

(様式 1)

令和元年度

戦略的基盤技術高度化・連携支援事業

戦略的基盤技術高度化支援事業

「大幅な CO₂ 低減を実現する世界初バイオマス由来の蓄熱材開発」

研究開発成果等報告書

令和2年3月

担当局 中国経済産業局

補助事業者 公益財団法人岡山県産業振興財団

(様式 1)

目 次

第一章 研究開発の概要

1-1	研究開発の背景・研究開発の目的及び目標	2 p
1-2	研究体制	4p
1-3	成果概要	5 p
1-4	当該研究開発の連絡窓口	6 p

第二章 本論

1.	バイオマスパラフィンの量産化に向けた触媒の耐久性向上、高効率プロセス開発	7 p
2.	ホルムアルデヒドフリーと低コスト化を両立する新規カプセル化製造プロセスの構築	23 p

第三章 全体総括

1.	研究開発結果	34 p
2.	研究開発後の課題	34 p
3.	今後の事業計画	35 p

(様式 1)

第一章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究開発の目的及び目標

1.1 背景

「地球温暖化防止」は、世界の人々が取り組むべき共通の課題である。日本においても、2030年度の温室効果ガス排出量を26%削減するため「地球温暖化対策計画」を閣議決定し、特に温室効果ガスの約4割を占める電力の低減に向け、太陽光発電等の「再生可能エネルギー」、SiCやLED等の「省エネ化半導体」の開発を強力に推し進めている。

一方、これらと並び「熱を直接蓄える」ことで、電力を低減する「蓄熱技術」が近年注目されている。Fig. 1に示すように蓄熱材は、氷等と同様、高温時には吸熱して液体となり、低温時には放熱して固体となることで、周辺の温度を一定（氷は0℃）に保つ働きがある。蓄熱材は、これまで主に無機系の材料が用いられてきたが、「高い蓄熱性」「繰り返し使用での耐久性」、更に無機系材料ではできない「分子構造による温度調整機能」（生活する温度域での蓄熱温度制御）等の優位性を有するパラフィンへの移行が進んでいる。

パラフィン蓄熱材は、自動車のエアコン用、医薬品・生花等の適温輸送への事業化が図られている。更に、家庭用電力の30%以上を占めるエアコン電力低減の切り札として、住宅・オフィス用途への展開が強力に進められており、JXTGエネルギー株式会社（以降JXTG）では主にオフィス向けの事業化を推進しており、大建工業株式会社（以降大建工業）では家庭用住宅建材への導入を進めている。

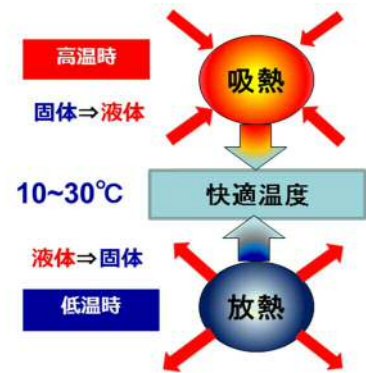


Fig. 1. 蓄熱材の効果の模式図

1.2 研究開発の目的及び目標

蓄熱材用途のパラフィンは、原油を蒸留した灯油より、目的の炭素数を有するパラフィンのみを取り出すための高度精製を行うことにより得られる。中国精油は、現在、高度精製を行う工程の一部（蒸留精製工程）をJXTGから委託を受け、パラフィン製造を行っている。

しかし、現状のパラフィンは、原油から一定の割合（0.03%以下）しか抽出できず、近年の原油輸入量の低下傾向、蓄熱材の需要増から、供給不足が課題となりつつある。これに加え、室温で使用可能なパラフィン（炭素数15以上：融点9℃以上）は、更に含有量が少なく高額（1,000円/kg）であるため、大量に使用する住宅用途において市場導入の足かせとなっている。また、住宅用の蓄熱材においてはJXTG、大建工業の川下企業である住宅メーカー等より、脱石油蓄熱材（石油由来では「エコ」に対する訴求力が低い）に対するニーズが多く存在する。

このような中、中国精油は、JXTGの要請を受け、Fig. 2に示すように、パーム油由来のパルミチン酸を水素化することによりパラフィンを得る研究開発を開始し、世界で初めて「バイオマス由来のパラフィン」の製造に成功した。パーム油は、食用（食用油の35%）として東南アジアを中心に大量生産されており、材料が安価であるうえ、需要が増えている炭素数C15~C18（室温蓄熱）を多量（約50%）に含んでいる。本研究では、この「バイオマスパラフィン」の大量生成プロセスの開発を行う。また、住宅

