

平成 2 3 年度戦略的基盤技術高度化支援事業
「化学ループ燃焼 (CLC) 用多孔質セラミックス粒子の開発」

研究開発成果等報告書

平成 2 5 年 1 月

委託者 関東経済産業局

委託先 株式会社つくば研究支援センター

目次

第1章 研究開発の概要

1-1	研究開発の背景・研究目的及び目標	1
1-2	研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者）	6
(1)	研究組織及び管理体制	6
(2)	管理員及び研究員	7
(3)	経理担当者及び業務管理者の所属、氏名	8
1-3	成果概要	10
1-4	当該研究開発の連絡窓口	11

第2章 セラミックス担体粒子構造制御技術の開発

(大塚セラミックス(株)、(独)産業技術総合研究所)

2-1	噴霧造粒装置	12
2-2	性能評価方法	13
2-3	ブドウ状ならびにバルーン状粒子の特徴	13
2-4	原料を変えた噴霧造粒	14
2-5	造粒粉の圧縮強度	15

第3章 単一機能性成分複合化技術の開発

(大塚セラミックス(株)、(独)産業技術総合研究所)

3-1	反応性の評価	17
3-2	担体と機能性成分の一段階複合化技術の開発	17
3-2-1	量産用噴霧造粒装置による造粒粉の特徴	17
3-2-2	複合化粒子の EPMA 分析	18
3-3	噴霧造粒粉の比表面積 焼成温度による変化、細孔径分布	19
3-4	担体と機能性成分の二段階複合化技術の開発	20
3-5	繰り返し反応性の特徴	21
3-6	反応前後の造粒粉の変化	22

第4章 全体総括

4-1	研究開発成果	23
4-2	研究開発後の課題	23
4-3	事業化展開	24

Appendix	用語説明	25
----------	------	----

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

研究開発の背景

二酸化炭素の隔離

地球温暖化を抑制する二酸化炭素削減技術は、化石燃料を使うエネルギー供給装置の場合、高効率化に加えて、二酸化炭素を地下や海洋に貯留する CCS (Carbon dioxide Capture and Storage) も技術開発のターゲットとされた。しかし、二酸化炭素の分離・回収には新たなエネルギーが必要であり、大幅な効率低下をもたらすことから CCS に資する革新的な技術が求められている。

・海外の CLC 開発動向

このような状況の中、1980 年代に日本から発信された CLC (Chemical Looping Combustion: 化学ループ燃焼 (Appendix 参照)) は、燃焼反応を多孔質粒子に担持した金属の酸化反応と燃料を使った酸化金属の還元反応の 2 工程に分けることで、二酸化炭素の分離・回収に追加のエネルギーを不要としている。そのため、EU、米国や中国、韓国などで重要な燃焼技術として研究開発が積極的に進められてきた。北米では原油増進回収用 (EOR: Enhanced Oil Recovery) の二酸化炭素需要があり、EU では膨大な地下帯水層への商業的二酸化炭素隔離が行われているためである。諸外国では天然ガスを燃料とした化学ループ燃焼法による発電の研究を行って来たが、最近では二酸化炭素排出原単位の大きい石炭などの低質炭化水素燃料をターゲットにしてクリーンな燃焼を試みており、EU では大学だけでなく、企業も独自に熱出力 3 MWth (th: 熱出力) クラスの実証機を建設中である。しかし、実用化のためには、システムを中心となる機能性多孔質セラミックス粒子の開発が耐久性やコスト面からまだ不十分であり、多くの研究機関で開発が精力的に続けられている。

・我が国の現状

我が国でも今後の日本企業の海外展開を考えると二酸化炭素回収の技術オプションを確立し国際的な競争力を維持しなければならない。このため、改めて研究開発を開始し、2010 年度には大規模発電用に石炭を使う燃焼・ガス化法を対象とした調査研究を実施し、高効率性を確認している。(出典：エネルギー総合工学研究所 2010 年報告「石炭によるケミカルループ燃焼技術開発計画の策定」) また、都市ガスを用いた産業用ボイラーは発電用比べて小型であり、二酸化炭素の分離・回収が難しいが、販売数は 3 桁程度多い。そのため、二酸化炭素の回収を可能とする CLC の導入を目指して開発を行っている。

機能性多孔質セラミックス粒子の開発が重要であることは認識されているが、まだ粒子開発を担う企業、研究機関は無いことから、この生産技術まで含めた開発を行う価値は非常に高い。

熱・物質併産の可能性

CLC の排ガスはクリーンであるため、排出される純窒素と二酸化炭素は様々な産業で不活性ガスとして使うことが可能である。特に、中小規模の産業用ボイラーを利用している産業ではパージ用や雰囲気制御用などで多量の窒素や二酸化炭素を必要とする場合が多く、熱利用に伴って自動的に得られることは多大なメリットを生む。そのため、都市ガス事業者は CLC が新たな熱・物質併産が可能な新しい産業の中核システムになりうると判断し、自己資金で実用化を急いでいる。特に、機能性多孔質セラミックス粒子開発はその中でも重要な要素であるとみており、本研究開発でもアドバイザーとして粒子の評価を担う予定である。

課題

このように盛んに研究開発が行われている CLC であるが、技術の中核である機能性多孔質粒子はマイクロ孔を主体とした触媒用粒子を参考として製造されている。活性を上げるためには、機能性成分である酸化金属を粒子の内部まで均一に担持することで、平均的な担持量を多くする必要がある。しかし、CLC の反応は非常に速いため、マイクロ孔が利用されなかったり、担持した機能性成分は Fig. 1-1 に示すように粒子外部表面付近だけが利用されるため有効利用率が低くなり、粒子が重く製造コストも高くなるといった課題があった。

これらの課題を解決するために、本研究では Fig. 1-2 に示すような、1) 反応に利用されないマイクロ孔が存在せず、拡散速度が律速にならない巨大マクロ孔を中心とした粒子（これをブドウ状粒子と称する）、あるいは2) 反応に関与する外表面近傍のみで構成される粒子（同、バルーン状粒子）の開発を行うこととした。

研究実施機関である大塚セラミックス(株)は長年、セラミックスの製造にかかわり、その製法上のノウハウを有している。今回重要となるバルーン状粒子に関しては、この業界では不良品となるため、その減少のために日夜研究を重ねてきた。今回のバルーン状粒子、ブドウ状粒子製造は、逆に、バルーン化等を積極的に利用しようとするものであり、これまでの研究成果が生かされることになる。とはいえ、強度、殻の厚みが指定されるなど高度化の要求は大きい。したがって、本研究遂行の基礎は十分あるものの、次項の目標を成し遂げるには、3年間の研究期間が必要不可欠である。

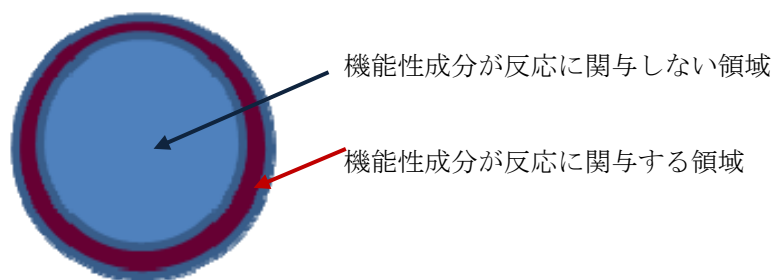
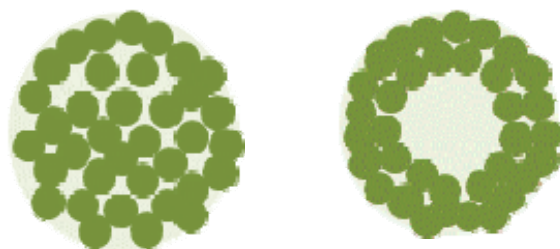


Fig. 1-1 表面の機能性成分のみが反応に関わる従来の CLC 粒子の概念図



ブドウ状粒子

バルーン状粒子

Fig. 1-2 開発目標の巨大マクロ孔を有するブドウ状粒子と中空のバルーン状粒子

研究目的

本研究開発においては、高効率エネルギー利用を可能としながらも二酸化炭素の分離回収にエネルギーを要しない二酸化炭素隔離技術開発を促進することが可能な化学ループ燃焼（CLC）を普及させるために必要な機能性多孔質粒子製造技術を確立することを目的としている。

研究目標

平成 23 年度第 3 次補正事業における技術的目標値は以下の通りである。

①セラミックス担体粒子構造制御技術の開発

- ・担体粒子のかさ密度

量産化時におけるかさ密度目標値 1200 kg/m³ 以下を達成するために、本年度はかさ密度 1500 kg/m³ 以下を実現する。

- ・粒子の耐久性

法認定計画 3 年終了時における目標値（耐久性評価装置で 1 時間事前運転した後に 4 時間の本運転を行い、平均微粉化率 0.02 %以下とする）を達成するために、本事業では平均微粉化率 0.1%以下を実現する。

