#### 研究成果報告書 科学研究費助成事業

今和 4 年 6 月 2 3 日現在

機関番号: 10101

研究種目: 基盤研究(B)(一般)

研究期間: 2019~2021

課題番号: 19H02653

研究課題名(和文)マイクロスケール反応熱循環機構を持つエクセルギー再生型酸素製造デバイスの開発

研究課題名(英文) Development of exergy recuperating type oxygen production device with a micro-scale reaction heat circulation mechanism.

#### 研究代表者

能村 貴宏 (Nomura, Takahiro)

北海道大学・工学研究院・准教授

研究者番号:50714523

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文):空気から純酸素利用への転換が産業の省エネ・CO2排出削減に必須である。しかし、深冷分離法による酸素製造はエネルギー過剰消費プロセスであり、新たな技術が求められている。そこで本研究では、省エネルギー酸素製造プロセスとして、圧力スウィング吸着法に着目し、マイクロスケール反応熱循環機構を持つ酸素製造デバイスの開発を目的とした。成果として、酸素吸脱蔵時にヒステリシスの無い新たな酸素吸蔵材料の合成に成功した。また、酸素吸蔵材料と潜熱蓄熱材料からなる反応熱制御デバイスを開発し、酸素吸脱蔵時における反応熱制御・循環機能を確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義
不研究で見出した新たな酸素吸蔵材料およびマイクロスケール反応熱循環機構を持つ酸素製造デバイスを用いた
圧力スウィング型酸素製造技術を確立することで、従来の深冷分離法と比較して50%以上の消費エネルギーの削減が期待できる。この技術を、Oxy-fuel燃焼用の酸素製造プロセスとして導入することで、低コストでの排ガスからの容易なC02分離回収が期待できる。また、本研究で開発を目指した潜熱蓄熱を利用した反応熱制御プロセスは、化学反応熱の制御に十分な容量と蓄放熱速度を持つことが明らかとなった。今後、この技術を他の反応プロセスの新たな技術基盤となる可能性がある。 ロセスへの展開し、検証することで反応熱制御プロセスの新たな技術基盤となる可能性がある。

研究成果の概要(英文): Converting from air to pure oxygen utilization technology is essential for energy conservation and CO2 emission reduction in industrial sector. However, oxygen production by cryogenic distillation method is an excessively energy-consuming process. Therefore, an advanced 02 production process is required. Therefore, this study focused on the pressure swing adsorption method as an energy-saving oxygen production process, and aimed to develop an oxygen production device with a micro-scale reaction heat circulation mechanism. As a result, we succeeded in synthesizing a new oxygen storage material without hysteresis during oxygen adsorption and desorption. We also developed a reaction heat control device consisting of an oxygen storage material and a latent heat storage material, and confirmed the reaction heat control and circulation functions during oxygen absorption and desorption.

研究分野: エネルギー化学工学

キーワード: エクセルギー 酸素 蓄熱 マイクロカプセル ブラウンミラーライト

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等に ついては、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 1.研究開始当初の背景

空気から純酸素利用へのシフトによる各種プロセス(燃焼等)からの窒素削減は、燃料流束・燃焼温度の向上、燃料消費量の削減のみならず、排ガスからの容易な  $CO_2$  分離をもたらす。即ち、省エネ、 $CO_2$  排出量削減(及び分離)、生産性向上を同時に実現できる。しかし現行の深冷分離法は理論空気分離エネルギーの  $6\sim8$  倍  $(0.3\sim0.4 \text{kWh/Nm}^3-O_2)$  もの電力を消費するエネルギー過剰消費プロセスである。よって純酸素利用への技術転換には、深冷分離に替わる省エネルギー(低コスト)酸素製造技術の確立がキーテクノロジーとなる。

