

令和 6 年 5 月 24 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K18993

研究課題名（和文）蓄熱触媒によるエクセルギー再生コプロダクション

研究課題名（英文）Coproductioin with exergy recuperation technology using thermal storage catalysts.

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） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：触媒反応の熱制御は、触媒の性能、寿命を左右する最重要要素の一つである。反応が触媒近傍のナノ・マイクロスケールで生じることを考えると、従来の多管式やプレート式などの反応器設計レベルのミリ・センチスケールでの「見かけ」の熱制御技術から、ナノ・マイクロスケールでの反応熱制御技術への進化が必要である。本研究では、コア-シェル型の相変化マイクロカプセルへの触媒/触媒担持によって、超高熱容量・一定温度での熱入出力が可能なヒートレシーバー/ドナー機能を持つ「蓄熱触媒」を開発を達成した。さらに、エクセルギー再生型のコプロダクションを実現可能な「蓄熱型」の新たな反応器設計の可能性を実験的に示すことができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

開発した蓄熱触媒の基本コンセプトは、使用する触媒や相変化マイクロカプセルの種類を適切に選択することであらゆる反応系に応用することができる。先行研究にて広い温度範囲で作動可能な相変化マイクロカプセルの製造技術の基礎を確立していることから、本研究で主ターゲットとしたCO₂メタネーション（発熱反応）やアンモニア分解（吸熱反応）への適用など早期の実装もまた視野に入る。この蓄熱触媒を使ったエクセルギー再生コプロダクションは、排熱そのものを発生させない化学プロセスを実現できる。即ち、既往の排熱利用のパラダイムを「排熱レス」技術基盤のパラダイムへとシフトさせる可能性がある。

研究成果の概要（英文）：Thermal control of catalytic reactions is one of the most important factors influencing catalyst performance and lifetime. Considering that reactions occur at the nano- and micro-scale in the vicinity of the catalyst, it is necessary to evolve from conventional apparent thermal management techniques at the mm and cm scale at the reactor design level, such as multi-tube and plate type heat exchanger, to reaction thermal managements at the nano- and micro-scale. In this study, the development of a thermal energy storage catalyst with heat receiver/donor functionality, capable of high heat capacity and constant temperature heat input/output, was achieved by catalyst/catalyst support on core-shell type phase change microcapsules. Furthermore, the possibility of designing a new heat storage-type reactor capable of coproduction with exergy recuperation technology was experimentally demonstrated.

研究分野：エネルギー化学工学

キーワード：エクセルギー再生 コプロダクション 触媒 蓄熱 熱制御 マイクロカプセル

1. 研究開始当初の背景

触媒反応の熱制御は、触媒の性能、寿命を左右する最重要要素の一つである。反応が触媒近傍のナノ・マイクロスケールで生じることを考えると、従来の多管式やプレート式などの反応器設計レベルのミリ・センチスケールでの「見かけ」の熱制御技術(図1従来)から、ナノ・マイクロスケールでの反応熱制御技術への進化が必要である。しかし、ナノ・マイクロスケールで触媒反応熱制御を実現可能なコンセプトは提案されていない。一方、蓄熱工学という新たな視点から現象を捉えると、この熱制御機構は超高熱容量かつ一定温度での熱入出力が可能なヒートレシーバー(発熱用)/ドナー(吸熱用)が触媒にナノ近接した反応熱制御デバイスを実現することで達成できる。

ヒートレシーバー/ドナーの基本原則として、潜熱蓄熱が最適である。潜熱蓄熱は相変化物質(Phase Change Material: PCM)の固液相変化潜熱を利用するため、高密度に吸熱/放熱が可能である。また相変化温度一定での吸熱/放熱による熱制御が可能である。当研究グループでは200~800°Cの中高温領域で利用可能なコア-シェル型マイクロカプセルPCM(MEPCM、直径約30μm、コア:PCM=Al合金、シェル:Al₂O₃)を開発してきた(図1先行研究)。MEPCMはシェル部がAl₂O₃の球状マイクロ粒子であり、かつ相変化温度における熱容量は触媒担体に使われるAl₂O₃の約300倍に達する。これらの特徴からMEPCMを触媒担体として活用した超高熱容量・一定温度での熱入出力が可能なヒートレシーバー/ドナー機能(=蓄熱制御機能)を持つ触媒反応デバイス“蓄熱触媒”の開発を着想した(図1提案)。さらに、蓄熱触媒の特徴を最大限に活用することで、熱制御からさらに高難度の技術領域である熱再生/循環(=エクセルギー再生)技術への展開を着想した。