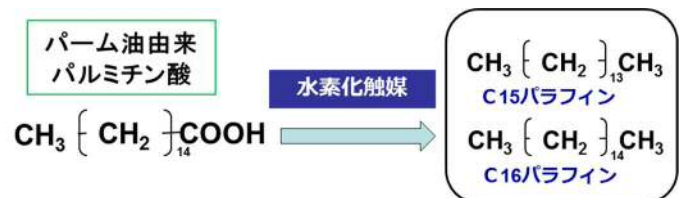


Fig. 2. パルミチン酸水素化の模式図

(様式 1)

用蓄熱材としてはパラフィンゲルシートやカプセル等によって、固体として取り扱えるようにする必要があります。ここでは、住宅用蓄熱材としてのニーズの高まりに応えるため「パラフィンのカプセル化」を実現し、川下企業の「需要増・低コスト」のニーズに応えるとともに、自社の事業拡大を実現する。

パーム油に含まれる「パルミチン酸」から、パラフィンを生成するには「水素化処理」が必要である。中国精油と岡山大は、HY型ゼオライト上に、数十 nm オーダーのパラジウムを担持することにより、極めて性能の高い水素化処理用触媒を発明し、従来の白金触媒に対し、10 倍の生成率、1/20 のコスト、約 20 倍の繰り返し使用耐久性を実現した。これにより、10 g の生成量ながら、80 % を超えるパラフィン生成率を実現し、事業化が可能なコストにおいてバイオマスパラフィン生成に成功している（特許第 6464512 号）。しかし、これまでの検討で、水素化処理により副生された水の影響が、水素化処理量の増大とともに大きくなり、水素化触媒の表面活性劣化、耐久性低減を招いている。本研究では、触媒の繰り返し使用においても生産性劣化の少ない耐久性（疎水性）の高い水素化触媒を実現する。また、水素化処理後のパーム油には、不純物であるイソパラフィンが石油材料よりも多種含まれており、自然由来のため、この不純物量が変動する。本事業では、このような不純物変動によってもロット毎の蒸留試作を必要としない蒸留条件解析の高度化を行う。更に、量産における効率的生産方式の構築を図るため、連続的な水素化処理が可能な連続フロー処理システムにより、生産性向上に基づく目標コスト到達を実現する。

パラフィン等の油を内包するカプセル化については、従来、Fig. 3 に示すように、芯となる油、カプセルとなるポリマーに反応開始剤（ホルムアルデヒド）を加え、攪拌により微小油滴とし、油滴の境界面で重合反応を起こし、カプセルとなる物質を徐々に形成している (in situ 重合)。1 回の工程で形成される厚みは 0.5 μm 程度であり、建材等で必要な強度を得るためには、3~5 回程度の繰り返し工程を必要とする。この方式は粒径の均一化が困難であり、更に、カプセル膜厚バラツキが部分的強度低下要因となる。また、シックハウス症候群の原因物質であるホルムアルデヒドを使用しており、住宅メーカーからはホルムアルデヒドを使用していない蓄熱建材が求められている。岡山大 小野は、Fig. 4 に示したような、マイクロ流路を用いた油、カプセル材（高分子材料）、溶媒から成る均一なサイズの単分散液滴技術と、この単分散液滴から、溶媒のみを純水に拡散させ、この拡散効果により油周辺にカプセル膜を自発的に形成する溶媒拡散法と呼ばれる技術を確認している。本研究においてはこの技術を基に、ホルムアルデヒドフリー・連続フロー（1 工程）によるパラフィン内包のカプセル化を実現し、粒径及び殻厚の均一化を実現する。