②単一機能性成分複合化技術の開発

酸素キャリアの担持率と有効利用率が、一段階複合化と含浸法による二段階複合化で差が生じるか把握する。

<参考>研究目的を達成するために、法認定計画 3 年間の目標として以下を設定している。

高度化目標

- ・高機能化に資する製造技術の開発

東京ガス等の CLC を利用する川下製造業者では、酸素キャリア粒子の酸化金属が担持された機能性多孔質セラミックス粒子の高度化を図り、イニシャルコスト、ランニングコストの低下を切望している。CLC は流動床で行われることから摩耗が著しいため、頻繁に酸素キャリアを交換・追加せざるを得なく、ランニングコストの増大を招いている。また、反応速度が速いため、酸素キャリア粒子の外部表面しか使われないため、必要以上の酸素キャリア粒子を使用し、イニシャルコストの増大を招いている。

このため、機能性粒子に適する細孔特性、耐摩耗性等を有する多孔質セラミックスの製造技術と機能性成分の複合化技術を開発する。

技術的目標値

本研究開発では従来の粒子製造法により作製された機能性粒子より軽量で耐久性や反応性に優れた粒子の製造技術確立することを目標としている。

従来技術により製造された機能性粒子特性：

- ・かさ密度 1200～1500 kg/m³
 - ・機能性成分担持率 酸化鉄(Fe₂O₃)－Al₂O₃系で酸化鉄平均担持率 25wt%
 - ・反応活性 製造後に 5～6 回の酸化還元反応で反応活性は初期活性の 90～95%まで低下、その後はほぼ一定
 - ・コスト 触媒担体のみのコスト 2000 円/kg (1 ton 以上製造時の販売価格)

本研究開発の法認定計画における目標値（本研究計画の目標値は＜＞に示す）：

- ・コスト 機能性成分担持多孔質粒子 2000 円/kg 以下 (1 ton 以上製造時の販売価格)
- ①セラミックス担体粒子構造制御技術
- ① - 1 ブドウ状粒子製造技術の開発
 - ② - 2 バルーン状中空粒子製造技術の開発
- ① - 1、① - 2 共に
- ・担体粒子のかさ密度 1200 kg/m³ 以下 <1500 kg/m³ 以下>
 - ・粒子の耐久性： 事前耐久試験 1 時間実施後に 4 時間の耐久試験を実施、平均微粉化率は 0.02 %以下 <0.1 %以下>
- ②単一機能性成分複合化技術
- ② - 1 担体と機能性成分の一段階複合化技術の開発
 - ② - 2 担体と機能性成分の二段階複合化技術の開発
- ② - 1、② - 2 共に①の目標値を満足した上で、
- ・粒子表面やマクロ孔での機能性成分の有効利用率 15wt%以上 (Fe₂O₃ 相当*)。
 - ・化学的耐久性： Fe₂O₃**換算で転化率 15 %の酸化・還元を 30 回繰り返す試験を行い、6 回目以降は複合化直後の活性の 95%以上を安定的に維持。
- <一段階複合化と二段階複合化で担持率、反応率の差が生じるか把握する>

③複数機能性成分複合化技術

- ①、②の目標値を満足した上で、
- ・酸化金属担持率 25 wt% (Fe₂O₃ 相当*) 以下の少ない担持率で、②で製造した粒子以上の高い反応性を示す

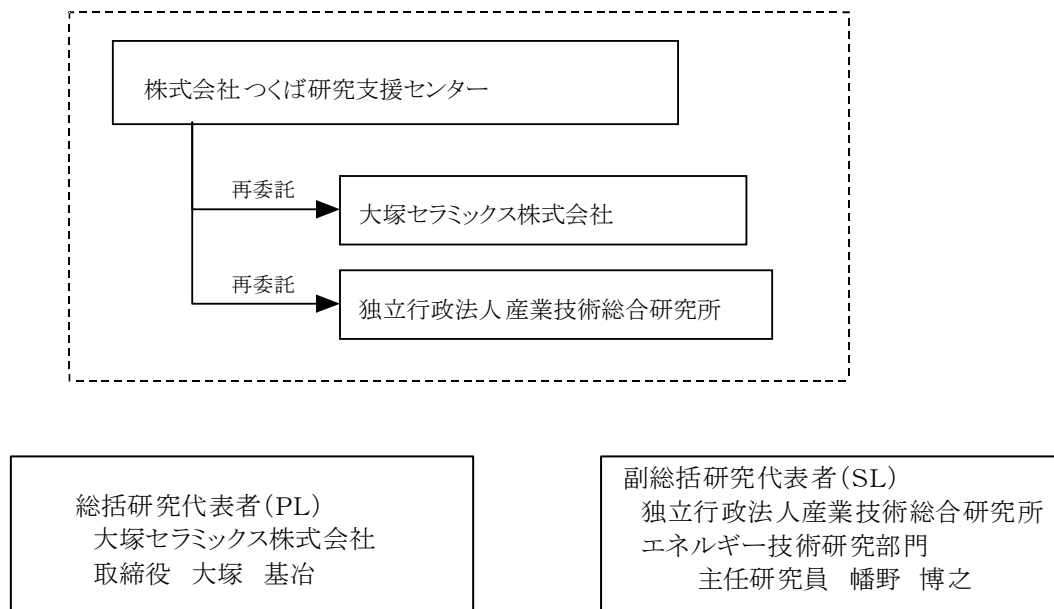
* 担持したモル数を Fe₂O₃ 重量に換算

** Fe₂O₃→Fe₃O₄ の反応を仮定した時の反応率

1－2 研究体制 （研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者）

（1） 研究組織及び管理体制

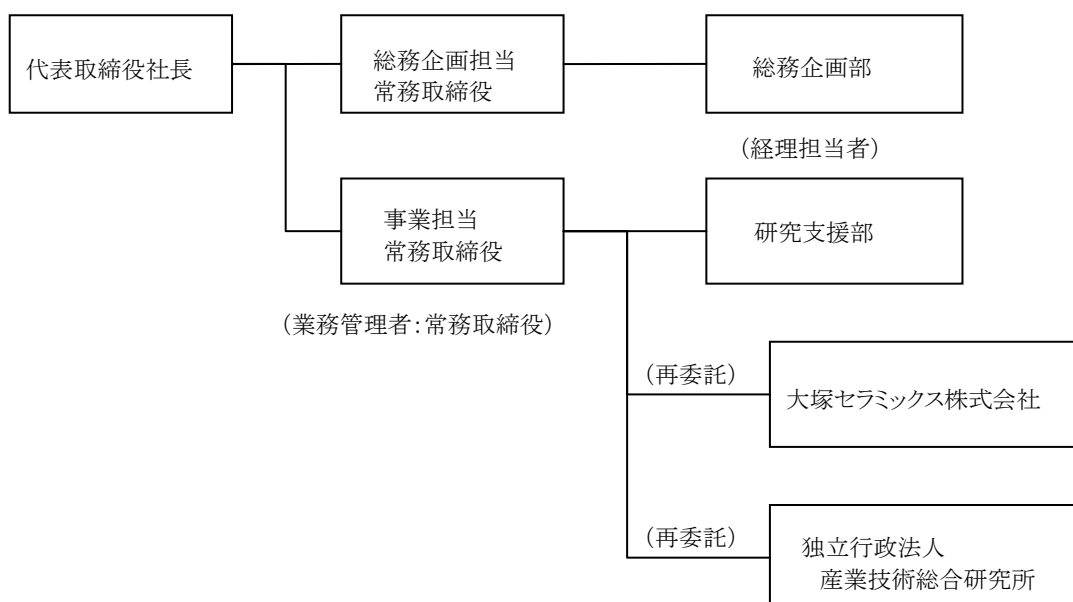
1）研究組織（全体）



2）管理体制

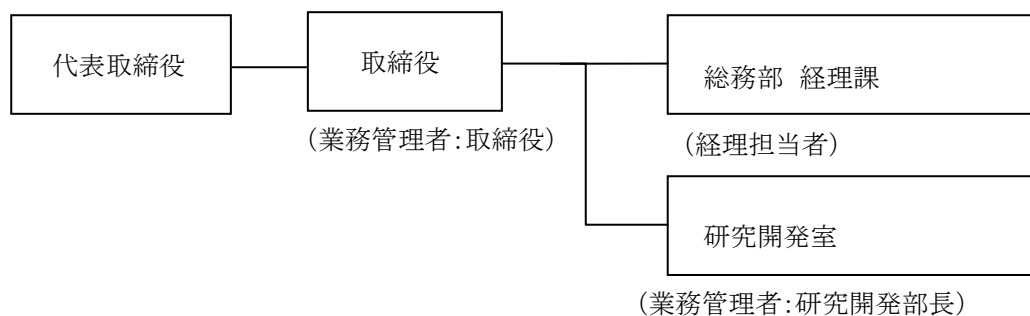
①事業管理機関

[株式会社つくば研究支援センター]

