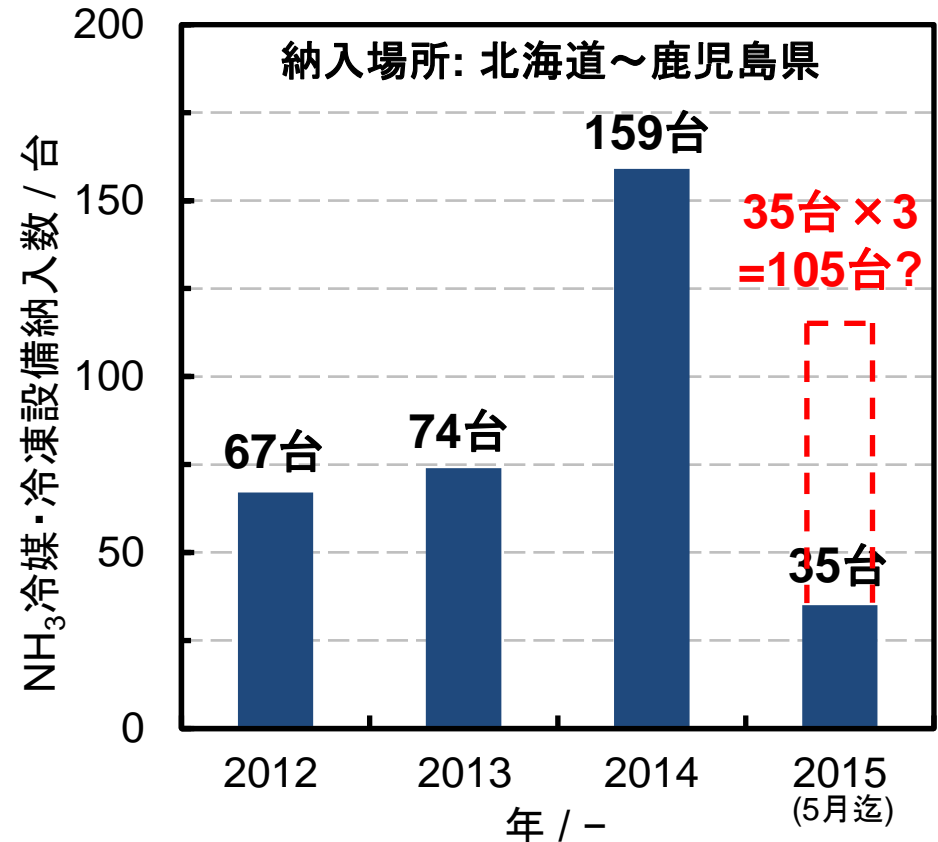
NH₃冷媒・冷凍設備の推進(導入)状況

環境省における省エネ型自然冷媒機器 導入補助事業の推移



ACCELERATE JAPAN, 2017 #9, p.42 より

NH₃冷媒・冷凍設備納入実績



冷凍空調技術／アンモニア冷凍設備新技術委員会
技術資料, 冷凍2016年10月号, 第91巻, 第1068号
p.736-745より作成

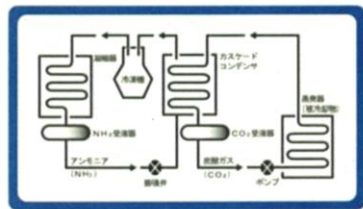
現在もNH₃冷媒・冷凍設備の導入は推進されている

NH₃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

三菱重工冷熱株式会社

C-LTS Series

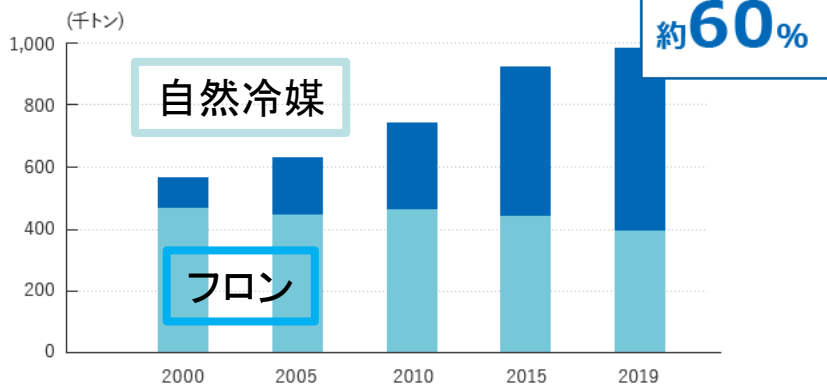
CO₂/NH₃ 冷媒
自然冷媒冷却システム



- -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

横浜冷凍株式会社



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

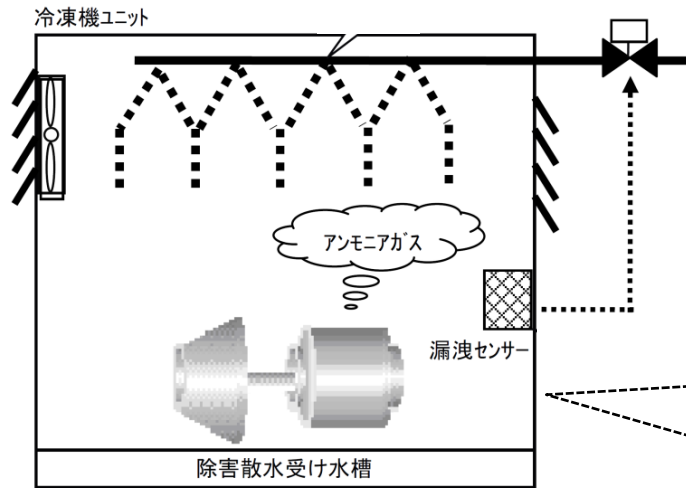
■ 予算案 2020年度予算: 73億円

※ 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

自然(NH₃など)冷媒・冷凍設備の
導入が推進されている

NH₃冷媒設備の安全対策(漏洩防止・浄化対策)



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

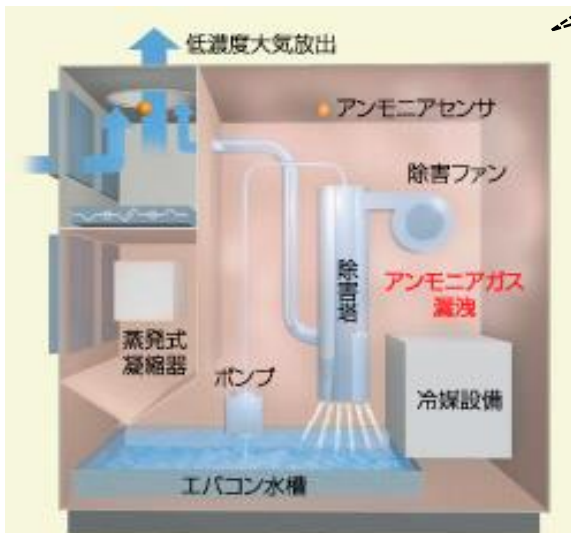
密閉冷凍機によりNH₃漏洩防止



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/commende15/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。