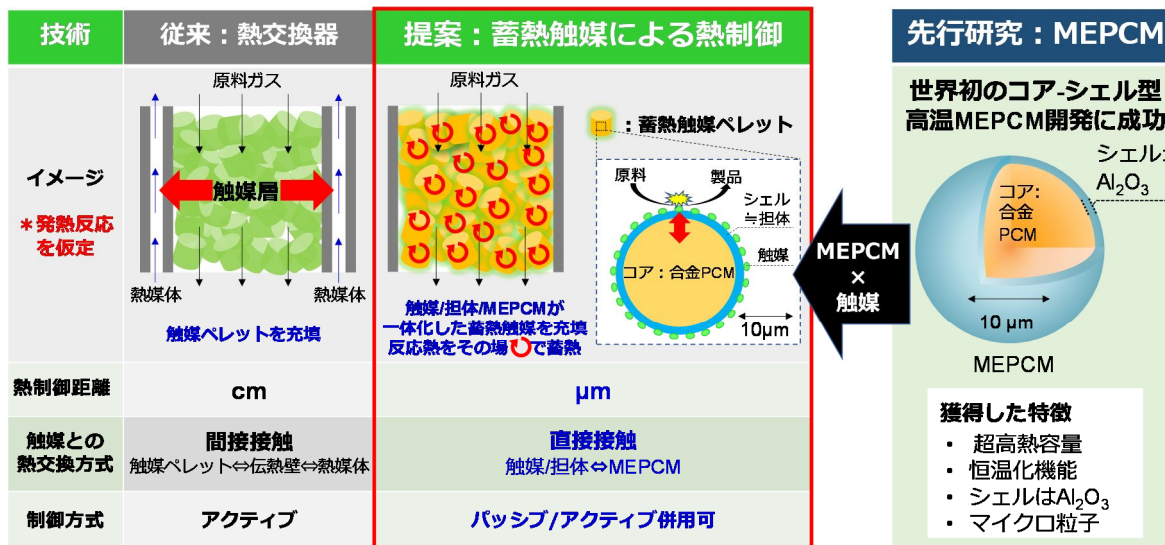


図1 従来の触媒熱制御技術と本提案技術の比較

2. 研究の目的

図2はセミバッチ式の固定床を利用したコプロダクションプロセスの構想を示す。発熱プロセスでは、一定温度場でパッシブかつダイレクト(=熱交換器なし)に蓄熱触媒が反応熱を迅速に吸収、蓄熱する。次に原料フィードを切り替え、蓄熱触媒に蓄積された熱を熱源として吸熱反応プロセスを稼働させる。この方法により、反応熱は蓄熱触媒近傍の「その場」で循環しコプロダクションが達成される。コプロダクションは均一温度場が実現可能な循環流動層での実現が模索されてきたが、低収率/高い操業・設計難易度/大容量固体熱媒体輸送が必要となる点で実現は困難であった。一方、提案プロセスでは蓄熱触媒の潜熱蓄熱機能により流動層と同様均一温度場を実現、固定床での高い反応収率、原料ガスと蓄熱触媒の直接接触熱交換による高い伝熱性能、固体熱媒体の物理的輸送の必要が無く設計と操業が容易、など実現可能性は極めて高い。そこで本研究では蓄熱触媒を開発し、エクセルギー再生コプロダクションの実現に向けた基礎技術基盤の構築を目指した。

