

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 20 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14456

研究課題名（和文）3D造形構造体触媒の機械学習を応用した設計に向けた基礎研究

研究課題名（英文）Basic research for the design of 3D modeling structured catalysts with the application of machine learning

研究代表者

福田 貴史（Fukuda, Takashi）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：50734969

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、3D積層造形技術を用いて従来のハニカム構造を上回る新しい触媒構造体の開発を目指した。2021年度は、数値流体力学（CFD）シミュレーションと反応試験により有望な格子構造を特定し、高い反応性能を確認した。2022年度は、金属担持の不均一性を改善するため、触媒調製方法を改良し、液相反応のモデル反応装置を構築した。2023年度は、脱気操作を加えた触媒調製方法を導入し、反応性能の均一化を図ったが、液相反応および気液二相反応では依然として反応性能が低いことが示唆された。本研究は、気相反応における新しい触媒構造体の有効性を示し、液相および気液二相反応の課題を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、3Dプリント技術を活用することで、従来法では製作不可能であった複雑形状の触媒構造を製作し、従来の構造体の一つであるハニカム構造を上回る性能を実現した。化学品の製造、排気ガス浄化、ガスセンサなど多様なプロセスにおいて重要な役割を果たす固体触媒の高効率化につながり、触媒金属用レアメタルの使用量の削減につながる。液相反応系へ適用するためには、より微細な孔構造を可能とする3D造形技術が重要であることが示唆された。本研究で明らかになった課題を解決することで、より広範な持続可能な化学プロセスの実現と産業競争力強化への貢献が期待される。

研究成果の概要（英文）：The research aimed to optimize catalytic performance using 3D-printed structures. In 2021, Ni/alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts were developed and evaluated via Computational Fluid Dynamics (CFD) simulations, revealing novel lattice structures surpassing traditional designs. Challenges emerged in 2022, with metal distribution issues affecting performance under higher flow rates, prompting refinement of fabrication techniques. Liquid-phase studies in 2023 underscored the importance of precise structural control for effective performance across diverse reaction conditions. These findings emphasize ongoing efforts to enhance catalytic efficiency through advanced manufacturing approaches, targeting improvements in both design and fabrication processes.

研究分野：化学工学

キーワード：構造体触媒 3D積層造形 輸送現象 粉末積層造形法

## 様式 C-19、F-19-1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

固体触媒による不均一系反応は、化学品の製造、排気ガス浄化、ガスセンサなど多様なプロセスにおいて重要な役割を果たしている。これらの反応プロセスを高効率化する上で、反応場の流れ・温度・濃度を最適化するための設計法構築は重要な課題である。伝熱抵抗を極めて低減することとプラグフロー反応器を実現すること、それらの両立は反応プロセスの効率化のための一つの解である。例えば、偏流による物質の偏在は反応率の低下や予期せぬ副反応などを引き起こし、ホットスポットは触媒金属の凝集による失活や副反応の促進などをもたらす。特に粒状触媒を単純に充填しただけの反応器では、触媒充填の不均一性に由来する流動抵抗や滞留、触媒粒子の点接触に由来する伝熱抵抗があり、前記の問題が発生しやすい。触媒の立体構造化(構造体触媒)はこれらを低減する効果的な方法であり、ハニカム、メッシュやフォームなどの形状において構造体触媒の研究開発の歴史が長い。

歴史の長さ反して構造体触媒の構造と製法は限られる。ハニカム、メッシュ構造であれば、押出成形やコルゲートシートの巻き取り製作などで製造できるが、それらの製造方法に起因して製作可能な構造が制限される。フォーム構造であれば、複雑な構造が可能となるがランダムな構造になりがちであり、予期せぬ反応性能の阻害要因となる。製作可能な構造に制限があったことから、構造そのものについての研究は長らく限定的であった。近年、3D造形技術が普及して構造が研究対象として再び注目されるようになり、3Dプリンタにより製造した、金属・セラミックス製の構造体触媒に関する論文は増えつつある[1]。しかしながら、既報では経験に基づいて3D造形で製作する応用研究が先行しており、新規構造体の設計法を提案するための基盤研究はまだほとんど行われていない。

### 2. 研究の目的

本研究では、3D積層造形ならでの形状を持つ構造体を対象とし、各種構造が構造体触媒としての反応性能に及ぼす影響を調査する。構造パラメータや流体物性などを制御変数、反応率(ないしは圧力損失等を組み合わせたパラメータ)を目的変数とする相関式化のような、解析的な設計法を開発につながる基礎研究を実施する。具体的には、気相、液相、気液二相等の反応系において、高効率な触媒を設計し、実証することを目指す。その過程で、3D積層造形技術を用いて、従来のハニカム構造を上回る反応性能を持つ新しい触媒構造体を開発することを目指す。

### 3. 研究の方法

#### (1)モデル反応:

Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が活性をもつと思われる反応系を選定した。

①気相反応: CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>改質反応(CH<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub>=2CO+2H<sub>2</sub>-247kJ/mol)、

②液相反応: 鈴木-宮浦カップリング反応によるビアリアル合成

(例えば、Ar<sub>1</sub>-X + Ar<sub>2</sub>-B(OH)<sub>2</sub>=Ar<sub>1</sub>-Ar<sub>2</sub> + BX(OH)<sub>2</sub>)

③気液二相反応: ニトロベンゼンの水素還元反応(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>+3H<sub>2</sub>= C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>+2H<sub>2</sub>O)