<https://www.khk.or.jp/Portals/0/khk/hpg/accident/2018/H29jikoitirann1-3.pdf>

| | | | | | | | | | | | | |
|-----------------|-----------------------|-----------|-----|-------|----|----|----|------|------------------|------------------------|----------|---|
| 製造事業所 (冷凍)一種 | 冷凍設備からの冷媒ガス(アンモニア)漏えい | 2017/1/29 | 茨城県 | アンモニア | C1 | 漏洩 | 食品 | 蒸発器 | <製造中> >(定常運転) | <腐食管理不良> | | 1月28日(土)10時06分に冷凍機が吸入圧力異常で異常停止した。その際、設備の点検を実施したが、アンモニア臭は感じられなかったことから、翌朝に点検することとした。1月29日(日)に自社で点検したところ、10時00分頃、蓄熱槽内部蒸発器の冷媒配管にピンホールが生じていることを確認した。漏えいしたガスのうち、大部分が冷却水に溶解したものと想定される。原因は、蓄熱槽内部の蒸発器冷媒配管が水側から腐食し、ピンホールが生じたためと推定される。当該部は、冷却水の水面付近にあり、腐食の進行が早かったものと想定される。 |
| 製造事業所 (冷凍)一種 | 冷凍設備からの冷媒ガス漏えい | 2017/3/28 | 北海道 | アンモニア | C1 | 漏洩 | 食品 | バルブ | <製造中> >(定常運転) | <誤操作、誤判断> | <締結管理不良> | 原因は、作業手順に過失があったためと推定される。(1)冷蔵室デフロスト作業の準備中の事故である。(2)万全を期すため、配管バルブ部分に圧力計を取り付けた。(3)バルブを開放して内圧をかけたが、上記圧力計の針が振れていないことに気づいた。→圧力計の取付の不具合があったことによるものである。(4)過去の経験から、当該圧力計を揺すったり捻ったりして正常な取り付け状態にしようとしたところ、圧力計が脱落した。(5)上記(4)の作業を行う前に係るバルブを閉鎖すれば防げた事故である。(6)手間を惜まず、原則に立ち返った手順での作業が重要である。 |
| 製造事業所 (冷凍)一種 | 冷凍設備からの冷媒ガス漏えい | 2017/3/29 | 千葉県 | アンモニア | C1 | 漏洩 | 食品 | バルブ | <製造中> >(定常運転) | <シール管理不良> | | アンモニアの漏えい警報器が作動し(100ppm以上で作動)、稼働を停止した。調査の結果、漏えい箇所は平成29年5月に交換する予定であったバルブ部分であり、パッキンの劣化によるものであることが判明した。増し締めおよびテーピングにより応急処置を施し、製造は停止している。原因は、製造開始からかなりの年数が経過しており、老朽化によりバルブのパッキン部分が劣化し、漏えいに至ったものと推定される。バルブは近日中に交換することとなっている。 |
| 製造事業所 (冷凍)二種 | 冷凍設備からの冷媒ガス漏えい | 2017/1/21 | 北海道 | アンモニア | C1 | 漏洩 | 食品 | 凝縮器 | <製造中> >(定常運転) | <腐食管理不良> | | 11時00分、1号冷凍機ユニットに備え付けのNH3ガス漏えい検知器が作動したため、エンジニア班副班長が現場確認を行った。NH3ガス漏えい検知器のメーターは50ppmの漏えいを示していたが、圧力計は異常を示しておらず、アンモニア臭が感じられなかったため、自動制御運転を継続した。1月22日12時30分、よく嗅ぐとアンモニア臭がしたため、1号冷凍機ユニットの電源を停止した。1月25日、1号冷凍機ユニットのメーカーが点検を行った結果、エバコンのヘッダー部分が老朽化し、腐食により極小さい穴が生じていたことがわかった。これを受け、1号冷凍機ユニットに休管措置を行うことを決定した。17時00分、作業が完了した。原因は、1号冷凍機ユニット内のエバコンのヘッダー部分が経年劣化により腐食し、ごく小さい穴が開いたためと推定される。 |
| 製造事業所 (冷凍)二種 | 冷凍設備からのアンモニア漏えい | 2017/2/17 | 埼玉県 | アンモニア | C1 | 漏洩 | 食品 | 熱交換器 | <製造中> >(定常運転) | <その他> >(制御プログラムの不備) | <設計不良> | 冷水が凍結する冷媒の目詰まりによる圧力上昇で、熱交換器の内部に損傷した。氷結運転を何度も繰り返した結果、目詰まりがひどくなり、冷媒が漏えいした。原因は、冷媒配管の目詰まりによる圧力上昇、温度による自動停止が働いていなかったためと推定される。遠方操作(リモート)による発停を繰り返しており、冷凍機本体の(オート)自動制御が働いていなかった。冷水系統および冷媒系統のバルブを閉操作とした。当該冷凍機を冷却系統から切り離れた。 |

NH₃冷媒の点検の段階での事故・ヒヤリハットが多い。



2022年に開始したNH₃を取り扱う施設のリスク調査サービス

2022年4月1日

損害保険ジャパン株式会社

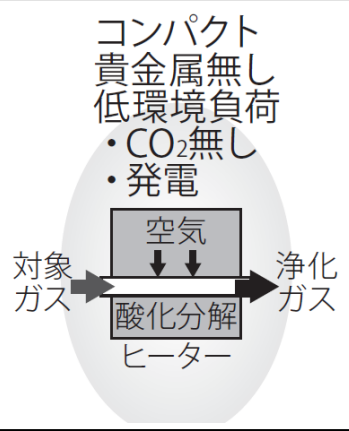
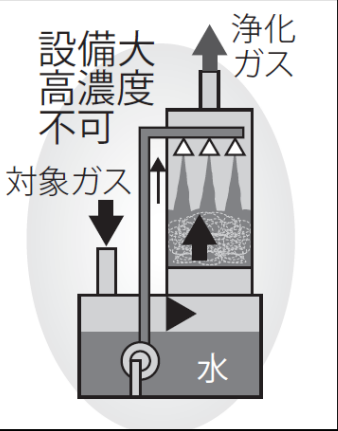
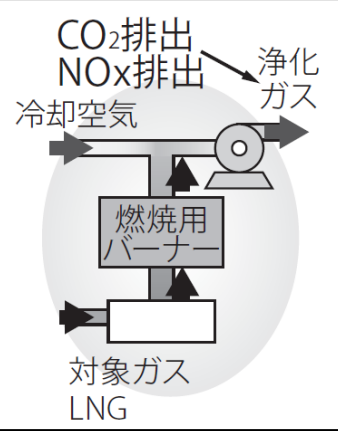
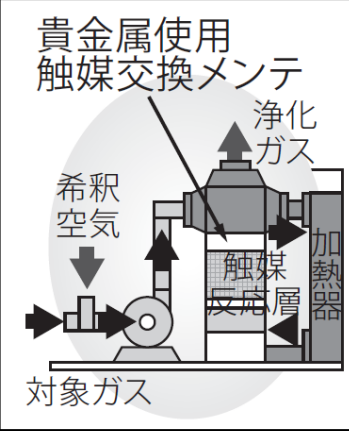
SOMPOリスクマネジメント株式会社