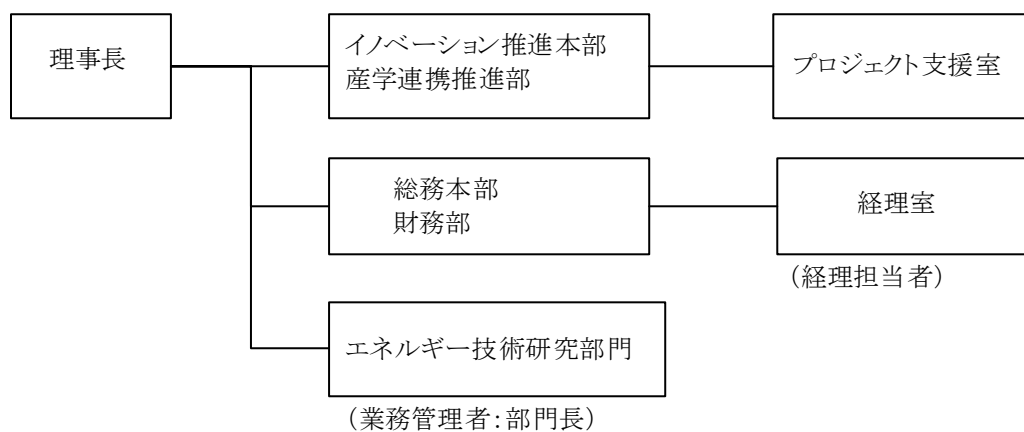


② 再委託先

[大塚セラミックス株式会社]



[独立行政法人産業技術総合研究所]



(2) 管理員及び研究員

【事業管理機関】株式会社つくば研究支援センター

① 管理員

氏名	所属・役職	実施内容 (番号)
高田 青史	研究支援部 次長	③
湯原 幸子	研究支援部 課長	③
田代 寛	研究支援部	③
永岩 良教	研究支援部	③

【再委託先】

② 研究員

大塚セラミックス株式会社

氏名	所属・役職	実施内容 (番号)
大塚 基治	取締役	①②
川村 正行	研究開発室 研究開発部長	①②
小室 匠	研究開発室 研究員	①②

独立行政法人産業技術総合研究所

氏名	所属・役職	実施内容（番号）
幡野 博之	エネルギー技術研究部門 主任研究員	①②
松田 聡	エネルギー技術研究部門 主任研究員	①②
麓 恵里	エネルギー技術研究部門 研究員	①②

（３）経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

（事業管理機関）

株式会社つくば研究支援センター

（経理担当者） 総務企画部 課長 沼田 きみ江

（業務管理者） 常務取締役 一條 久夫

（再委託先）

大塚セラミックス株式会社

（経理担当者） 総務部 経理課 染谷 光子

（業務管理者） 取締役 大塚 基治

研究開発室 研究開発部長 川村 正行

独立行政法人産業技術総合研究所

（経理担当者） 総務本部 財務部 経理室長 山口 洋二

（業務管理者） エネルギー技術研究部門長 角口 勝彦

他からの指導・協力者

研究開発推進委員会 委員

氏名	所属・役職	備考
大塚 基治	大塚セラミックス株式会社 取締役	PL 委
川村 正行	大塚セラミックス株式会社 研究開発室 研究開発部長	委
幡野 博之	独立行政法人産業技術総合研究所エネルギー技術研究部門 主任研究員	SL
松田 聡	独立行政法人産業技術総合研究所エネルギー技術研究部門 主任研究員	
麓 恵里	独立行政法人産業技術総合研究所エネルギー技術研究部門 研究員	
藤峰 智也	東京瓦斯株式会社産業エネルギー部担当課長	アドバイザー
大友 順一郎	国立大学法人東京大学 新領域創成科学研究科 准教授	アドバイザー
一條 久夫	株式会社つくば研究支援センター 常務取締役	
高田 青史	株式会社つくば研究支援センター 研究支援部次長	
湯原 幸子	株式会社つくば研究支援センター 研究支援部課長	
田代 寛	株式会社つくば研究支援センター 研究支援部	
永岩 良教	株式会社つくば研究支援センター 研究支援部	

1－3 成果概要

機能性多孔質セラミックス粒子の製造について平成 23 年度事業においては以下の様に目標値を達成することができた。

① セラミックス担体粒子構造制御技術

- ・粒子かさ密度：1500 kg/m³ 以下の目標に対し、実績値 1000-1500 kg/m³ を達成した。
- ・粒子の耐久性： 事前耐久試験 1 時間、4 時間の耐久試験を実施し、平均微粉化率としての目標値 0.1%以下に対し、実績値 0.1%以下を達成した。

② 単一機能性成分複合化技術

本年度、「一段階複合化と二段階複合化で担持率、反応率の差が生じるか把握する」という目標に対し、実績としてはこれらの差異を把握することができた。また、含浸法による二段階複合化法は担持量が少ないにも関わらず、反応性が高いことを確認した。

この他、

- ・反応性評価：造粒や焼成条件と反応性との関係を明確化すると共に、酸化と還元の繰り返しサイクルを 40 回程度行うことで活性低下の無い機能性多孔質粒子を製造することが出来た。
- ・噴霧造粒条件と造粒粉性状との関係を把握し、バルーン状やブドウ状粉の噴霧造粒条件を明確化した。

1－4 当該研究開発の連絡窓口

(事業管理機関)

株式会社つくば研究支援センター

研究支援部次長 高田 青史

Tel : 029-858-6000(代表) Fax : 029-858-6014

E-mail : tci-is@tsukuba-tci.co.jp

(再委託先)

大塚セラミックス株式会社

取締役 大塚 基治 (総括研究代表者)

研究開発室 研究開発部長 川村 正行

独立行政法人産業技術総合研究所

エネルギー技術研究部門 主任研究員 幡野 博之 (副総括研究代表者)

第2章 セラミックス担体粒子構造制御技術の開発

(大塚セラミックス(株)、(独)産業技術総合研究所)

化学ループ燃焼で用いられる酸素キャリアは金属/酸化金属間の酸化・還元サイクルを繰り返す。そのため、酸素輸送媒体で、かつ、エネルギー輸送媒体となる。純粋な金属/酸化金属系ではすぐにシンタリングを起したり、微量成分と反応して反応活性が低下する。そのため、セラミックス担体粒子に担持することで反応活性や物理的耐久性を確保している。

従来の機能性多孔質セラミックス粒子は触媒用多孔質粒子を利用する場合は、高温反応であることから細孔が目詰まりを起したりする。また、粒子内部まで均一に酸素キャリア(機能性成分)が担持される。噴霧造粒や凍結乾燥などでも同様に均一に酸素キャリア成分が担持される。そのため、化学ループ反応のように高速で生じる反応では粒子表面付近の酸素キャリアしか使われないと考えられるので、担持した酸素キャリアの多くは利用されないことになり無駄が多いといえる。

酸素キャリアを Fe_2O_3 系とする場合、システムで必要な酸素キャリア量が計算できる。酸素キャリア粒子の Fe_2O_3 の担持率を25 wt%, 反応率を20 %として粒子循環量Gsを計算すると、産業用ボイラーで必要なGsは出力にかかわらず $660.7 \text{ kg/m}^2\text{s}$ となる。これは、かなり大量の粒子循環が必要になり、そのためにはセラミックス担体粒子はFCC向け触媒粒子程度に細かく、かつ、耐摩耗性に優れていなくてはならない。また、表面付近の酸素キャリア担持量を増やすことを目的としてバルーン状、あるいは、巨大なマクロ孔を有するブドウ状粒子を製造する必要がある。本研究開発では低コストで多孔質セラミックス粒子の量産が可能な噴霧造粒による製造を試みた。

2-1 噴霧造粒装置

本研究開発では研究開発では低コストで多孔質セラミックス粒子の量産が可能なFig. 2-1に示すような噴霧造粒装置による製造を試みた。



Fig. 2-1 噴霧乾燥機(量産設備)

2-2 性能評価方法

造粒粉の性能評価として大塚セラムックスでは安息角、崩潰角、差角、かさ密度、圧縮度、粒度分布、平均粒子径などを測定すると共に、一部の粒子では、圧壊強度(単一粒子)、細孔分布(水銀圧入法)、形状測定(画像解析)、EPMA(元素マッピング像)、粒度分布(篩分け法)などを行った。