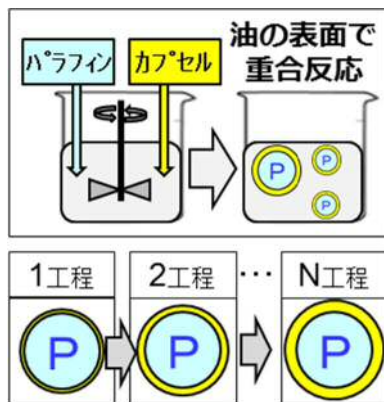


Fig. 3. in situ 重合法の模式図

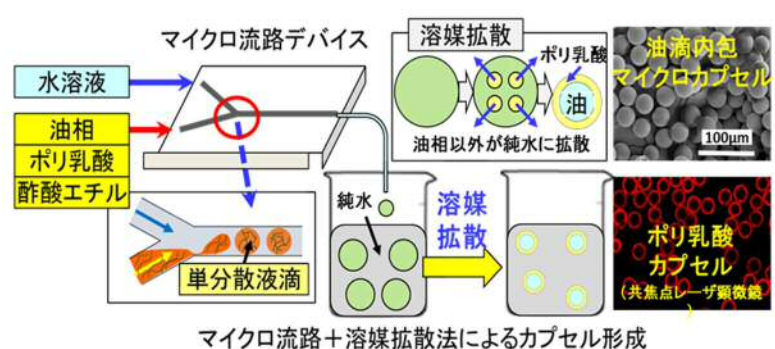


Fig. 4. 溶媒拡散法によるカプセル作製の模式図

(様式 1)

1-2 研究体制

本研究開発は Fig. 1 に示す体制図によって行った。

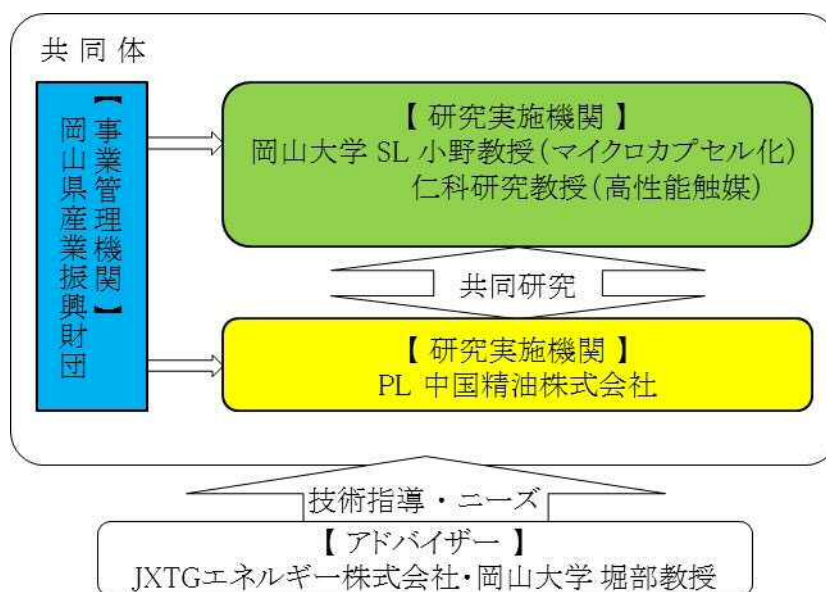


Fig. 1. 体制図

(様式 1)

1-3 成果概要

1. バイオマスパラフィンの量産化に向けた触媒の耐久性向上、高効率プロセス開発

1.1 パラフィン高生成率化と触媒高耐久化を両立する水素化触媒の耐水性向上

触媒担体の選定、Pd-Niの共担持、再焼成タイミングの最適化等の条件を見出し、繰り返し使用してもパラフィン生成率の低下を抑制することに成功した。

フロー式装置で使用したペレット触媒についても、再焼成を行うことで、生成率が改善できることを確認した。

1.2 パラフィン水素化処理の効率的製造を実現する連続生産方式化

自作した粉末触媒のペレット化に成功し、ワンスルーで55.4 %のパラフィン生成率を達成した。原料の繰り返し反応プロセスの確立によって80 %以上の生成率を達成できる見込みである。

長時間(6時間)の反応によるパラフィン生成率の急激な低下は見られなかった。

1.3 原料の不純物変動においても試作ロス無くす、蒸留シミュレーション高度化

ラボスケールの蒸留塔、プラント規模の蒸留塔の双方において、目標値である一致度90 %以上を達成した。

1.4 バイオマスパラフィン性能評価

本件等で精製したバイオマスパラフィンは石油由来品と同様の純度、比重であり、潜熱量についても冷熱衝撃試験(1000回)を行い劣化のない事を確認した。

2. ホルムアルデヒドフリーと低コスト化を両立する新規カプセル化製造プロセスの構築

2.1 ホルムアルデヒドフリーを実現するカプセル材料、生産システムの最適化

マイクロリアクターを用いた溶媒拡散法によってホルムアルデヒドフリーの蓄熱カプセルの製造プロセスを確立した。その際、流量や材料の調整を行うことにより、粒径や殻厚の制御を可能とした。また、初期条件で発生していたカプセル殻の多孔質化や過冷却による蓄熱性能の低下の課題を大きく改善することに成功した。