「アンモニア輸送専用保険」【国内初】の開発、
アンモニアを取り扱う施設のリスク調査サービスの提供
～社会課題解決・脱炭素社会の実現に向けた取り組み～

NH₃の安全対策がビジネスになっている。

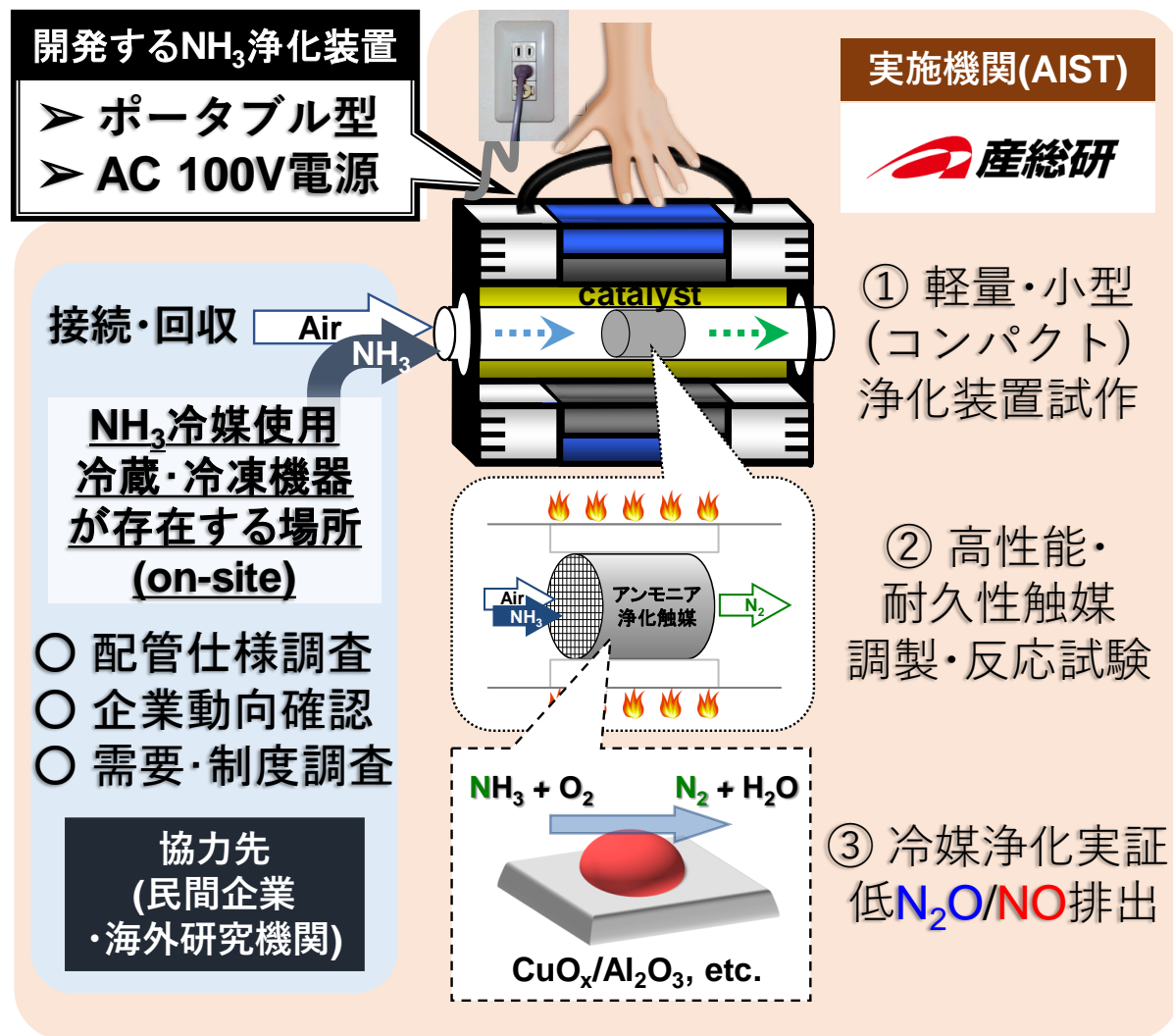
実用化されているNH₃浄化装置の種類と特徴

SEIテクニカル
レビュー第180号
2012年1月
pp. 93より作成

| |  <p>コンパクト 貴金属無し 低環境負荷 ・CO₂無し ・発電</p> <p>対象ガス → 空気 → 酸化分解ヒーター → 浄化ガス</p> |  <p>設備大 高濃度不可</p> <p>対象ガス → 水 → 浄化ガス</p> |  <p>CO₂排出 NO_x排出 → 浄化ガス</p> <p>冷却空気</p> <p>対象ガス LNG → 浄化ガス</p> |  <p>貴金属使用 触媒交換メンテ → 浄化ガス</p> <p>希釈空気</p> <p>対象ガス → 浄化ガス</p> |
|-------------------------|---|--|--|--|
| | ガス分解式 | スクラバ式 | 燃焼除害式 | 触媒燃焼式 |
| 高濃度NH ₃ 処理能力 | ○ | △ | ○ | ○ |
| 設備コスト | 中 | 低 | 中 | 高 |
| 設備サイズ | 小 | 大 | 中 | 大 |
| 反応温度 | 高 | 低 | 高 | 低 |
| 最終生成物 | N ₂ , H ₂ O | NH ₃ 水 | N ₂ , H ₂ O, NO _x , CO ₂ | N ₂ , H ₂ O |

『軽量・小型かつ高性能なNH₃浄化装置』の開発例はない

本研究の年次計画の概要と最終目標



年次計画と到達目標

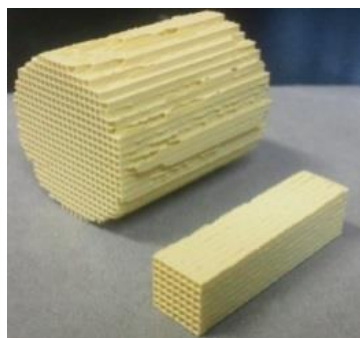
(1) 小さな高濃度NH₃触媒燃焼浄化装置を開発する

- (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)

【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 ≤ 300℃ |
| ➤ 改善事項明確化 | NH ₃ /N ₂ O/NO 排出 ≤ 10 ppm |
| ➤ 反応特性統合 | |