酸素吸蔵材(Oxygen Storage Material: OSM)を用いた圧力スウィング吸着法(Pressure Swing Adsorption: PSA ) が新しい酸素製造技術として注目されている。PSA では、酸素分圧を変化(= スウィング)させることで OSM から酸素のみを選択的に吸脱着し、空気から酸素を分離するこ とができる。PSA に適用可能な OSM として、主に金属単体の酸化物とペロブスカイト型の酸化 物に分けられる。 金属単体の酸化物は Mn₂O₃/Mn₃O₄、CuO/Cu₂O、CoO/Co₃O₄ などの酸化還元可 能な金属酸化物の利用が検討されている。しかし、これらの酸化物は酸化還元反応を可逆的に行 える温度が 700~1000°C と高く装置や運用のコスト増大が懸念される。 PSA 用のペロブスカイト 型酸化物として Sr-Fe-O 系が有名である。 特に、 Sr<sub>0.76</sub>Ca<sub>0.24</sub>FeO<sub>2.5+δ</sub>は酸素吸放出速度が速く大気 圧の酸素濃度(21.3 kPa)で酸素を吸収し、高い放出圧力(3-5 kPa)[1]で酸素を放出できる有 望な OSM である。しかし、最大酸素吸蔵量は約 1.6 mass%と低いため 1 cycle で製造できる酸 素量は制限される。Motohashi et al.によって報告された Ca2AlMnO5+8は温度や圧力変化により 約 3.0 mass%の酸素を吸放出可能な新しい OSM である[2]。Ca₂AlMnO₅₊。は MnO₆ からなる 8 面 体と AlO4 からなる 4 面体配位が交互に層状に積み重なっているブラウンミラーライト型構造  $(A_2B_2O_5)$ を持つ。 $Ca_2AlMnO_{5+\delta}$ が酸素を吸収する時、一部の  $Mn^{3+}$ が  $Mn^{4+}$ へと酸化し、一部の 4面体構造の AlO4が 8 面体構造の AlO6に変化し酸化物の構造中に酸素を吸収できる。  $Ca_2AlMnO_{5+\delta}$ は最大 $\delta=0.5$  まで酸化することが可能でこれは重量変化にすると 3.3 mass%であ り、他の OSM と比較して大きな値であるため、PSA 法に用いる OSM として有望である。我々 の研究グループでは液相燃焼合成法にて単相 Ca₂AlMnO₅ の合成に成功し、その酸素吸脱蔵性能 を明らかにした[3]。その結果、本材料の平衡酸素吸蔵圧/脱蔵圧-温度の関係には大きなヒステリ シスが存在することがわかった。ヒステリシスは操業時の圧力スウィング幅の増加につながるた め、これを低減することが実用化に向けた重要な課題であることを認識した。

圧力スウィングのみへのエネルギーの投入で PSA を操業できれば理想的な省エネ酸素製造が可能となるが、その実現は極めて難しい。酸素吸蔵材では吸蔵時に発熱、脱蔵時に吸熱反応を伴うため、吸蔵時には迅速に熱を除去し、脱蔵時は外部から熱を投入することで操業酸素圧を制御する必要があるためである。例えば、OSM としてよく研究されている  $SrFeO_3$  の反応熱は  $O_2$  を 1  $m^3$  当たり製造する際の反応熱は約 2.48 kWh  $m^3$ - $O_2$  であり、これは酸素の理論最小空気分離エネルギーの実に約 50 倍に相当する。一方、酸素吸蔵時の反応熱を酸素脱蔵時の吸熱反応の熱源として循環利用できれば理想的な省エネルギー酸素製造が可能となるが、未だ実現されていない。即ち、省エネ PSA 酸素製造の真の実現には、高性能酸素吸蔵材の開発だけではなく、吸蔵/脱蔵工程間の反応熱循環機構の確立が必要である。