カプセルの異なる生産方法として、攪拌翼でせん断することで液滴を形成するバッチ方式でのカプセル作製方法を確立した。

2.2 カプセル製造効率向上を実現するナンバリングアップ方式化

単流路からのナンバリングアップを行い、25流路に拡張してカプセル作製に成功した。流路を拡張するデバイスの構造を再設計することによりナンバリングアップに際する課題を解決し、100流路でのカプセル作製にも成功し、ナンバリングアップ方式を確立した。

2.3 マイクロカプセル性能評価

(様式1)

作製したマイクロカプセルの蓄熱性能を評価し、150J/g 以上の蓄熱量をもつカプセルの作製を確認した。また、冷熱衝撃試験を実施し、1000サイクルの負荷を掛けても蓄熱量の劣化が少ない作製条件を確立した。

日本建材試験センター規格(JSTM)に基づく測定条件でマイクロカプセルの蓄熱性能の評価を実施した。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

中国精油株式会社 水島工場 工場長 門前雅之 (もんぜん まさゆき)

電話 086-526-1106

FAX 086-526-8160

E mail monzen@chusei-oil.co.jp

(様式 1)

第二章 本論

1. バイオマスパラフィンの量産化に向けた触媒の耐久性向上、高効率プロセス開発

1.1 パラフィン高生成率化と触媒高耐久化を両立する水素化触媒の耐水性向上

1.1.1 目的

本事業の事前検討において、ゼオライト上に Pd を担持した触媒を水素雰囲気中でパルミチン酸等の脂肪酸に作用させることによって従来の白金触媒より高いノルマルパラフィン生成率を示すことを確認した。しかし水素化反応に伴い副生する水によって触媒の活性および耐久性が低下し、パラフィン生成率が低下するという課題を有していた。そこで、本事業において耐久性の高い触媒を調製することを目的に検討を進めた。

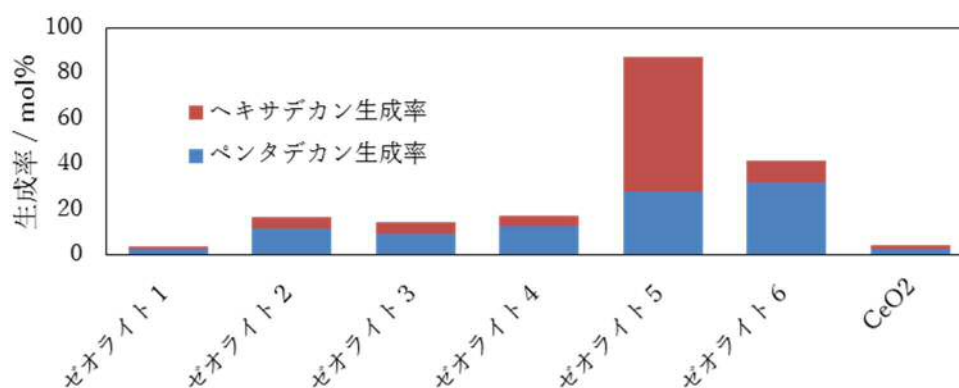
1.1.2 ゼオライトの選択

触媒に使用するゼオライトについて、様々な種類のゼオライトを試した結果は Table 1 のようにシリカアルミナ比 100 の HY 型ゼオライトで最も高活性であることが分かった。

Table 1. パラフィン生成率に対する担体の影響の検討

担体の種類	シリカアルミナ比	ペンタデカン生成率	ヘキサデカン生成率	合計生成率
		mol%	mol%	mol%
ゼオライト 1	5.5	2.9	0.9	3.8
ゼオライト 2	6	11.5	5.5	17.0
ゼオライト 3	6	9.7	5.1	14.8
ゼオライト 4	15	13.0	4.6	17.6
ゼオライト 5	100	27.8	59.2	87.0
ゼオライト 6	500	32.3	9.5	41.8
CeO ₂	-	2.5	1.9	4.4