産総研では粒度分布、見掛け密度(かさ密度)に加えて、粒子群の圧縮強度、比表面積、物理的耐久性、化学的耐久性(反応性評価)、ならびに FE-SEM(電界放射型走査電子顕微鏡)を使った詳細観察ならびに EDX 分析(エネルギー分散型 X 線分析)を行った。

2-3 ブドウ状ならびにバルーン状粒子の特徴

生産設備を使ってブドウ状粒子を作ることは容易であるが、一般的な運転では 200-300 μm の粒子径となる。本研究開発では 100 μm 以下の細かな粒子を作る必要があるため、噴霧条件を変えることで Fig. 2-3-1 のように最適な直径の粒子を製造出来ることを確認した。

ブドウ状粒子の SEM 観察像を Fig. 2-3-1(a), (b) に示す。ブドウ状粒子は噴霧造粒に用いるスラリーを高粘度の軽い凝集状態に調整することで作製することができた。粒子表面には凹凸があり断面の円形度の高い中実球である。後に述べるバルーン状粒子に比べアルミナの粒子がゆるく結合した状態で空隙が多い。

製造された造粒粉は Fig. 2-3-2 のようにいびつな形になることも多い。製造条件を調整することで Fig. 2-3-3 のようにほぼ球状にすることに成功した。

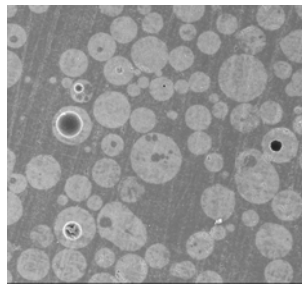


Fig. 2-3-1(a) SEM 粒子断面像

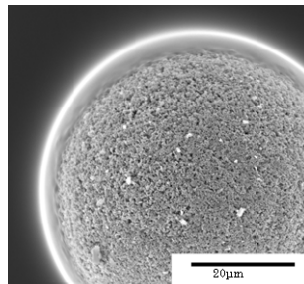


Fig. 2-3-1(b) SEM 粒子表面像

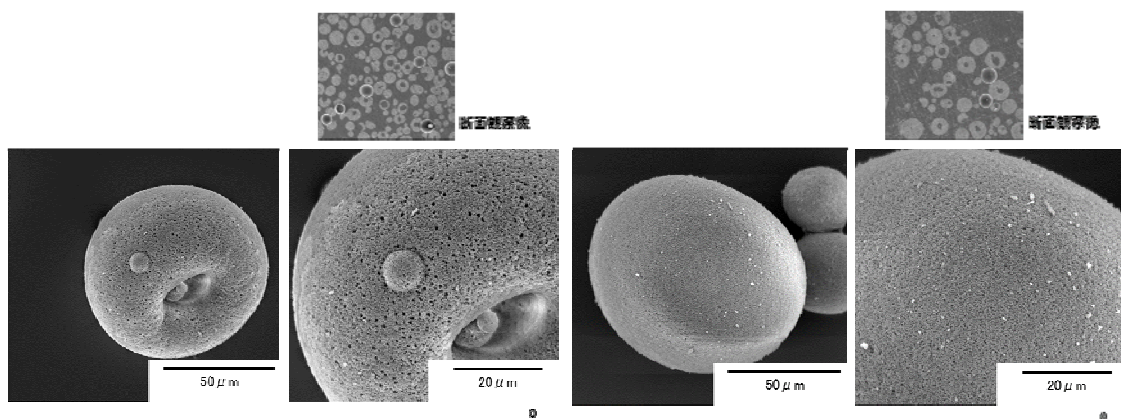


Fig. 2-3-2 バルーン状粒子(いびつな形状)

Fig. 2-3-3 ほぼ球状のバルーン状粒子

更に噴霧造粒時に約 $10\ \mu\text{m}$ の樹脂ビーズをアルミナに対して 10% 添加し、焼成によって樹脂ビーズ部分を空孔とする方法を試みた。その結果は Fig. 2-3-4 の 0g08 に示すように揃った球状のバルーン状粒子を製造することができた。ここで、粒子表面にひび割れがみられるが、樹脂ビーズの燃焼が急激に起こることによって発生したものと考えられる。

造孔剤添加 0g08

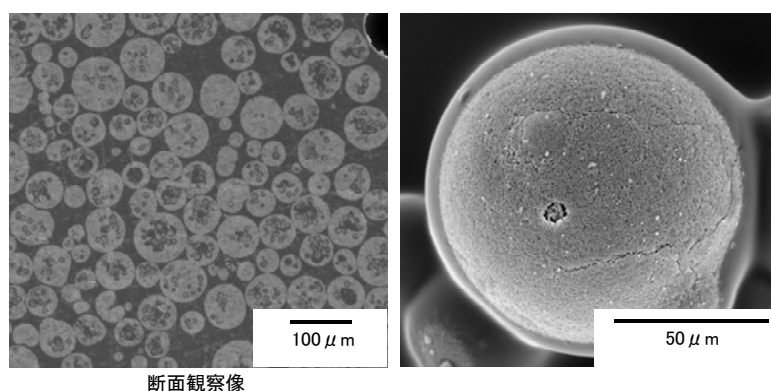


Fig. 2-3-4 噴霧造粒条件の調整により揃った球状のバルーン状粒子を製造 ($10\ \mu\text{m}$ の樹脂ビーズ添加)

2-4 原料を変えた噴霧造粒

噴霧造粒の原料としてアルミナ以外に高温焼成によってアルミナになる水酸化アルミニウムと水酸化アルミニウムとアルミナの混合物を用いた場合の結果について以下に示す。

分散剤を用いた場合は Fig. 2-4-1 に示すように原料の水酸化アルミ AH の粉砕が進んでいるため、粒子の結合が密になっているようである(焼成温度は 1550°C) が、粒子表面はアルミナに比べ凹凸が多い。単一粒子の圧壊強度が高めであるため、焼成温度を 50°C 以上低くすることができると予想される。

アルミナと水酸化アルミニウム(AH)を 30/70 の比率で混合したスラリーから粒子を作製した結果を Fig. 2-4-2 に示す。分散剤はアルミナに対して標準量を添加(対 AH としては無添加)したが、スラリー粘度が非常に低いためか粒子の陥没が多く発生した。1350℃で焼成した単一粒子の圧壊強度が高めであるため、焼成温度を 50℃以上低くすることができると予想される。

水酸化アルミニウム原料はアルミナ原料の半額であるので、併用するコストメリットがあるか、焼成温度によるエネルギー消費量増加と併せてコスト計算を行う必要がある。

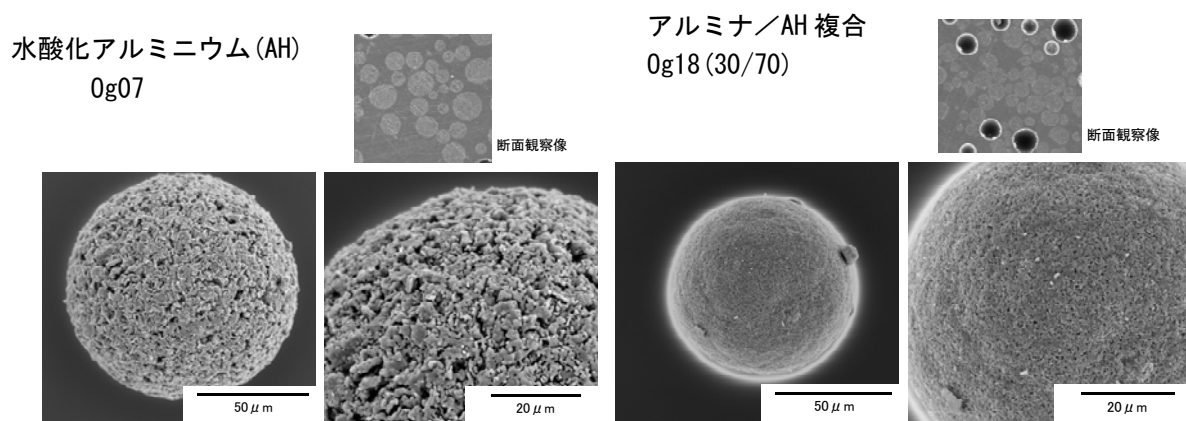


Fig. 2-4-1 水酸化アルミニウムで分散剤を用いた場合の造粒粉 Og07

Fig. 2-4-2 アルミナと水酸化アルミニウム 30:70 で混合した場合の造粒粉 Og18

2-5 造粒粉の圧縮強度

粒子層の圧縮強度

製造された多孔質セラミックス担体は十分な強度を有している必要がある。例えば、年間 8760 時間で完全に微粉化すると仮定すると、微粉化率は 0.011 %/h (=0.044 %/4h) となる。今回の耐久試験では最終目標として 4 時間で 0.01 %の微粉化率を設定している。この値は、即ち、体積が 1 年間の運用で 75-80 %までの減少（直径では 90-92 %に減少）程度に抑制できる物理的な耐久性を持つ必要がある。ただし、今年度は 1 年の研究期間しか無いため 0.1 %の微粉化率を目標としている。