反応熱循環機構の根幹として潜熱蓄熱技術が有望である。潜熱蓄熱法は相変化物質(Phase Change Material: PCM)の固液相変化潜熱を利用するため高密度蓄熱可能である。また相変化温度一定で蓄放熱による"パッシブ"な熱制御ができる。先行研究(若手研究(A) 15H05567)において申請者は  $500^{\circ}$ C 程度で高密度、高速蓄放熱可能なコア-シェル型の合金系マイクロカプセルPCM (MEPCM、コア: Al 系合金 PCM - シェル:  $Al_2O_3$ 、直径  $30~\mu m$  )開発に成功した(図 1) [4]。MEPCM はシェルが  $Al_2O_3$  のため、セラミックス粒子としてハンドリングでき、各種粉体と容易に複合化できる。この特徴を吟味すると、MEPCM を OSM と混合するのみで互いにマイクロスケールで近接し、潜熱蓄放熱に基づく熱制御機能が発揮する可能性がある。そこで、OSM と MEPCM の複合化によるマイクロスケール反応熱制御機構を持つ酸素製造デバイスの可能性を着想した。

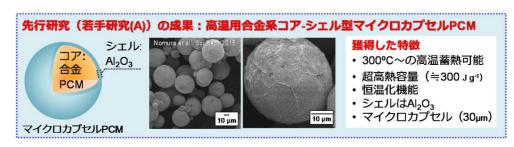


図 1 先行研究 ( 若手研究(A) 15H05567 ) の成果: 高温用合金系コア-シェル型マイクロカプセル PCM

#### 2.研究の目的

本研究は、大きな酸素貯蔵能を持つブラウンミラーライト型酸素吸蔵材を用いた PSA と最先端潜熱蓄熱技術の融合によるマイクロスケールでの反応熱循環機構を持つ超省エネ酸素デバイスの開発を目的とする。図 2 は提案する反応熱循環型 PSA の原理、酸素製造デバイス内の熱と酸素流れの模式図を示す。酸素吸蔵材と MEPCM をマイクロスケールで近接させることで、酸素吸蔵時の発熱反応熱を温度差極小で MEPCM に融点 Tm 一定温度で蓄熱し、反応温度、圧力を一定に制御できる。脱蔵時は MEPCM が融点 Tm 一定温度の熱源となり、脱蔵反応熱が酸素吸蔵材へ供給される。即ち、MEPCM を用いたパッシブかつマイクロスケールの反応熱再生循環原理である。この原理で反応熱は再生、循環し吸脱蔵プロセスは熱的に自律するので理想的には所要エネルギーが吸脱蔵時の圧力スウィングに必要な動力のみとなり省エネルギー酸素製造プロセスが実現できる。また、仕事(ここでは圧力スウィング)を加え反応温度を制御し排熱(ここでは吸蔵時の反応熱)を再生し循環するのは、次世代エネルギー変換のパラダイムである「エクセルギー再生」原理の派生形である。即ち、本研究は超高熱容量を持つ MEPCM を介することでマイクロスケールでのエクセルギー再生原理を達成する画期的な試みである。また、この機構は反応を伴う他のガス分離システムにも幅広く適用できる可能性がある。

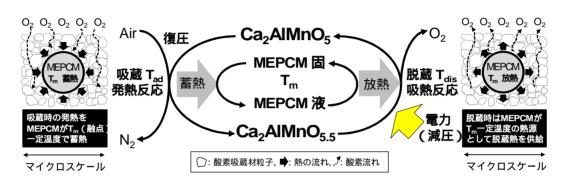


図2 反応熱循環型 PSA の原理と MEPCM/酸素吸蔵材周辺の熱と酸素流れの模式図

#### 3.研究の方法

本研究では、主に 1) 新規酸素吸蔵材料の探求と性能向上と、2) 反応熱循環型酸素製造デバイスの開発と伝熱・反応特性調査を実施した。

# 1) 新規酸素吸蔵材料の探求と性能向上

先行研究にて合成に成功している  $Ca_2AlMnO_5$  を起点として、各カチオンサイトを置換した際に酸素吸放出特性が向上する機能元素を第一原理計算より予測し、これらを微量ドープした新規酸素吸蔵材を液相燃焼合成により試作した。PCT(平衡酸素圧・組成・温度)特性や酸素吸脱蔵の反応速度を実測すると共に、STEM-EELS により局所原子・電子構造変化を検出し、第一原理計算との比較を実施した。