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

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

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

担体ゾル
超純水

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

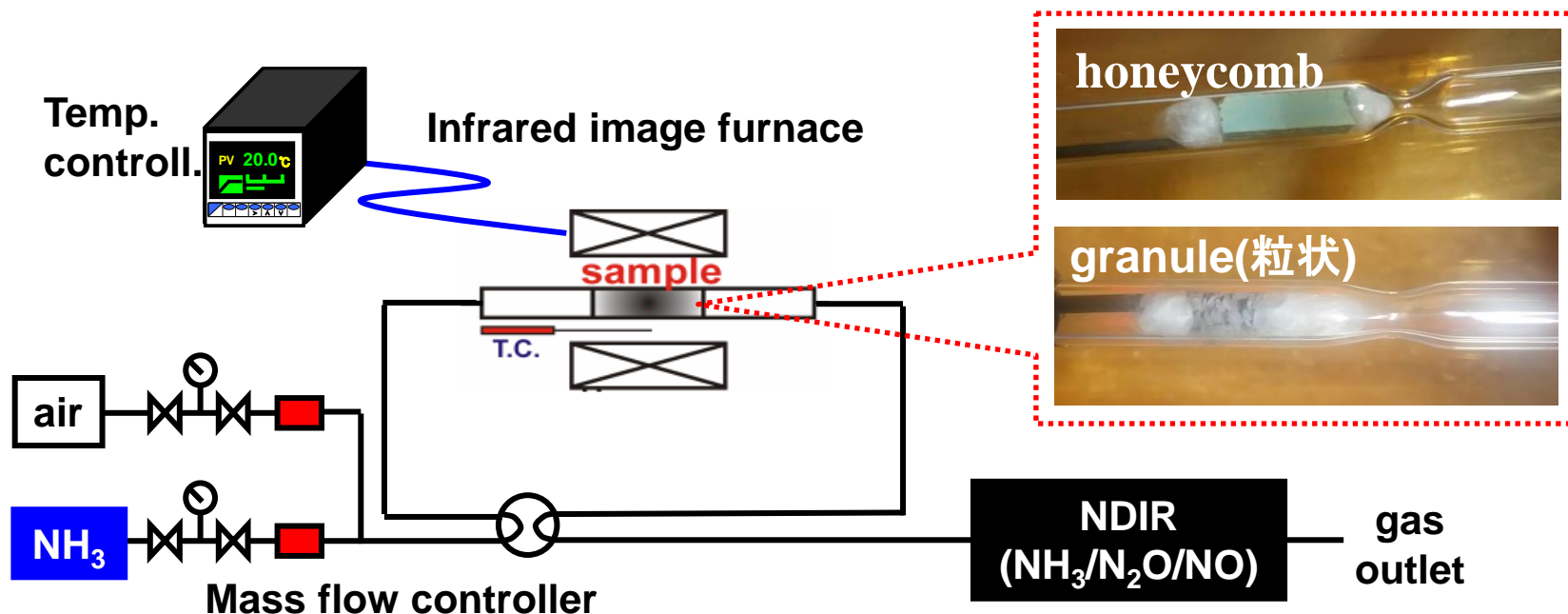


石英反応管

honeycomb触媒

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)

NH₃燃焼浄化反応試験

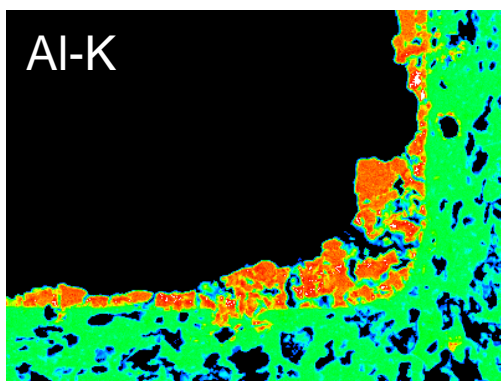
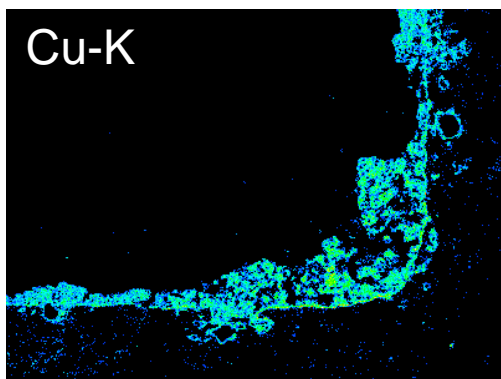
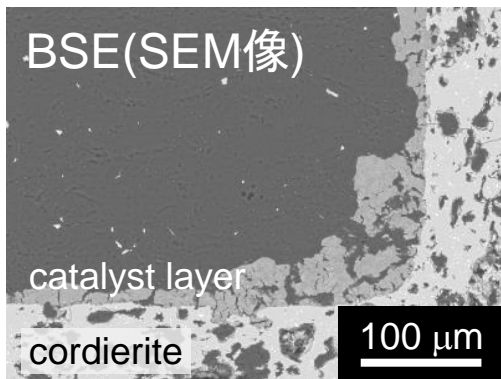


反応条件

ガス組成: 8% NH₃, 92% air(18.6 % O₂)
30% NH₃, 70% air(14% O₂)など
ガス流量: 100 cm³·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 NH₃/N₂O/NO (VA-3011, Horiba)