量産段階では製品全ての耐久試験を実施する時間はないことから、より簡易な方法で耐久性を評価する指標を見つけ出す必要がある。ここでは、造粒粉の圧縮破壊強度を測定し、その値によって連続運転時の耐久性を事前評価することを目的とした検討を行った。

具体的には粉体層の圧縮特性試験装置を応用し、任意の圧縮応力をかけた時の微粉化指数を求めた。その結果を Fig. 2-5-1 に示す。図の横軸は圧縮応力であり、縦軸は目視判定した微粉化率である。微粉が全く生成しない場合、0 を割り当て、全てが破壊された時は 5 を割り当てる。

比較的傾斜が急なラインはバルーン状の造粒粉 g09、g10 を表し、ブドウ状造粒粉の線 (g01、TKG) は傾斜が緩やかになっている。これは、バルーン状では一旦圧縮強度の限界に達すると急速に破壊が進み、ブドウ状は空隙が小さいため破壊が急速には進まなかったためと思われる。

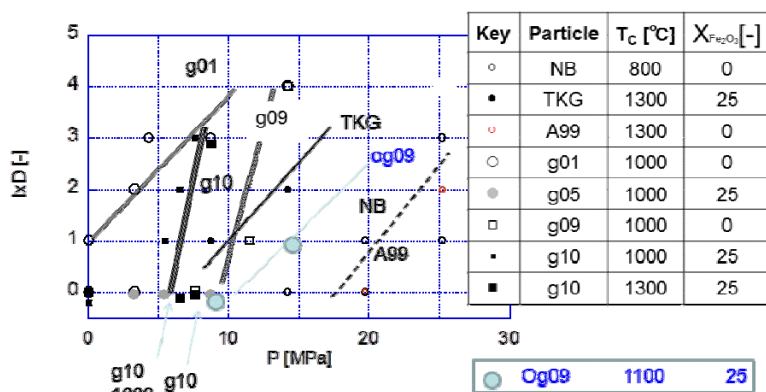


Fig. 2-5-1 圧縮応力の変化による微粉化指数の変化

耐久性評価試験

耐久性評価試験として確立された方法が無いため、気泡流動層を用いて4時間の運転を行い微粉化率が0.1%以下になる造粒粉を製造することを目的としている。ただし、実試験の条件とも異なることから、 γ アルミナの中でも極めて耐久性の高いという定評を持つ粒子NBを基準として評価を行うこととした。また、通常の運転では微粉化しないため粒子径が0.5-0.7 mmの重いガラスビーズを混合して流動化し、粒子の衝突力を利用した一種の加速試験を行っている。

試料は基準のNB以外にアドバイザーから提供された酸化鉄を含むtg、大塚セラミックスで造粒したog03F、og05F、og08Fについて行った。また、粒子記号の後ろの数字はガス流量で28は28 L/minを意味している。

結果はFig. 2-5-2に示すように、og03FはNBと同じ条件で目標値の0.1%/4時間を達成した。しかし、他の粒子は微粉化が目標値より大きくなっていった。いずれも1000℃から1100℃での焼成のため十分な強度に達していない可能性が高い。また、tgは1300℃焼成で固いが鉄とアルミナが新しい構造を作っていると考えられ、衝撃に弱くなったと推測される。一方、og03Fはバルーン状粒子であるがブドウ状粒子と同じアルミナ濃度のため、密集度合いが高くなっている。そのため、低温焼成でも強度が高くなったといえる。

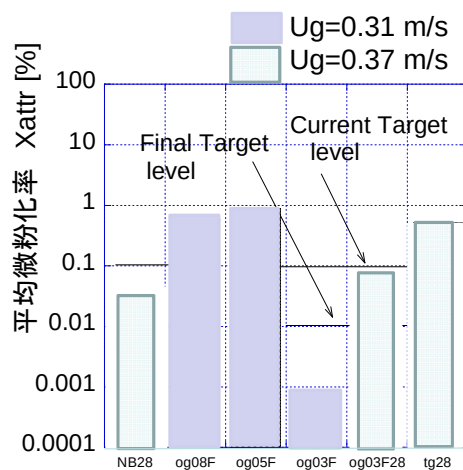


Fig. 2-5-2 耐久性評価試験結果

第3章 単一機能性成分複合化技術の開発

(大塚セラミックス(株)、(独) 産業技術総合研究所)

3-1 反応性の評価

酸素キャリア(機能性成分)を担持した多孔質セラミックス担体の評価方法として、SEM-EDX 観察、反応性評価試験を実施した。

実験は一定量のメタンを反応管に打ち込んで還元反応を行わせた時のガスクロマトグラムにおいて、二酸化炭素等の反応に関与する成分のピーク高さや面積、あるいは不活性成分ピークとの面積比が酸化・還元反応サイクルの繰り返しによって変化するかどうかについて検討を行う。

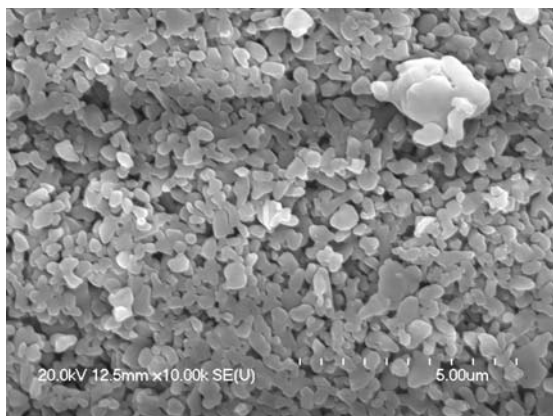
同様に、空気を一定量打ち込むことで酸化鉄に戻す。その時、Porapak は O_2 と N_2 を分離できるので面積比を図ることで酸素消費量を求めることが出来る。また、二酸化炭素や一酸化炭素を検出しなければ消費された酸素は全て金属の酸化に使われたことになる。こちらからも、活性評価が可能となる。

3-2 担体と機能性成分の一段階複合化技術の開発

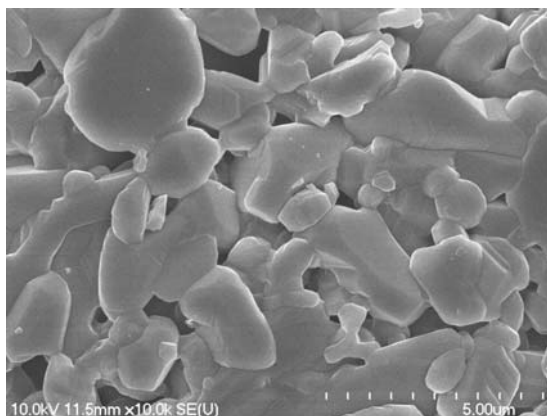
3-2-1 量産用噴霧造粒装置による造粒粉の特徴

Fig. 3-2-1-1 に示すように噴霧造粒品(1100℃焼成)に比べると表面付近の粒子が 1300℃焼成品では大きくなっていることが分かる。酸化鉄とアルミナが反応しているためであると思われる。また、細かな孔も 1300℃焼成品では少なく、非常に大きな孔が残っているだけである。このあたりの構造変化は反応性に影響を及ぼす可能性は高い。

Fig. 3-2-1-2 は噴霧造粒粉 Og09F (1100℃焼成)について反応実験後の表面 SEM 像と Fe のマッピング結果を示している。倍率が異なるが表面上の特徴は Fig. 3-2-1-1 と変わらないといえる。Fe の分布を見ると、ほぼ均一に複合化されているとみて良い。



(a) 噴霧造粒品 Og09F (1100℃焼成)



(b) tg(1300℃焼成)