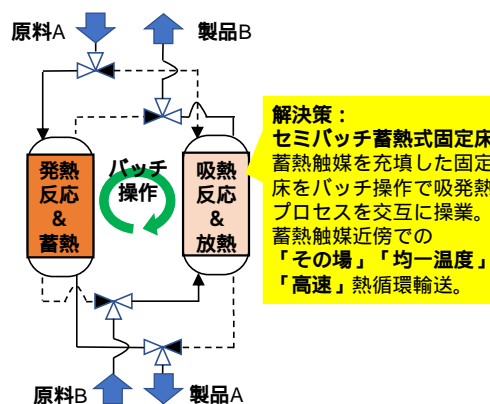


図2 蓄熱触媒を用いたセミバッチ式のコプロダクションプロセス

3. 研究の方法

蓄熱触媒作製/開発

MEPCM, 焼結助剤として $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 触媒担体として YSZ ($\text{ZrO}_2\text{-3mol.\% Y}_2\text{O}_3$) からなる蓄熱体ペレットを作製した. 原料としてコアを Al-Cu-Si 合金 (融点 521°C), シェルが $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ で構成された MEPCM と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, YSZ ($\text{ZrO}_2\text{-3mol.\% Y}_2\text{O}_3$) を, 体積比 7:2:1 の割合とした. バインダーとして 1wt.% のポリビニルアルコール溶液 (PVA) を調製し, 原料と PVA を重量比 5:1 の割合で混合した. 混合後, 水を添加してペースト状にし, 60°C で一晚乾燥させて原料を固結させた. 乾燥後, 固まりを解砕して $1.18\text{ mm} < \Phi < 1.41\text{ mm}$ の範囲で回収した. 最後に, マッフル炉で, 空気雰囲気下で焼成し蓄熱体を得た. 焼成条件は, まず $165, 400^\circ\text{C}$ でそれぞれ 2 時間保持して脱バインダー処理をし, その後 1200°C で 1 時間保持した. このときの昇温速度は $5^\circ\text{C}/\text{min}$ とした.

硝酸塩ニッケルのゲルを調製し, 作製した蓄熱体に含浸させて触媒としての Ni の担持を狙った. まず, 蒸留水 40ml, エチレングリコール (99.5%) 10 ml の混合溶液を用意し, 0.5M となるように $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%) を加え, 超音波印加して溶解させた. 超音波を印加し続け, モノエチルアミン溶液 (70%) を加えて pH を 9.5 に調整しゲル化させた. 体積比 1:1 でゲルに蓄熱体を含浸させ, Ni を担持した. 含浸後, 100°C で一晚乾燥させ水分を除去し, マッフル炉で 500°C , 4 時間保持して煨焼して蓄熱触媒を作製した.

蓄熱触媒を搭載した反応器における反応熱制御試験

触媒反応試験を実施することで, 開発した蓄熱触媒熱制御特性を調査した. 図 3 は触媒反応試験装置の概略図を示す. 反応管は石英管 (外径 25mm, 内径 20mm) を用い, 触媒を高さ 100 mm として充填した. 反応管上部には, 反応ガスの予熱として石英ボール (富士シリシア化学株式会社) を充填した. 反応ガス ($\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CO}_2$) を反応管上部から供給し, 触媒反応試験を行った. また, 反応ガスの流量は, マスフローコントローラー (Ar: アズビル, F4Q, H_2 , CO_2 : コフロック, MODEL 3660) により制御した.

触媒層内における蓄熱体/蓄熱触媒の混合割合, 混合方法は, 触媒層内の温度均一性に大きな影響を及ぼすと考えられる. そこで, 本研究では, 1) 蓄熱触媒を均一に充填 (均一型), 2) 蓄熱体: 蓄熱触媒の重量割合で 95:5 で混合した層を触媒層入口から 50 mm の地点まで充填し, 以降は蓄熱触媒のみを充填 (二段カスケード型), 3) 蓄熱体: 蓄熱触媒の重量割合で 95:5 で混合した層を触媒層入口から 40 mm の地点まで充填し, その次の層として蓄熱体: 蓄熱触媒の重量割合で 80:20 で混合した層を 70 mm の地点まで充填し, 以降は蓄熱触媒のみを充填 (三段カスケード型), の 3 つの充填方式を試行し, その熱制御特性を調査した.

触媒反応試験の手順を以下に示す. 発熱反応として CO_2 メタネーションを検討した. まず, Ar 流通下で触媒層内を 500°C まで昇温した. 昇温後 H_2 を流通し, 30 分間還元処理をし. これにより NiO を Ni に還元させた. 還元処理後, CO_2 を流通させた.

各モードの温度制御性を評価するために, 触媒層に多点熱電対 (K 熱電対) を設置し温度履歴を測定した. 触媒層内の温度は 25 mm 間隔で, 入口から 0, 25, 50, 75, 100 mm の 5 点を測定した. 各測定点の温度を $T_0, T_{25}, T_{50}, T_{75}, T_{100}$ と表記する. また, 触媒層入口の 25 mm 手前の点 (T_{in}) で温度を測定した. これは触媒層温度の制御用として使用した. さらに触媒の反応性評価として, 四重極質量分析計 (Q-mass; PFEIFFER VACUUM, GSD320) を用いて出口ガスの分析をした.