CuO_x/Al₂O₃(900 °C)触媒の反応特性

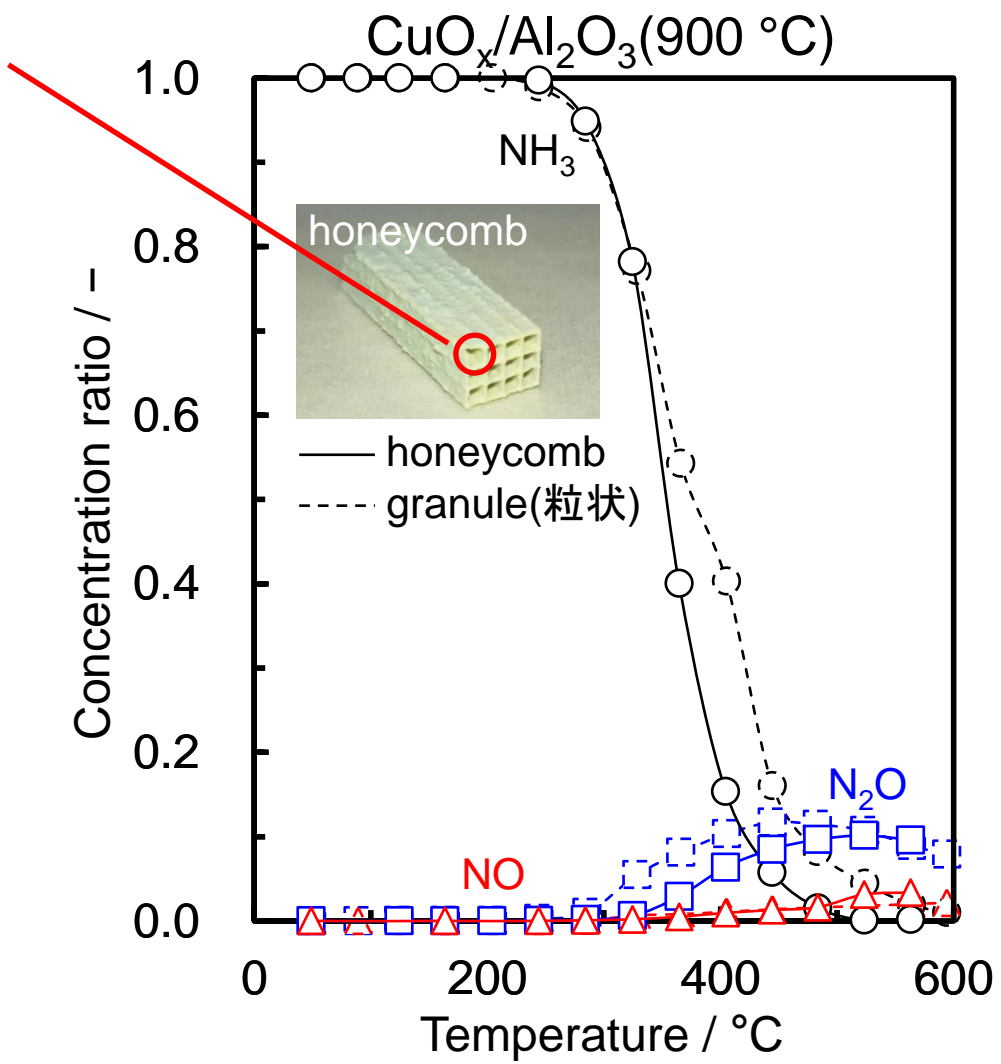
CuO_x/Al₂O₃
(900 °C)
honeycomb



存在割合 ↑ 耐
↓ 低

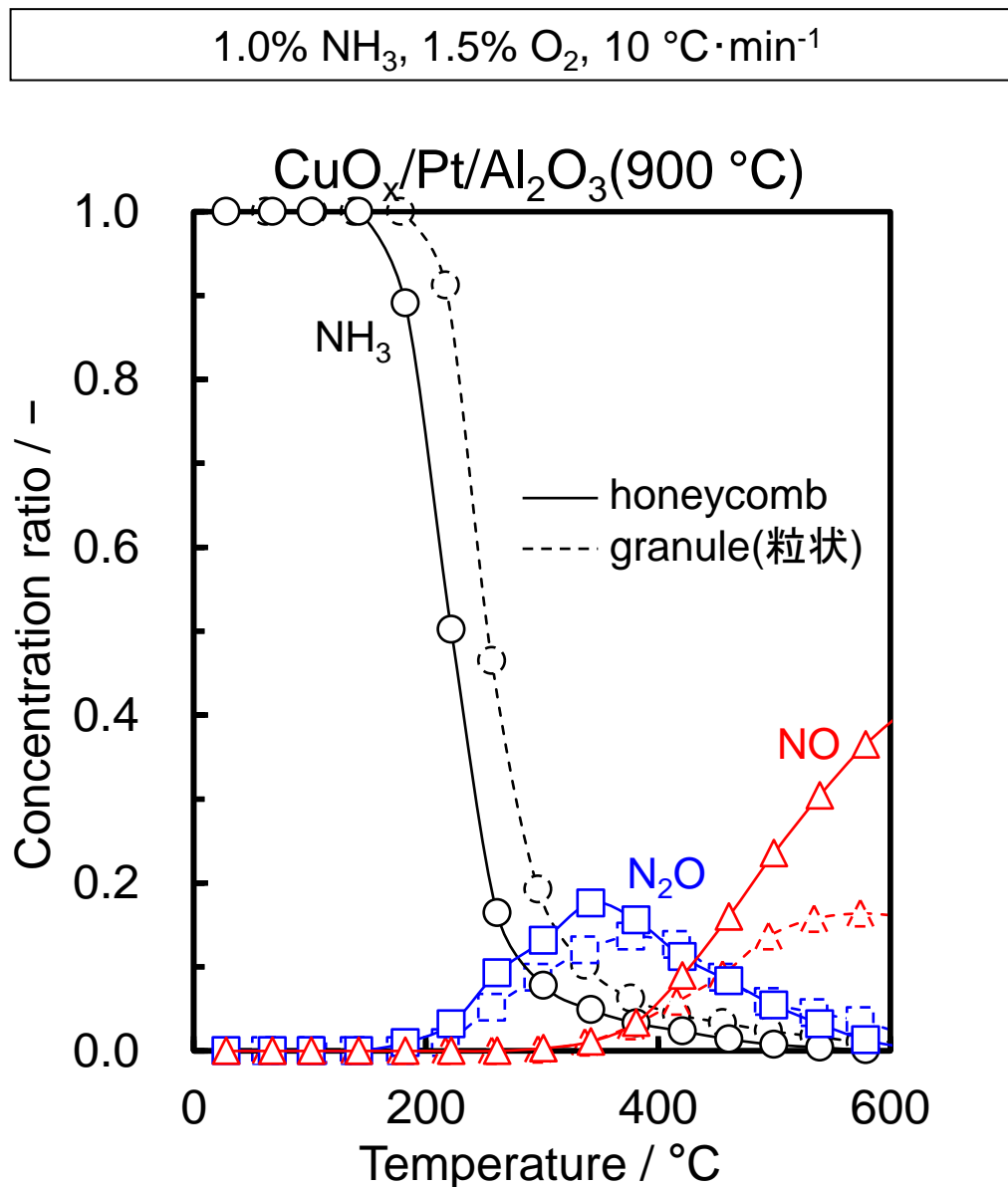
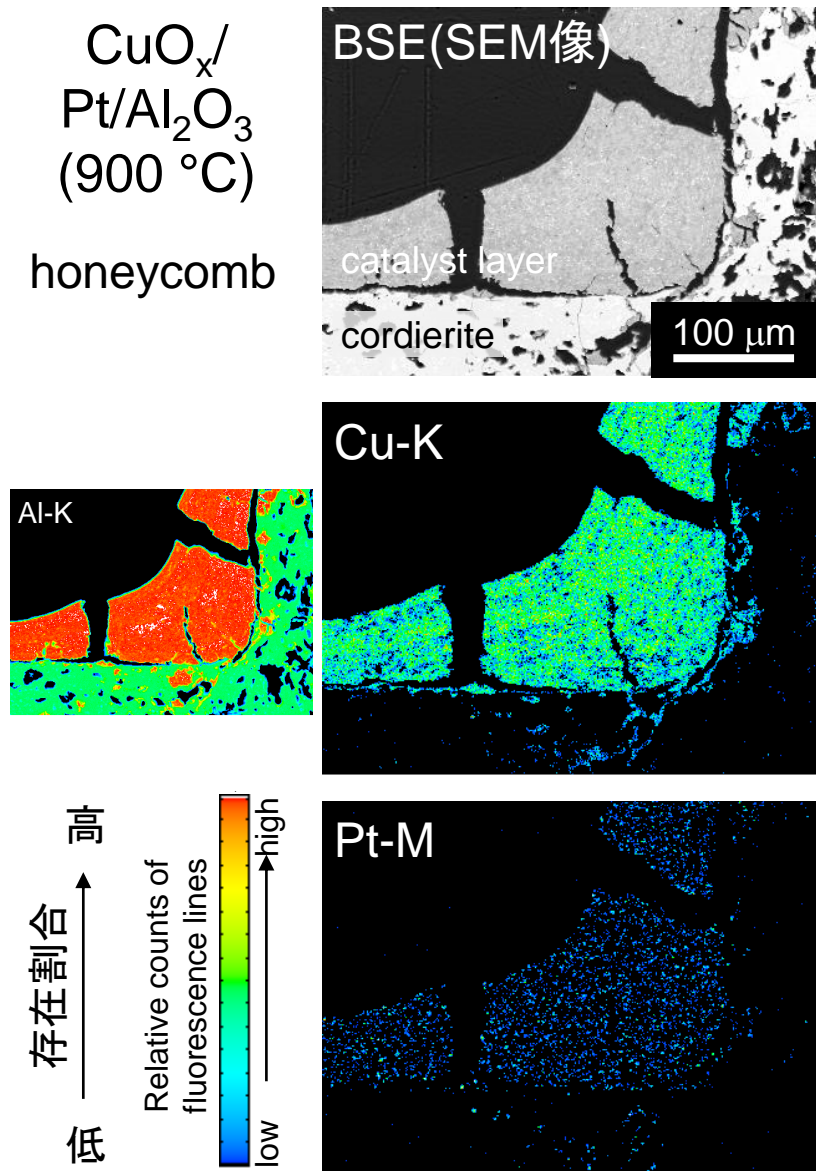
Relative counts of fluorescence lines
↑ high
↓ low