#### (2)触媒調製:

構造体の材質として $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を採用した。セラミックスは金属と比較して腐食性流体への耐性が期待できるためである。また1600℃の焼結温度に耐え、かつ広く触媒担体として用いられているためである。セラミックス( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)およびバインダー(ナイロン)粉末をレーザー焼結させる粉末積層造形法により、CAD図面に基づく構造体を作製した。

モデル反応①~③に適用可能と考えられたNi/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を採用することとした。複雑構造の内部まで金属担持可能な含浸法が好適と考えられる。含浸液を含む調製法は文献[2]を参照した。

#### (3)構造体触媒の評価:

構造パラメータ(セルサイズ、基材厚み、基材の多孔性など)及び流体パラメータ(粘度、熱伝導度、拡散係数、反応熱など)が原料転化率等の反応性能に影響を及ぼすと予想される。市販ソフトウェアのCOMSOL Multiphysics®を用いた数値流体力学(CFD)計算により、好適な反応性能が得られる構造体形状を探索する。速度場、濃度場、温度場を連成して解く数値モデルを採用した。CFD計算に先立ち、計算に必要な反応速度パラメータは粉末状のNi/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いることで反応律速域のパラメータを反応試験により取得した。

CFD計算に基づき各種構造体の反応性能を比較し、反応試験により計算結果を検証した。

### 4. 研究成果

文献[2]に基づく調製法において、気相反応(①)の試験に基づき、必要な含浸時間を特定した。

メタン転化率の上限と見られた 24 時間を含浸時間とした。触媒有効係数が 0.99<と試算されることから、粉末触媒から得られた反応速度パラメータを反応律速域のものとみなして CFD シミュレータに取り込んだ。構造体として、比較対象として従来の直線状の貫通孔をもつハニカム (HC) を、3D 造形技術ならではの構造体として、格子構造 (JG、JG'、JG'')、球充填構造 (FCC、BCC、SC) を作製することとした。これらは構造パラメータによって構造を規定できることから解析しやすく、基礎研究に適していると考えられる。

構造体を 3D 積層造形する際の制約として、未焼結粉を除去するために 2 mm 程度の孔が必要となる。この制約下で、各種の構造体の形状データを用意し、シミュレータ上で反応性能を比較した。その結果、(メタン転化率[%])/((圧力損失[Pa])・(幾何学的表面積[m<sup>2</sup>]))の指標において、数種の格子構造でハニカム構造や球充填構造よりも有望であることを見出した。反応試験においても格子構造の高い指標値が確認された。

前記 CFD 計算にて検討した各種形状の構造体触媒について、気相反応(①)の試験を実施した。空間速度 (SV 値) 4000 [1/h]程度において、両者の反応性能が近い値をとり、格子>単純ハニカム>球充填の序列の傾向が一致することを確認した。しかしながら、SV 値の増大とともに反応性能が低下する傾向は、反応試験では CFD 計算のそれよりも低下幅が有意に大きい傾向であった。

この要因を調査するために反応後の構造体触媒を切断し、LIBS (レーザ有機ブレイクダウン分光法) による断面分析を行った。結果、表面から遠い位置の金属担持量が乏しいことが分かった。触媒調製時における金属前駆体液の含浸が構造体内部まで充分行き届いていなかったと考えられる。

体積当たりで最大の反応性能を志向する際、構造体触媒への金属担持は内部までムラなく均一であることが、基礎研究の段階からも好ましい。構造体が多孔質であるため含浸が速やかに行われると予想したこと、反応性能に再現性があったことから本課題の発見が遅れたが、調製時の脱気等の操作を加えることにより改善を図っている。

前述のとおり、検討の過程で明らかになった課題として、現状の粉末積層造形法では、未使用原料の粉抜きのために構造体が 2 mm 程度の貫通孔を要するという制限が挙げられる。一般に、固体触媒反応において反応律速域の性能を得る条件の目安として、ペクレ数 (= [流速]/[触媒表面への物質供給速度]) と第 2 ダムケラー数 (= [反応速度]/[触媒表面への物質供給速度]) がともに大きくとも 0.1 以下であることが知られている。前述の液中での含浸ムラにも関連があると想像されるが、液相反応系(②)においては、前記貫通孔が反応原料の供給にあたっての物質移動抵抗要因と見積もられ、本研究で製作できる構造体では反応性能が低下することが示唆された。気液二相系反応においても、液相を介した固体触媒反応であるため、同様の問題が予想される。液相および気液二相反応(③)への適用には、粉末造形技術の進化を含めさらなる改良が必要である。各種構造パラメータが目的変数に及ぼす影響が複雑な場合は機械学習の活用が好ましい。構造体触媒の設計法を確立し、反応ごとに最適な構造体触媒を迅速に提案できる設計システムが依然重要である。

#### 参考文献

- [1] C. Parra-Cabrera, et al., Chemical Society Reviews, 2018, 47, 209-230
- [2] A.Fouskas, et al., Applied Catalysis A: General, 2014, 474, 125-134

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Fukuda Takashi, Harada Ryo Makoto	4. 巻 12
2. 論文標題 Analysis of Aspect Ratio in a Miniature Rectangle Channel for Low Frictional Resistance	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Micromachines	6. 最初と最後の頁 1580 ~ 1580
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/mi12121580	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
研究協力者	嶋村 彰紘  (SHIMAMURA Akihiro)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・マルチマテリアル研究部門・主任研究員  (82626)	

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