## 2) 反応熱循環型酸素製造デバイスの開発と伝熱・反応特性調査

OSM と MEPCM のペレットデバイス化により、反応熱制御機構を有した酸素製造デバイス を開発し、PCT 特性装置及びラボスケールの PSA 装置によりその酸素吸脱蔵特性及び伝熱特性 を調査した。新規 OSM は開発段階にあったため、OSM として  $Sr_{0.76}Ca_{0.24}FeO_{2.5+6}$  粉体を、PCM として Al ( 融点  $660^{\circ}C$  ) をコア、 $Al_2O_3$  をシェルとする直径  $30~\mu m$  程度の MEPCM を使用した。

# 4. 研究成果

#### 1) 新規酸素吸蔵材料の探求と性能向上

新たな OSM として、 $Ca_2Al_{1-x}Fe_xO_{5+\delta}$ 、 $Ca_2Al_{1-x}Y_xMnO_{5+\delta}$ 、 $Sr_xCa_{(2-x)}AlMnO_{5+\delta}$ 、などを見出した。 $Ca_2Al_{1-x}Fe_xO_{5+\delta}$  は、起点とした  $Ca_2AlMnO_5$  と比較して低温作動が可能となった。PSA プロセスでの利用を想定した時、吸蔵温度は 112 °C もの低温化が可能であることがわかった。 $Ca_2Al_{1-x}Y_xMnO_{5+\delta}$  は、 $Ca_2Al_{1-x}Fe_xO_{5+\delta}$  とは反対に、起点とした  $Ca_2AlMnO_5$  よりも 100 K 程度高温で作動する性能を示した。PSA として、高温作動は技術的な困難がある一方、700 °C 程度で作動する高温ケミカルヒートポンプ用の化学蓄熱材としても有望であると考えられる。 $Sr_xCa_{(2-x)}AlMnO_{5+\delta}$  では、Sr ドープ量の調整によりヒステリシスをほとんど解消することに成功した。また、50 cycles の繰返し酸素吸脱蔵試験においても性能は低下しないことが示された。さらに、酸素吸脱蔵プロセスに投入されるエクセルギー最小化の観点からドープ量の最適化し、x=0.80 がこの系においては最適なドープ量であることを示した。

## 2) 反応熱循環型酸素製造デバイスの開発と伝熱・反応特性調査

ここでは、充填層型の PSA 試験装置における成果の概要を示す。まず、OSM 粉体とポリビニルアルコール溶液を混合し、直径 3 mm、高さ 3 mm の円柱状に成型した後、 $1200^{\circ}$ C で 6 h 焼結することで OSM ペレットを得た。蓄熱ペレットは MEPCM とガラスフリットを重量比 7:3 で混合し、OSM ペレットと同様の方法で成型し  $800^{\circ}$ C で 2 h 焼結することで作製した。充填層内に OSM ペレットを 115 g 充填した。また、蓄熱による熱制御の効果を調査するために、OMS ペレットの発熱量約 20 J g $^{-1}$  と、蓄熱ペレットの潜熱量 111.6 J g $^{-1}$  の関係から重量比約 5:1 で OSM ペレットを 85.9 g、蓄熱ペレットを 17.4 g ランダムに充填した。次に真空ポンプにて層内を 0.5 kPa まで真空引きし、充填層を  $655^{\circ}$ C に昇温し空気を流量 30 L min $^{-1}$  で流入させ吸蔵試験を開始した。酸素濃度は QMS にて測定し、充填層内の温度は槽内に設置した絶縁被覆 K 型素線熱電対にて測定した。