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。

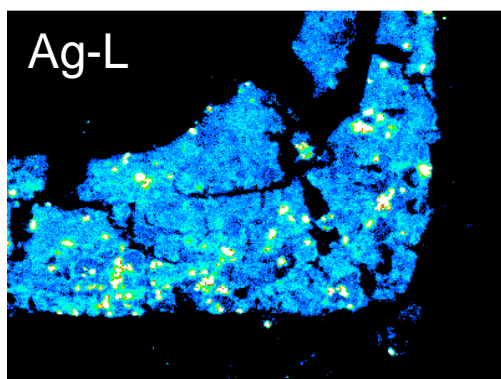
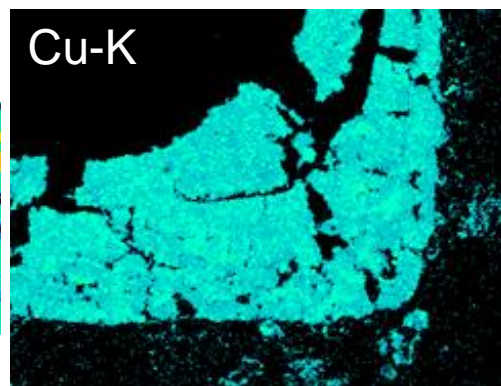
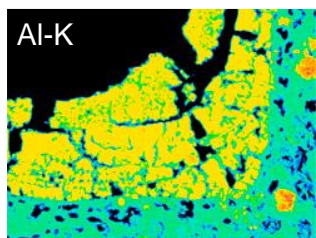
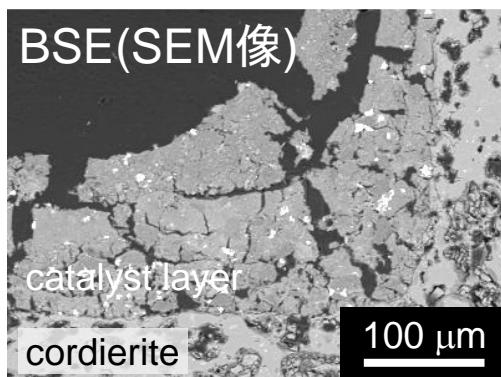
CuO_x/Pt/Al₂O₃(900 °C)触媒の反応特性



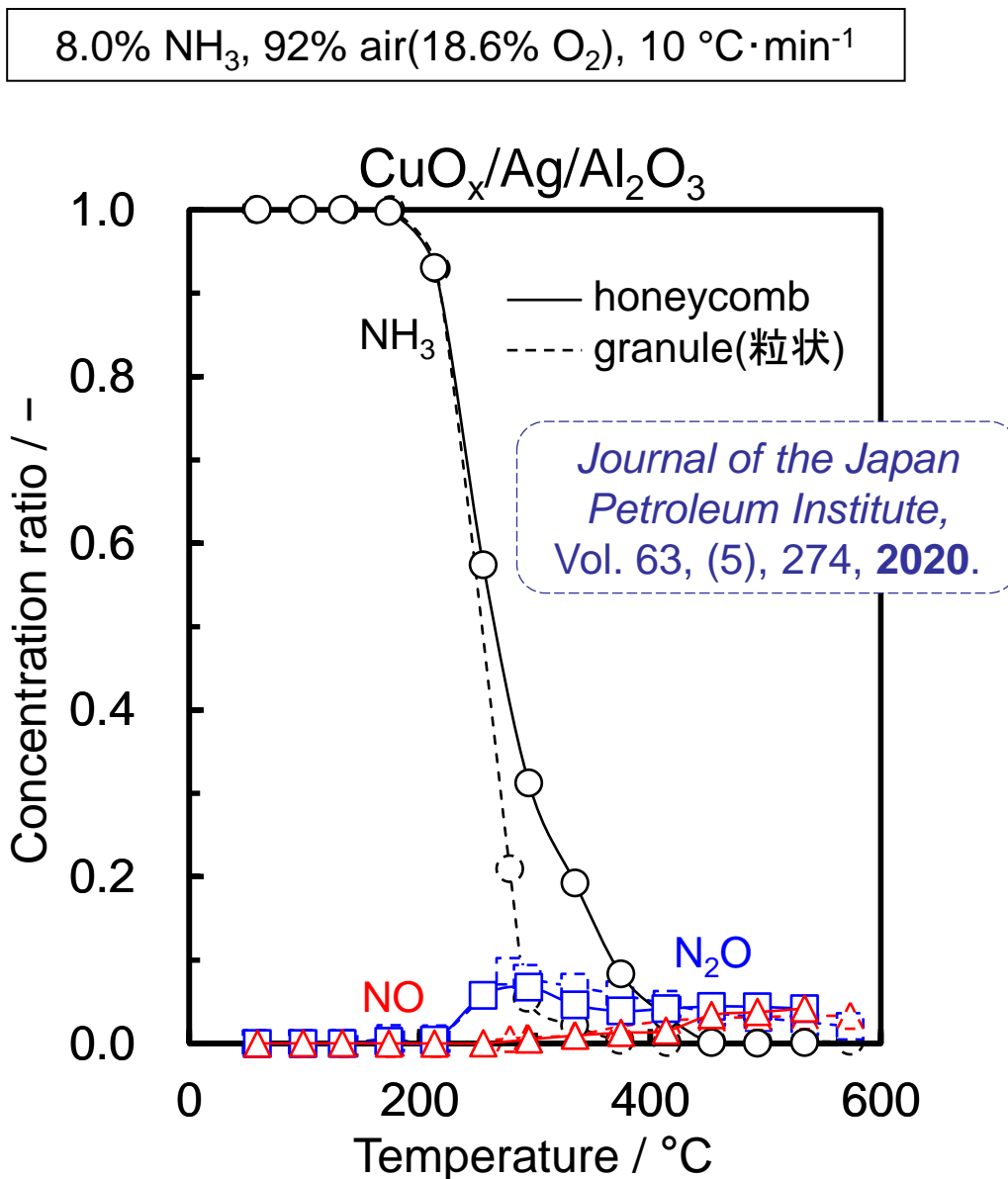
CuO_x/Pt/Al₂O₃は高活性であるがN₂O/NOを生成した。

CuO_x/Ag/Al₂O₃触媒の反応特性

CuO_x/
Ag/Al₂O₃
honeycomb



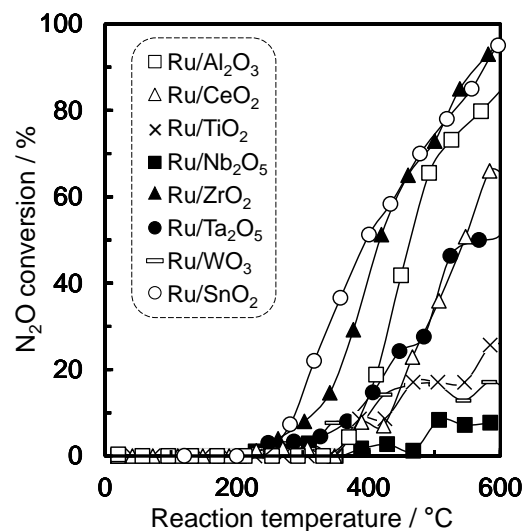
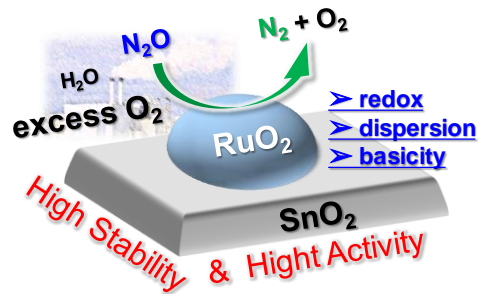
存在割合 ↑
↑ high
Relative counts of fluorescence lines
↑ high
↓ low
↓ low