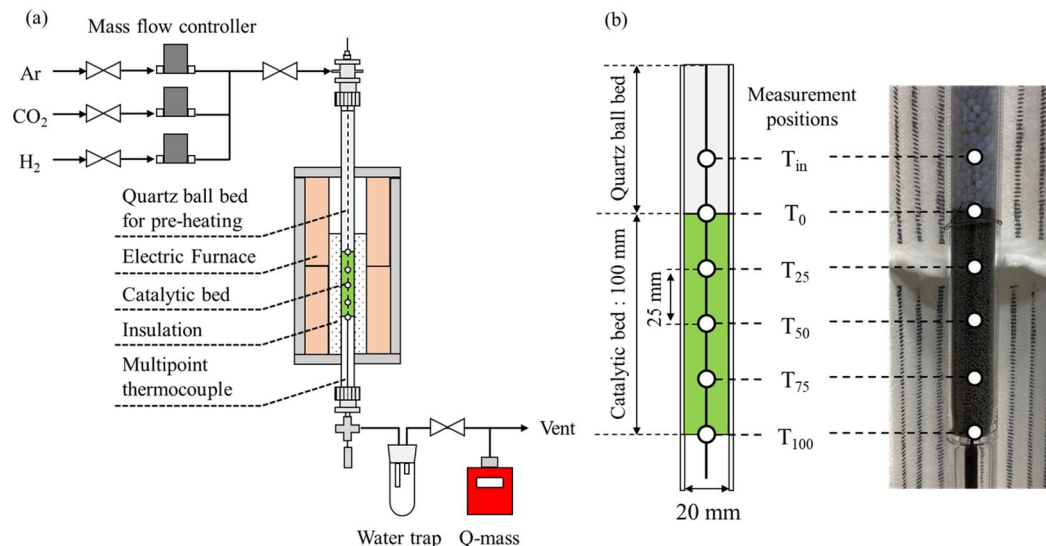


図 3 触媒反応試験装置の概要

4. 研究の成果

図4は蓄熱体ペレット,蓄熱触媒ペレットのXRDの結果を示す。(a)はNi担持前の蓄熱体ペレットのXRDピークであり,(b)はNi担持前後の蓄熱触媒ペレットのXRDピークである。蓄熱体ペレットと蓄熱触媒ペレットでAl, Al₂Cu, Al₂O₃, Si, YSZが検出された。Al, Al₂Cu, SiはMEPCMのコア, Al₂O₃はMEPCMのシェルまたは焼結助剤の易焼結性アルミナ, YSZは触媒担体を構成している。触媒担持後においても結晶構造に大きな変化はないことがわかる。蓄熱触媒ペレットでNiOに相当するピークが検出されなかったが,これは担持したNiO量が少ないためと考える。ペレットをゲルに浸漬して触媒を担持した際に,0.5MのNi(NO₃)₂ゲル50mLに対して,ペレットを55.3gを投入した。そのためゲル内のNiOがすべてペレットに担持したとすると,NiOの質量比は最大5.4mass%となる。しかし,実際にはペレットに担持されたNiO量は計算値よりも低い値となるため,ペレットに対するNiOの担持量は5mass%以下であると考えられる。