酸素吸蔵時の充填層の中央部の熱電対 B の温度履歴の結果、OSM ペレットのみを充填した場合、吸蔵開始から温度は上昇し、約 20 sec で最高温度約  $680^{\circ}$ C まで上昇した。一方、OSM ペレット/蓄熱ペレットを混合した充填層では、吸蔵開始から約 15 sec で最高温度約  $670^{\circ}$ C まで上昇したが、OSM ペレットの充填層と比較すると約  $10^{\circ}$ C の層内温度の制御が確認できた。酸素吸収反応に伴う熱収支を検討した結果、OSM/PCM の混合層では、OSM より発生した反応熱のうち、約 60%を PCM によって蓄熱回収できたことがわかった。また、PCM の潜熱蓄熱による蓄熱回収吸収速度を解析した結果、その値は約  $3.4~\mathrm{MW~m^3}$ となり、PCM による超高速の熱制御が可能であることが示された。この迅速な熱制御は、PCM ペレットの熱伝導、熱伝達の高さを示しており、OSM を用いた PSA のみならず、種々の反応系の熱制御技術として MEPCM を用いた熱制御デバイスが有望であることが示された。

#### 参考文献

- [1] Miura, N. et al.: Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>FeO<sub>3-8</sub> as a New Oxygen Sorbent for the High-Temperature Pressure-Swing Adsorption Process. Ind. Eng. Chem. Res., 55 (11), 2016, p. 3091–3096.
- [2] Motohashi, T. et al.: Oxygen Storage Capability of Brownmillerite-Type  $Ca_2AlMnO_{5+\delta}$  and Its Application to Oxygen Enrichment. Chem. Mater. 25 (3), **2013**, p. 372–377.
- [3] Nomura, T. et al.: Solution combustion synthesis of Brownmillerite-type Ca<sub>2</sub>AlMnO<sub>5</sub> as an oxygen storage material. Journal of Alloys and Compounds, 646, 2015, p. 900–905.
- [4] Nomura, T. et al.: Microencapsulation of Metal-based Phase Change Material for High-temperature Thermal Energy Storage. Scientific Reports volume 5, Article number: 9117 (2015)

# 5 . 主な発表論文等

「雑誌論文〕 計4件(うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件)

〔雑誌論文〕 計4件(うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件)	
1.著者名 Ayumu Sato, Genki Saito, Keisuke Abe, Yuji Kunisada, Norihito Sakaguchi, Tomohiro Akiyama, Takahiro Nomura	4.巻 851
2.論文標題 Rapid oxygen storage and release with Brownmillerite-structured Ca2AIMn05	5 . 発行年 2021年
3.雑誌名 Journal of Alloys and Compounds	6.最初と最後の頁 156817
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jallcom.2020.156817	査読の有無   有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著
1.著者名 能村貴宏	4.巻 100
2.論文標題 カルノーパッテリーによるエネルギー貯蔵技術の現状とこれからの展望	5.発行年 2021年
3.雑誌名 日本エネルギー学会機関誌 えねるみくす	6.最初と最後の頁 153-160
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.20550/jieenermix.100.2_153	金読の有無無無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著
1 . 著者名 Tanahashi Keita、Omura Yusei、Naya Hidekazu、Miyazaki Kaho、Saito Genki、Kunisada Yuji、 Sakaguchi Norihito、Nomura Takahiro	4.巻 9
2.論文標題 Sr-Doped Ca2AIMnO5+ for Energy-Saving Oxygen Separation Process	5 . 発行年 2021年
3.雑誌名 ACS Sustainable Chemistry & Engineering	6.最初と最後の頁 9317~9326
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acssuschemeng.1c02077	   査読の有無   有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著
4 # # 4	1 4 <del>44</del>
1 . 著者名	4 . 巻 61
2.論文標題 固液相変化を伴う伝熱現象を利用した潜熱蓄熱技術	5 . 発行年 2022年
3.雑誌名 伝熱	6.最初と最後の頁 19-26
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無無無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著