Fig. 3-2-1-1 担持噴霧造粒粉の表面拡大像 Fe_2O_3 を混合

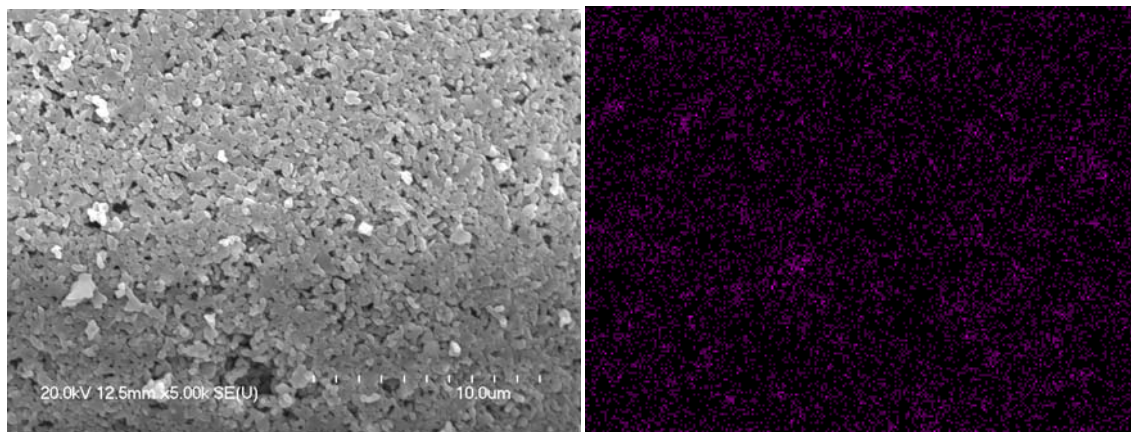


Fig. 3-2-1-2 噴霧造粒粉 Og09F (1100℃焼成) の表面 SEM 像と Fe の元素分布

3-2-2 複合化粒子の EPMA 分析

一段階複合化(酸化鉄 10%含有)による粒子を 1050℃で焼成し、粒子断面について EPMA による定性分析を行った結果を Fig. 3-2-2-1 に示す。鉄元素は一部に塊もあるが、ほぼ均一に分布しているとみられる。

また、酸化鉄含有量を 20%にした粒子を 1050℃で焼成し、粒子断面についても EPMA による定性分析を行った。10%含有の Og09 に比べ鉄の偏りが多いような傾向があるが、鉄元素は全体に均一に分布しているとみられる。

EPMA マッピング Og09

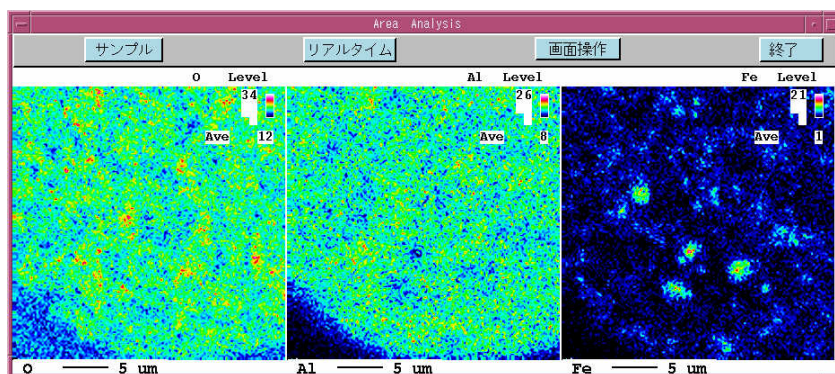
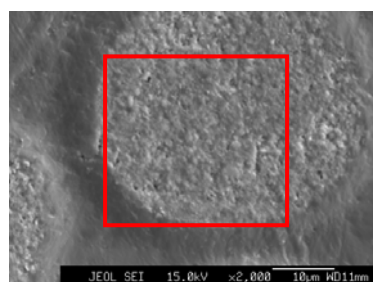


Fig. 3-2-2-1 噴霧造粒粉 Og09 (Fe_2O_3 10wt%、1050℃焼成) EPMA 断面分析像

3-3 噴霧造粒粉の比表面積 焼成温度による変化、細孔径分布

比表面積変化

Fig. 3-3-1 は横軸に焼成温度を取り、縦軸に比表面積を撮ったもので片対数表示している。アルミナのみで噴霧造粒した粉、酸化鉄と一段階複合化した粉、参考用として極めて強靱な γ アルミナとそれに含浸法によって機能性成分を担持した粒子 (NB と NBo) をプロットしている。

噴霧造粒粉は酸化鉄の複合化をしてもアルミナ単独の結果と同様に、造粒直後には $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度の比表面積を示している。これは、アルミナも酸化鉄も一次粒子径が $0.5\text{--}2 \mu\text{m}$ と大きいためと思われる。

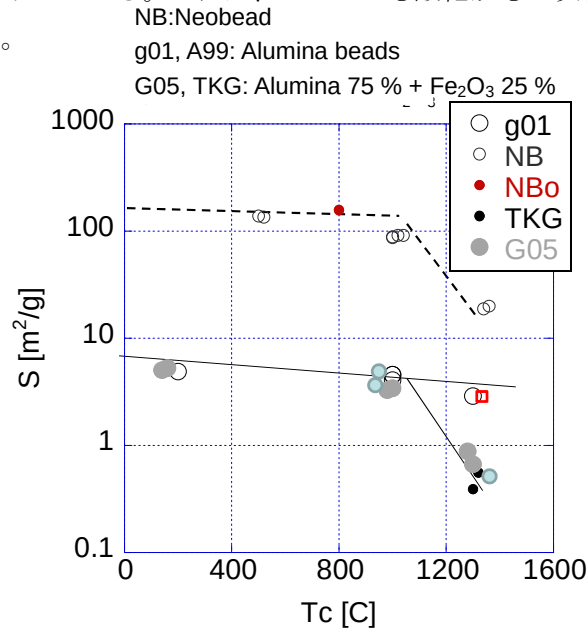


Fig. 3-3-1 造粒粉の焼成温度による比表面積の変化

焼成温度を 1000°C 、 1300°C と高くするに従って徐々に比表面積は小さくなっていった。アルミナのみ $g01$ は約 $4.88 \text{ m}^2/\text{g}$ だったものが 1000°C では $4.5 \text{ m}^2/\text{g}$ と微減しただけであったが、 1300°C では $2.89 \text{ m}^2/\text{g}$ と 60% 程度に小さくなった。焼成温度が高くなるに従ってアルミナ一次粒子間で溶融が進み、強く融着するようになったためと思われる。一方、酸化鉄が入った $G05$ は 1000°C までは $g01$ と同じような比表面積であったが、 1300°C では $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ と非常に小さな値を示すようになった。これは、このくらいの温度になると酸化鉄とアルミナが結合してスピネルのような新しい結晶構造になったためと思われる。この傾向は、産総研での噴霧造粒方式だけの問題では無く、日本で使われている 1300°C 焼成の噴霧造粒粉 (アドバイザーより提供) もほぼ同じ値の $0.4 \text{ m}^2/\text{g}$ となったことから一般的な傾向と思われる。

比表面積は $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 台の NB と NBo は、参考として産総研で使用していた粒子である。前者は極めて強靱な γ アルミナ担体であり、後者は、それに含浸法によって機能性成分を担持した粒子である。

γ アルミナをベースとしているため比表面積は $140 \text{ m}^2/\text{g}$ と非常に高くなっている。焼成温度を高くすることにより徐々に比表面積は小さくなり、 1000°C では $90\text{--}100 \text{ m}^2/\text{g}$ となる。さらに、昇温して 1300°C になると急激に比表面積が小さくなり、 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下となった。これは、内部のミクロ孔が熔融により閉塞したためと思われる。酸化鉄が複合化された NBo については焼成温度を変えていないが、 1300°C では噴霧造粒粉と同程度の $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の比表面積になるとと思われる。

これらの結果から、高温焼成は強度増加につながって有利に働くものの、反応面からすると反応に関与する面積が狭くなり、不利になるとと思われる。

3-4 担体と機能性成分の二段階複合化技術の開発（水溶性化合物含浸担持法）

産総研では従来から γ アルミナに硝酸鉄 9 水和物を含浸し焼成することで酸化鉄を細孔内に担持する方法で化学ループ燃焼用の粒子を製造してきた (NBo : Fe_2O_3 14.42 wt%)。今回、 γ アルミナとの比較を行うため、噴霧造粒粉 Og03F (F: 1100°C 焼成) に、同様に硝酸鉄 9 水和物を含浸し焼成することで酸素キャリアを多孔質セラミックスに担持することも試みた。この他に Og07F、Og08F と NBo についても検討を行った。Og03F を繰り返し反応による反応性評価対象粒子に選んだ理由は焼成温度が 1100°C と低いにも関わらず γ アルミナと同程度の高い圧縮応力を有するためである。反応後の断面 SEM 像とマッピング結果を Fig. 3-4-1 に示す。現状では、8 wt% 程度担持した粒子焼成温度が 1100°C と低いにも関わらず高い圧縮応力を有するためである。を使ったところ、中空あるいは軽量のため流動状態があまり良く無かったが、一段階複合化で酸化鉄含有量が 30 wt% の粒子と同程度の反応性を示した。これは、含浸法によって製造された一次粒子は数百 nm と極めて小さいことから反応性が高くなったものと推測される。

なお、この方法で担持された金属結晶は角があるが、酸化還元の繰り返しで丸みを帯びるようになる。そのため、初期活性の低下は避けられない。噴霧造粒粉の場合、初期活性はほとんど低下しないが、その理由として試薬酸化鉄の一次粒子径が $1 \mu\text{m}$ 以上であることが挙げられる。比表面積が小さいことから活性が低い粒子が大きいことため多少酸素キャリア成分（鉄）の損失があってもほとんど影響が見られなかったと思われる。