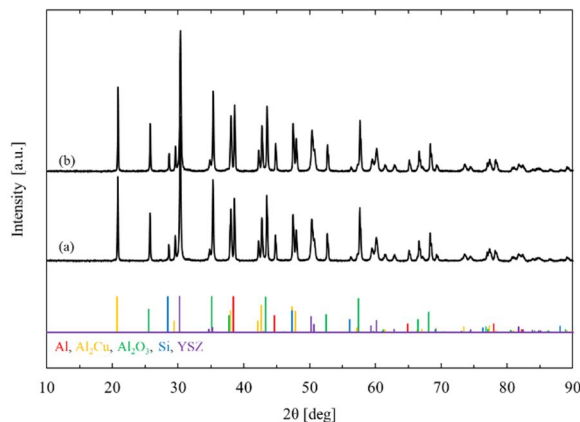


図4 蓄熱体,蓄熱触媒ペレットのXRD測定結果

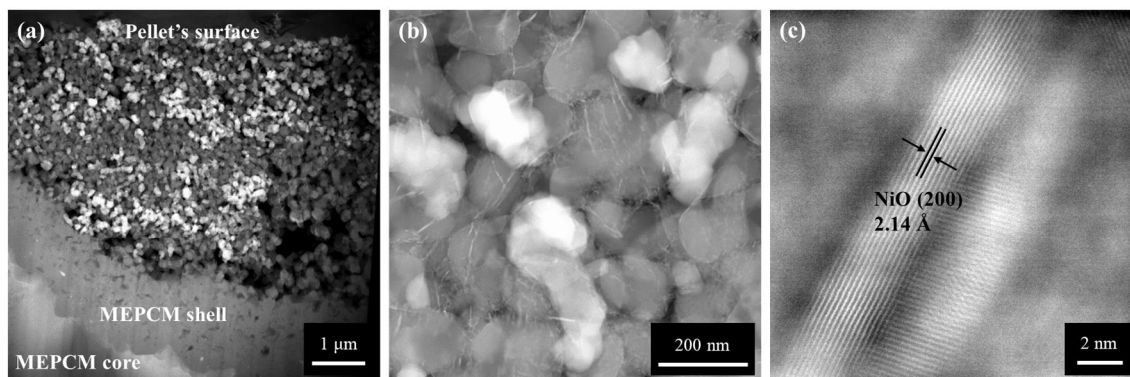


図5 蓄熱触媒ペレットのHAADF-STEMの断面画像

図5は蓄熱触媒ペレットのHAADF-STEMの断面画像を示す。ペレット表面から約7μmの領域の断面を観察した。図5(a)は観察試料全体の画像を示す。図5(a)上部では,1μm以下の球状の粒子が観察された。また,球状粒子層にはコントラストが比較的明るい領域と暗い領域が存在した。HAADF-STEMでは,大きい原子量の組織のコントラストは明るくなる。そのため暗い球状粒子は易焼結性アルミナ(α -Al₂O₃)であり,明るい球状粒子はYSZである。図5(a)下部には,幅約1.5μmの帯状の構造があった。これはMEPCMのシェルである。また,シェルの左下部の領域はMEPCMのコア部分に相当する。 α -Al₂O₃粒子・YSZ粒子の領域と,MEPCMシェルは完全には密着しておらず,界面には最大で1μm程度の空隙がみられた。図5(b)は, α -Al₂O₃粒子とYSZ粒子部分を拡大して観察した画像である。粒子上に針状結晶が確認できる。この針状結晶を拡大した画像を図5(c)に示す。針状結晶の幅は2.5nmである。結晶格子面が確認でき,格子面間距離は2.14Åである。これはNiOの(200)面の格子面間距離に相当するため,針状結晶はNiOと同定できる。NiOの微細粒子は,針状結晶として蓄熱触媒に担持された。これはエチレングリコールによる影響と考えられる。Liu¹⁾らは,エチレングリコール存在下で,NiCl₂, NaC₂O₄, H₂Oを水熱反応させ,400°C,空気雰囲気下で熱処理することで,アスペクト比の大きいNiOナノワイヤーを作製した。このとき水熱反応により,アスペクト比の高いNiC₂O₄·2H₂Oのナノワイヤーが形成されている。エチレングリコールがNiC₂O₄·2H₂Oの特定の結晶面(10 $\bar{1}$), ($\bar{1}$ 01), (010), (0 $\bar{1}$ 0)に吸着され,その結晶面への結晶成長が抑制されたことにより,ナノワイヤーを得たと報告した。よって,本実験で得られたNiOの針状結晶もエチレングリコールによる影響と考えられる。

図6は,ガス流量条件Ar/H₂/CO₂=690/888/222Nml min⁻¹におけるa)均一型,b)二段カスケード型,c)三段カスケード型の触媒試験時の温度履歴の結果を示す。a)均一型では,T₂₅,T₅₀,T₇₅,T₁₀₀において,521°C付近で一時的に温度が停滞し,その停滞時間は触媒層出口にかけて長くなった。温度の一時的な停滞が終了すると,各点の温度は急激に上昇し,その後定常状態となった。521°Cは蓄熱触媒の主構成原料であるMEPCMのコアAl-Cu-Si合金の融点に相当する。反