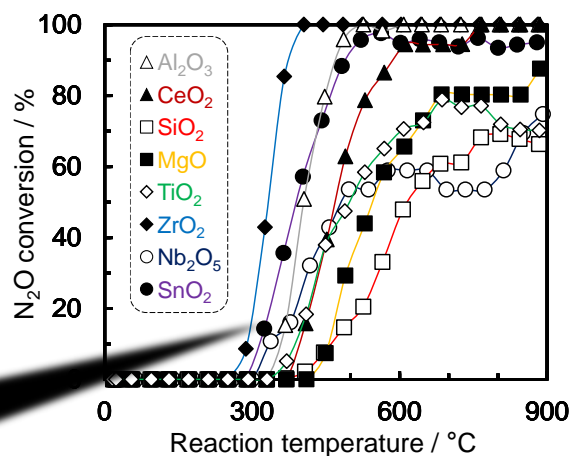
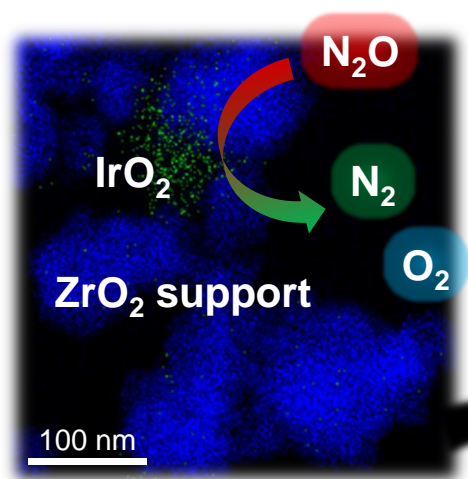
CuO_x/Ag/Al₂O₃はNH₃燃焼完結後もN₂O/NOの生成を抑制したが10ppm以下ではなかった。

副生したN₂Oの分解触媒の開発

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.



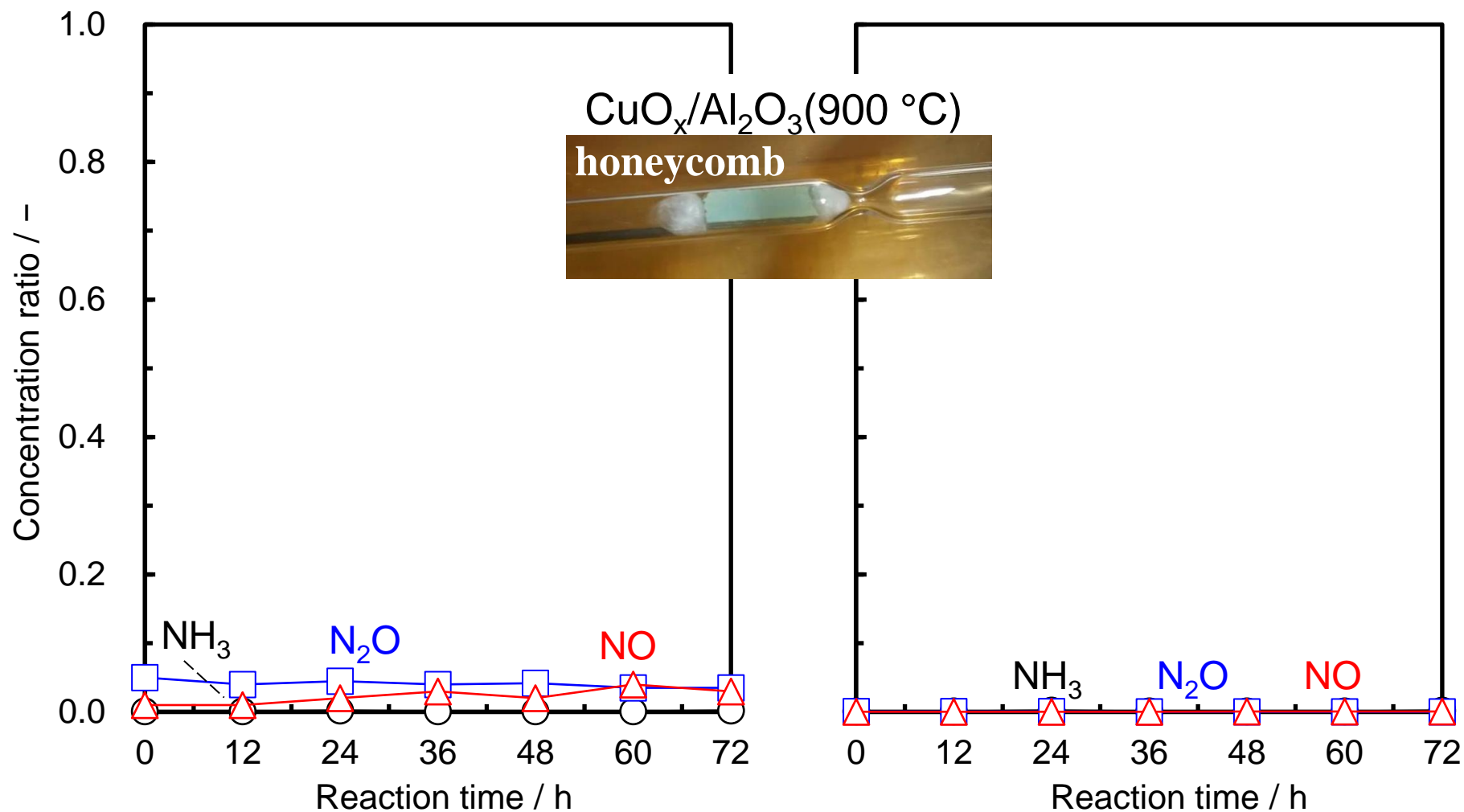
Catalysis Communications, Vol.
149, 106208, 2021.

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)触媒の反応特性③

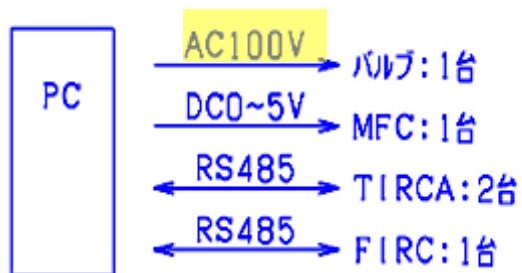
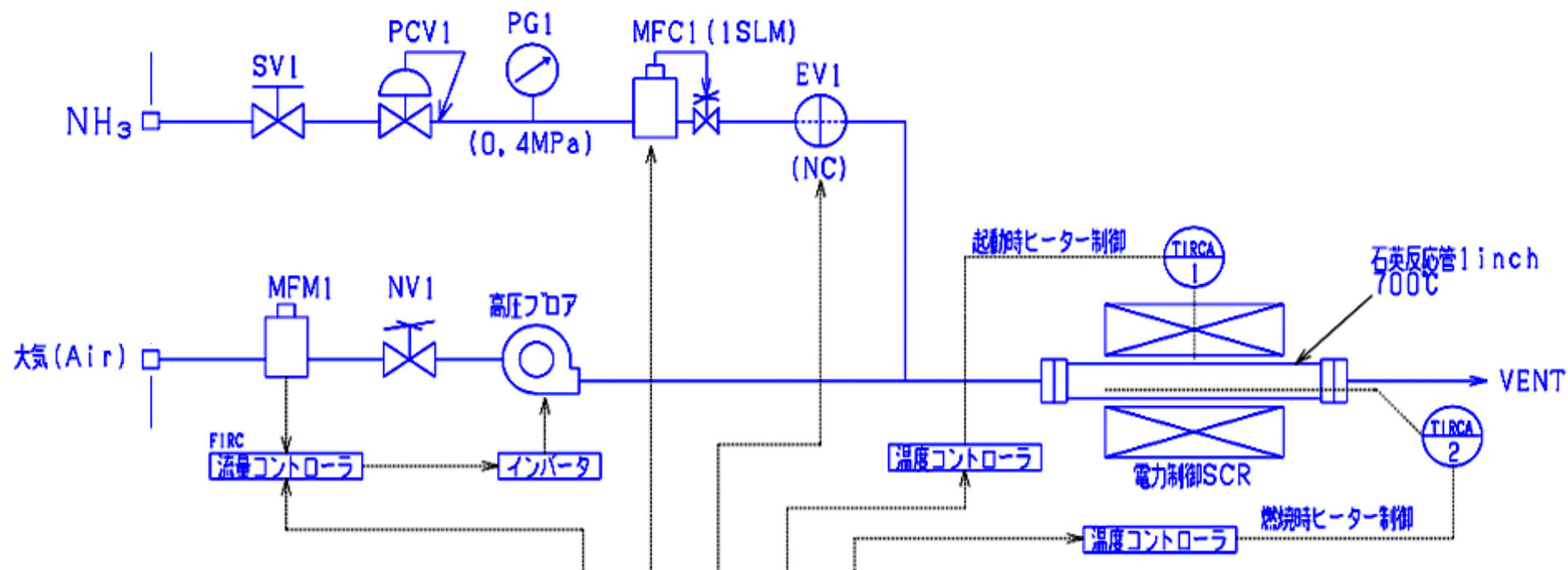
8.0% NH₃, 92% air(18.6% O₂), 600 °C.