[学会発表] 計9件(うち招待講演 0件/うち国際学会 3件)
1.発表者名 川口貴大,長俊介,坂井浩紀,能村貴宏
2 . 発表標題 500 級AI-Cu-Si三元系相変化マイクロカプセルの耐久性向上
3.学会等名 化学工学会第51回秋季大会
4 . 発表年 2020年
1.発表者名 高温用AI-Cu-Si三元系合金相変化物質のマイクロカプセル化
2 . 発表標題 川口貴大,長俊介,坂井浩紀,能村貴宏,秋山友宏
3.学会等名 日本鉄鋼協会第180回秋季講演大会
4 . 発表年 2020年
1.発表者名 佐藤亜由夢,阿部圭祐,齊藤元貴,能村貴宏,秋山友宏
2.発表標題 Pt粉末添加による酸素吸蔵材料Ca2AIMn05の吸蔵特性改善
3 . 学会等名 令和元年度鉄鋼協会北海道支部サマーセッション ポスター発表
4.発表年 2019年
1 . 発表者名 Kohei Kashiyama, Sheng Nang, Ade Kurniwan, Hiroki Sakai, Takahiro Nomura
2 . 発表標題 Metallic phase change material for low-temperature thermal management
3 . 学会等名 International Congress on Energy Efficiency and Energy Related Materials (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 Ayumu Sato, Genki Saito, Keisuke Abe, Takahiro Nomura, Tomohiro Akiyama
2.発表標題 SOLUTION COMBUSTION SYNTHESIS OF DOPED Ca2AIMnO5 AS A NEW OXYGEN STORAGE MATERIAL
3.学会等名 SHS2019(XV International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis)(国際学会)
4 . 発表年 2019年
1 . 発表者名 Takahiro Nomura, Nan Sheng, Hiroki Sakai, Yuta Hasegawa, Julalak Yoolerd, Tomohiro Akiyama
2 . 発表標題 Recent Advance on microencapsulated phase change materials for high-temperature applications
3.学会等名 Eurotherm Seminar#112(国際学会)
4 . 発表年 2019年
1.発表者名 棚橋 慧太・大村 湧生・納谷 英和・齊藤 元貴・Ade Kurniawan・國貞 雄治・坂口 紀史・能村 貴宏
2 . 発表標題 省エネルギー空気分離プロセスへ向けた酸素貯蔵材料Ca2-xSrxAIMnO5+ のSrドープ量最適化
3 . 学会等名 化学工学会 第52回秋季大会
4 . 発表年 2021年
1 . 発表者名 納谷英和・大村 湧生・ 棚橋 慧太・ 坂口 紀史・國貞 雄治・能村 貴宏
2 . 発表標題 酸素吸蔵材料Ca2AI1-xYxMnO5+ の酸素吸脱蔵特性調査
3.学会等名 化学工学会 第52回秋季大会
4 . 発表年 2021年

1	I . 発表者名 大村 湧生・棚橋慧太・納谷英和・Ade kuriawan・能村貴宏
2	2.発表標題
	圧力スウィング型空気分離プロセスにおける酸素吸蔵材料の反応・熱挙動の調査
3	3.学会等名
	化学工学会 第52回秋季大会
4	1.発表年
	2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6.研究組織

. 6	. 研究組織		
	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
	國貞 雄治	北海道大学・工学研究院・助教	
研究分担者	(Kunisada Yuji)		
	(00591075)	(10101)	
	坂口 紀史	北海道大学・工学研究院・准教授	
研究分担者	(Sakaguchi Norihito)		
	(70344489)	(10101)	
	秋山 友宏	北海道大学・工学研究院・教授	削除:2019年11月28日
研究分担者	(Akiyama Tomohiro)		
	(50175808)	(10101)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------