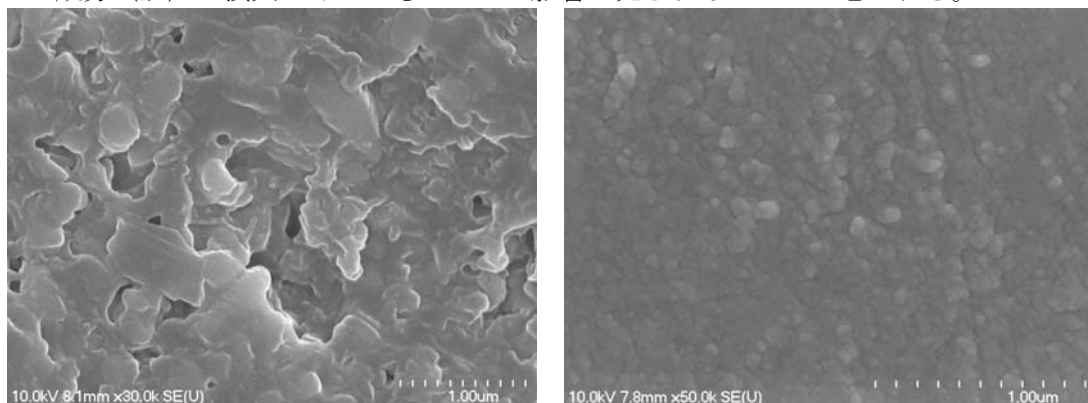


Fig. 3-4-1 噴霧造粒粉 (Og03F) と γ アルミナ (NBo)

3-5 繰り返し反応性の特徴

機能性成分である酸化鉄を一段階複合化により担持した噴霧造粒粉の反応性の変化を調べるために、本研究開発事業で新たに設置した反応性評価装置を使ってメタンによる酸化鉄の還元と空気による還元金属の酸化を1サイクルとして40回前後の繰り返し試験を行った。生成する二酸化炭素量が残存するメタン量、あるいは、消費される酸素量に注目して活性の変化を求めた。

試験途中の解析は今後になるが、定性的にはFig. 3-5-1に示すように噴霧造粒品は繰り返しによる反応活性の低下は見られなかった。しかし、含浸法によって機能性成分を担持した粒子では繰り返すうちに徐々に反応活性が低下する傾向が見られた。これは、 γ アルミナに担持した場合も、噴霧造粒粉に担持した場合も同じ傾向を示した。また、天然鉱物のイルメナイトは2回目になると反応活性が半分以下に低下していた。

このようなことが起きた原因はこれから解析する必要があるが、含浸法は機能性成分の径が噴霧造粒粉より圧倒的に小さく、分散しているためと考えられる。NiOを γ アルミナに担持した例では100 nmから500 nmのNiOが表面から内部にかけて担持されていた。また、担持直後は粒子形状が角張っていたのに対し、酸化・還元の繰り返しにより表面がなめららくなっていった。それにより機能性成分が徐々に失われることが緩やかな活性低下の原因と推測される。

イルメナイトについては、細孔がほとんど無い状態ではあるが、多少の空隙が見られる。それが、酸化によって原子間距離が伸びるため、緻密になりそのような空隙が埋まったのでは無いかと推測される。

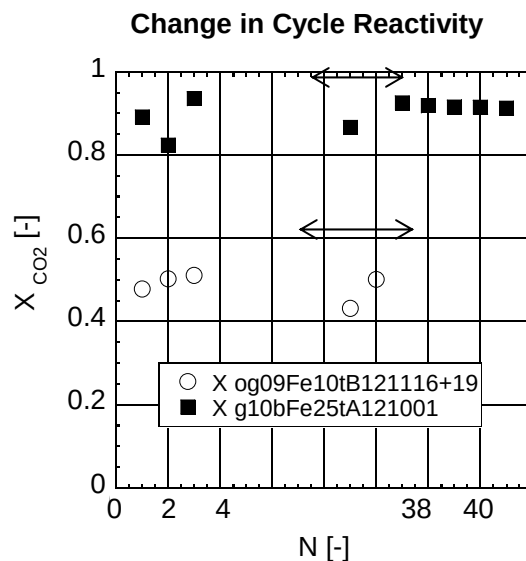


Fig. 3-5-1 繰り返し反応試験結果

注 N = 36 については打込量変動のためデータ省略

3-6 反応前後の造粒粉の変化

アドバイザーから提供された 1300℃焼成品の反応実験前の表面像を Fig. 3-6-1 (a)に示す。焼成温度は 1300℃であるため、比表面積は $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下と非常に小さくなっている。孔は大きいが、粒子も数 μm に達する物も有り、反応性が低くなっている可能性が高い。Fig. 3-6-1(b) に示す使用後の粒子表面はどちらかというと損傷しているように見える。静的な圧縮強度は鉄が混じっていることで高くなるが、衝撃には弱くなっている可能性がある。

Fig. 3-6-2 は酸化還元サイクルを 40 回繰り返した後の粒子表面 SEM 像と Fe マッピング結果を示している。試験後も表面の構造に大きな変化は認められない。

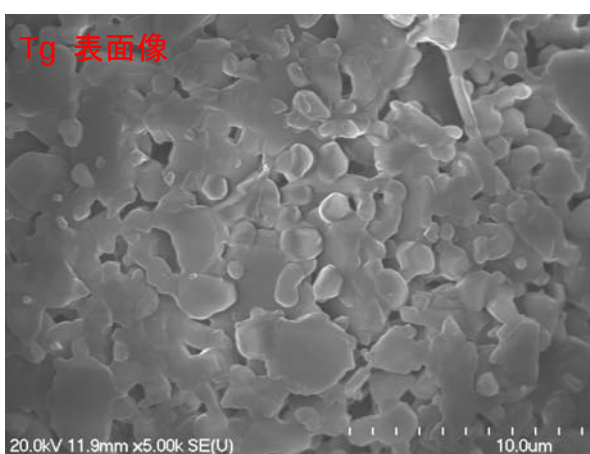


Fig. 3-6-1(a) 1300℃焼成品の実験前の表面 SEM 像

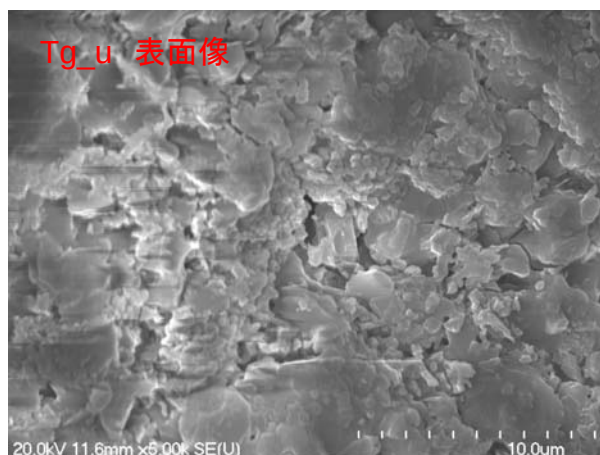


Fig. 3-6-1(b) 繰り返し実験後の表面 SEM 像

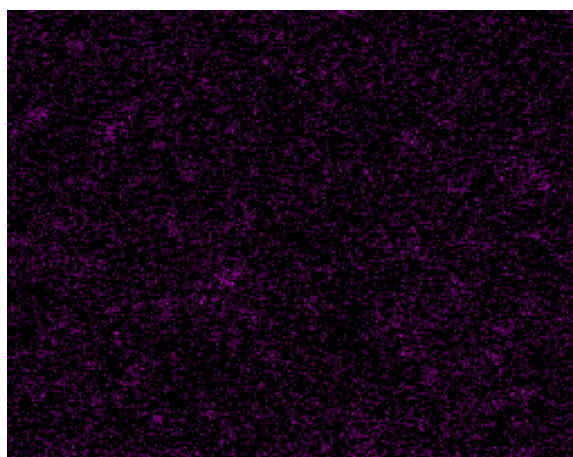
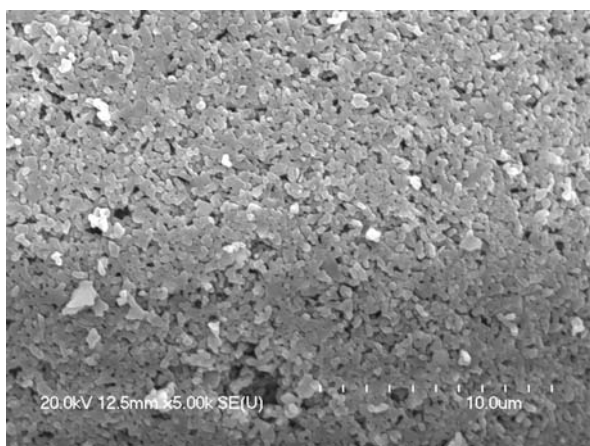