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。

オンサイト(on-site)触媒浄化装置の設計

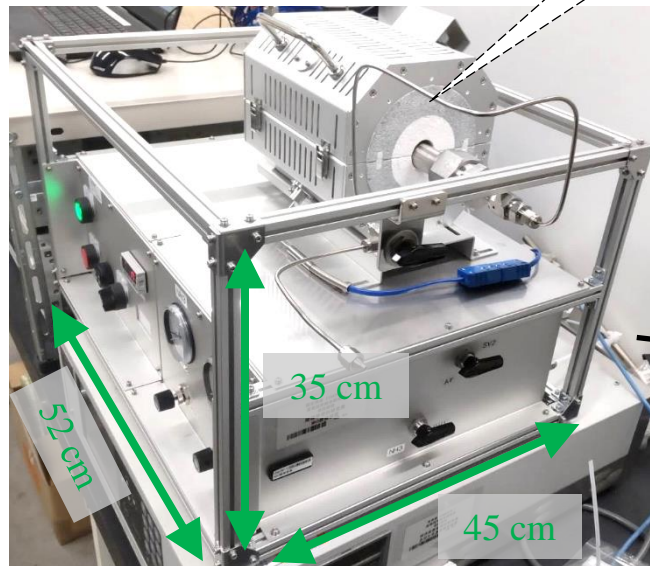


自動シーケンスプログラム
温度、流量各種データ収録
データトレンドソフト

オンサイト(on-site)触媒浄化装置の作成



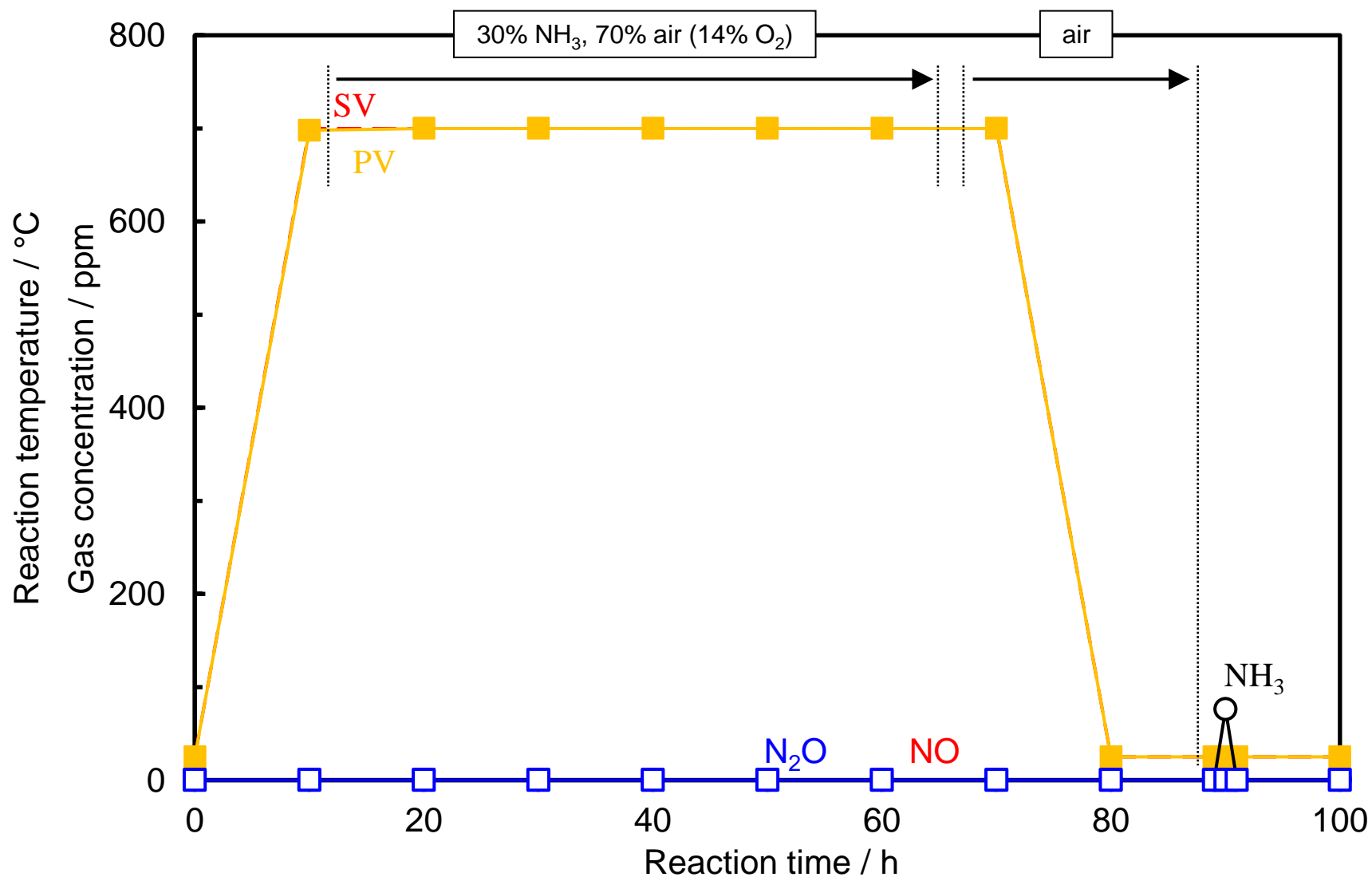
$\text{CuO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ $\Phi 15 * 50 \text{ mm}$



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/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。

実用を想定した長時間反応試験



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。**

新技術の特徴・従来技術との比較

- NH₃冷媒・燃料利用機器のNH₃をon-site(その場)で回収・浄化できる触媒分解装置(システム)の開発に成功した。
- 従来ではNH₃のon-siteで回収・浄化できる装置がなかった。
- 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た。

企業への期待

- 機械、装置、触媒の技術を持つ、企業との共同研究を希望。

問い合わせ先

国立研究開発法人産業技術総合研究所

材料・化学領域 連携推進室

イノベーションコーディネータ

浅川 真澄

TEL 029-861-4473

FAX 029-862-6048

e-mail masumi-asakawa@aist.go.jp