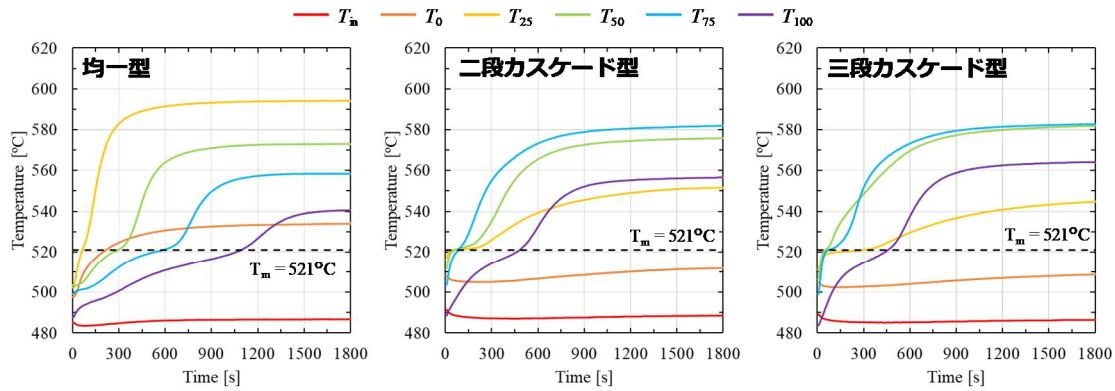


図6 ガス流量条件 $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CO}_2 = 690/888/222 \text{ Nml min}^{-1}$ における a)均一型、b)二段カスケード型、c)三段カスケード型の触媒反応試験時の温度履歴

応熱の発生により、蓄熱触媒に搭載されたPCMが融解して反応熱が回収されるため、融点付近で一時的に温度が停滞したと考えられる。なお、本研究では事前検討として蓄熱機能の無い触媒でも同様の実験を実施したが、このような温度停滞は観察されなかった。この結果より、本研究で提案した蓄熱触媒による熱の制御、反応熱の回収効果が示された。b)二段カスケード型およびc)三段カスケード型においては、均一型と比べて入口近傍の温度上昇が抑制され、潜熱蓄熱領域における温度停滞時間がより長くなり、触媒層内の温度分布そのものが抑制傾向にあることがわかる。理想的な状態として、潜熱蓄熱による蓄熱効果がある時間帯において、触媒層内の温度がおおむね均一となっていることが考えられる。この実現には、触媒活性そのもの傾斜や操業条件などをさらに追及していく必要がある。

以上、本研究では、この理想的な温度分布の獲得には至らなかったものの、当蓄熱触媒による熱制御、反応熱の回収効果を実験的に示すことができた。以上からエクセルギー再生型のコプロダクションを実現可能な「蓄熱型」の新たな反応器設計の可能性を示すことができた。

5. 参考文献

- 1) Bin Liu, Heqing Yang, Hua Zhao, Lijuan An, Lihui Zhang, Ruyun Shi, Lin Wang, Liu Bao, Yan Chen. "Synthesis and enhanced gas-sensing properties of ultralong NiO nanowires assembled with NiO nanocrystals" Sensors and Actuators B: Chemical Volume 156, 2011, 251-262. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.04.028>

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 0件）

1. 著者名 Ajito Daisuke, Kurniawan Ade, Shimizu Yuto, Ishida Ryosuke, Kawaguchi Takahiro, Dong Kaixin, Sakai Hiroki, Nomura Takahiro	4. 巻 52
2. 論文標題 Functional surface modification of Al-Si@Al2O3 microencapsulated phase change material	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Energy Storage	6. 最初と最後の頁 104919 ~ 104919
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.est.2022.104919	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 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 能村貴宏
2. 発表標題 中高温領域の潜熱蓄熱・熱輸送・熱制御技術の新展開
3. 学会等名 第72回化学工学コロキウム（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takahiro Nomura
2. 発表標題 Development of h-MEPCM Latent Heat Storage Material for High Temperature and its Application to Carnot Batteries
3. 学会等名 International Symposium on Thermal Energy Storage Science and Engineering 2022 (TESSE 2022) ~Frontiers of Thermal Storage Technology as Energy Storage Technology（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 反応熱利用システムおよび反応熱利用方法	発明者 能村貴宏 他4名	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2023-048722	出願年 2023年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 触媒含有温度制御材料および発熱反応または吸熱反応の反応温度制御方法	発明者 能村貴宏 他4名	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2023-048736	出願年 2023年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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
研究分担者	國貞 雄治 (Kunisada Yuji) (00591075)	北海道大学・工学研究院・准教授 (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
---------	---------