Fig. 3-6-2 0g09F で繰り返し反応試験を行った後で得た粒子表面 SEM 像と EDX 像

第4章 全体総括

4-1 研究開発成果

本研究開発で計画した化学ループ燃焼向けの機能性多孔質セラミックス粒子の噴霧造粒製造条件や、造粒粉の性能評価法を確立できた。さらに、種々の条件を振って製造した造粒粉の評価を通して、目標とした物理的耐久性や、反応活性が低下しない粒子を製造することが出来た。

- ・バルーン状とブドウ状粒子製造

粘度の調整によって作り分けられることが確認できた。

- ・物理的耐久性の高い多孔質セラミックス担体粒子の製造

製造された造粒粉の耐久性は目標値をクリアーし、相対的な評価のために使用した極めて耐久性の高い粒子と同等な耐久性を有することが分かった。

- ・数十回の酸化・還元サイクルでは低下しないことから、高い反応活性を有し、長時間の運転でも劣化しない機能性多孔質セラミックス粒子を製造することができた。また、天然鉱物のイルメナイトや日本で製造されている噴霧造粒粉より反応性が高いことを確認した。

4-2 研究開発後の課題

法認定計画の1年目を終わった段階であるため、全ての検討項目を実施できている訳では無い。

特に、反応性については比較の対象として欧米で使用されている天然鉱物のイルメナイト（鉄・チタン鉱石）や日本で先行して研究を行っていた東京工業大学のレシピで製造した造粒粉について検討し、これらの反応性より高いものであることが確かめられた。

イルメナイトは表面が滑らかで比表面積が非常に小さいために反応性が低いと考えられた。また、先行して開発された造粒粉は焼成温度が1300℃と高いためアルミナと酸化鉄がおそらくスピネル構造を取るようになり、比表面積の低下と相まって反応性が低下したためと考えられる。

それに対し、開発された機能性多孔質セラミックス粒子は、焼成温度が1100℃前後で低く、酸化鉄として担持されたままであることや、比表面積がこれら粒子の10倍以上あることから、比較対象の粒子より良い結果が得られたと考えられる。

一方、焼成温度がこれら粒子より低温のため摩滅などには弱いと考えられていたが、同等以上の耐久性を示していた。これらは、常温における試験結果で有り、今後、この辺りの評価をどのようにするか検討しなくてはいけない。そのためにも、化学ループプロセス

の研究開発を行っているメーカーへのサンプル出荷による試験と結果のフィードバックが重要となる。

4-3 事業化展開

市場は技術開発段階のため量自体はまだ少ないが、欧米や韓国などで 1MW クラスのパイロットプラントを運転、建設中であることから日本でも技術開発が前倒しになり、今後の需要増加の見通しが確実になった。また、技術開発に当たって種々の機能性セラミックス粒子製造が必要であり、当面、サンプル提供を行いつつ、試験販売につなげていきたい。

なお、廃棄物処理メーカーやガス製造業者（窒素ガスなど）も化学ループ燃焼に参入するための準備を始めており、商用機は発電用と比べると小型で市場への投入が早くなる可能性が高いことから需要が前倒しで増加する可能性が出て来た。

開発された粒子は現在使われている機能性セラミックス粒子と同等以上の性能の製品を製造できるので、試験用の少量需要に対してはいつでも対応できる。そのため、現在、技術開発に取り組んでいる石炭関連企業グループやガス会社と連携し、機能性セラミックス粒子の必要条件を提示して貰うことで、2020 年を目標として事業化に向けた量産技術開発を行っていく。

<終わりに>

本研究開発に参加頂き、計画の推進に多大なご協力を頂いた、株式会社つくば研究支援センター、独立行政法人産業技術総合研究所エネルギー技術研究部門の研究者及び関係者方々のご協力により、本研究開発の目標を無事達成できましたこと深く御礼申し上げます。また、本事業推進の機会を与えて頂いた関東経済産業局に深く感謝します。

Appendix 用語説明

・安息角： 粉体でそっと山を作る時の角度。

・化学ループ燃焼 (CLC : Chemical Looping Combustion)： 燃焼反応を空気による金属の酸化 (AR) と炭化水素燃料による還元反応 (FR) の 2 工程に分けることで **FR** からの排ガスは 二酸化炭素 と水だけとなり、二酸化炭素の分離回収に付加的なエネルギーを必要としない。AR からの排ガスは炭化水素が入らないため Prompt NOx が生成せず、非常にクリーンなものとなり、低酸素濃度 あるいは 無酸素 の窒素ガスとしての利用が可能となる。

ガス化： FR で金属になった後で水蒸気と接触させて水素のみを生成する。あるいは、CO や重質炭化水素を軽質化してガスとして取り出すことも可能。

・機能性成分： CLC では酸化金属を指すが、酸化・還元が繰り返されるので、酸化金属になったり金属になったりする。

・クリーンな燃焼： S や Cl などが無くても高温燃焼すると空気中の窒素と酸素から NOx が生成する。これは、水に溶けると硝酸になるため排ガスをそのまま利用出来ないため、NOx を出さない燃焼方法。

・酸化、還元：

酸化： 一般的には酸素と結合する反応を指すが、ここでは、金属が酸素と反応して酸化金属になることを意味している。

還元： 一般的には物質中の酸素を取り出すことを指すが、ここでは酸化金属中から酸素原子を抜き取ることを意味している。

・スラリー： 固体粒子を水などに入れて出来る、泥状の流体のことを指す。

・比表面積： 単位重量当たりの粉体の全表面積で、粒子内部に空孔がある場合は空孔の表面積も含む。

・噴霧造粒法： 高温の容器中にスラリー液滴を噴霧すると液が急速に蒸発し、数十 μm から 300 μm 程度の球状粒子を生成する方法。スプレードライ、スプレードライイングとも呼ばれる。

・マクロ孔、ミクロ孔： 多孔質材料中の微細な空孔で、直径 2 nm 以下をミクロ孔、50 nm 以上をマクロ孔と呼ぶ。なお、中間はメソ孔と呼ばれる。

・**流動層 (床) :** 気泡流動層や循環流動層がある。粒子層の下からガスを吹き込み、徐々に速度を速くすると、粒子の重力とガスから受ける力が釣り合うようになる。この時に、水中に出来るものと同じような気泡ができる。これを気泡流動層と呼び、粒子の抜き取りや供給が自由に行え、また、粒子の混合が激しくなることから温度が均一になる。反応装置などとして広く利用される。ガスの速度をさらに速くすると粒子がガスと一緒に舞い上がり、装置間を循環するようになることから循環流動層と呼ばれる。

・**CCS (Carbon Capture and Storage) :** 二酸化炭回収・隔離 燃焼装置などから発生する二酸化炭素を分離回収し、例えば、地下帯水層などに圧入して長期間大気から隔離する技術。

・**EDX 分析 (Energy Dispersive X-ray spectrometry) :** エネルギー分散型 X 線分析のことで、反射電子強度が元素によって異なることから定性分析や定量分析に使うことができる。SEM と組み合わせると、観察対象中の元素分布を得ることができる。

・**EOR (Enhanced Oil Recovery) :** 原油増進回収、生産量の低下した油田に水などの代わりに液化二酸化炭素を圧入する。二酸化炭素はそのまま地中に残るためエネルギー生産と二酸化炭素の隔離が可能となる。

・**EPMA (Electron Probe MicroAnalyser) 電子線マイクロアナライザー :** EDX 同様、電子線を物質に当て、発生する X 線の波長と強度から元素分析を行う。EDX より検出精度が高い。

・**FCC (Fluidized Catalytic Cracking) :** 流動接触分解の略で、ガソリンの高オクタン化に用いられる。

・**Prompt NO_x :** サーマル NO_x は 1500℃ 以上にならないと空気中の酸素と窒素からは生成しないが、分解途中の炭化水素が存在すると 1000℃ 程度でも NO_x が生成する。これもサーマル NO_x と呼ぶことが多いが、厳密には PromptNO_x と呼ばれている。

・**SEM-EDX :** 走査電子顕微鏡の略で電子線を真空中で試料にあて、試料表面から放出される電子の強度を画像として示す。EDX は SEM に EDX 装置を付加したもの。

・**FE-SEM (電界放射型走査電子顕微鏡) :** SEM が熱電子を当ててるのに対し、こちらは冷陰極電解放射型により電子を試料に当てている。低加速電圧・高分解のため数十万倍の観察も可能。EDX を付けた場合は FE-SEM-EDX となる。