*反応温度 260 °C, 反応時間 2 h, 水素圧力 1 MPa, パルミチン酸 1 mmol, 触媒 21 mg, Pd担持量 5 wt%



(様式 1)

シリカアルミナ比の高いゼオライトは疎水性が高く、反応中に副生する水の影響を受けづらいと予測し、ゼオライト 5 を使用して耐水性の検討を行った。検討方法は反応原料中に水を入れ、ノルマルパラフィンの収率の変化を比較した。参考に従来品としてシリカアルミナ比の低いゼオライトでの実験結果も示す。

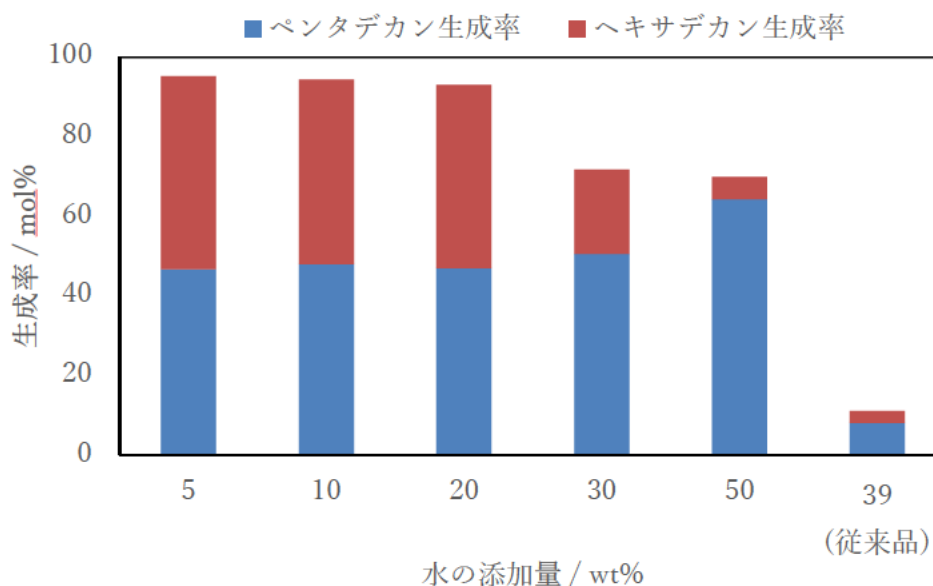
Table 2 の結果より、シリカアルミナ比の高いゼオライト 5 では水を添加しても生成率が低下しないことを見出した。よって、今後の検討においては基本的にゼオライト 5 を担体として使用している。

Table 2. Pd担持触媒に対する耐水性検討

担体の種類	水の添加量	ペンタデカン生成率	ヘキサデカン生成率	合計生成率
	wt%	mol%	mol%	mol%
ゼオライト 5	5	46.6	48.6	95.2
ゼオライト 5	10	47.9	46.5	94.4
ゼオライト 5	20	46.9	46.1	93.0
ゼオライト 5	30	50.5	21.2	71.7
ゼオライト 5	50	64.3	5.5	69.8
従来品	39	8.0	3.0	11.0

*反応温度 260 °C, 反応時間 2 h, 水素圧力 1 MPa, パルミチン酸 1 mmol
触媒 21 mg, Pd担持量 5 wt%

*水の添加量は原料のパルミチン酸重量に対する重量百分率(wt%)とした。



(様式 1)

1.1.3 繰り返し使用についての検討

ゼオライト 5 を担体として選定し、繰り返し使用の検討を行った。その結果を Table 3 及び Table 4 に示す。この結果から、繰り返し使用回数の増加に伴い生成率が低下していくことが判明した。

Table 3. 5wt%Pd担持触媒の繰り返し使用

繰り返し 使用回数	ペンタデカン 生成率 mol%	ヘキサデカン 生成率 mol%	合計 mol%
1	55	39.5	94.5
2	63	35	98
3	65.4	39.8	105.2
4	61	42.8	103.8
5	59.2	31.7	90.9
6	65.6	32.4	98
7	59.1	21.6	80.7
8	75.1	28.4	103.5
9	61.9	6.9	68.8
10	54.2	3.8	58

* 5wt%Pd/ゼオライト使用

Table 4. 3wt%Pd担持触媒の繰り返し使用

繰り返し 使用回数	ペンタデカン 生成率 mol%	ヘキサデカン 生成率 mol%	合計 mol%
1	61.2	32.7	93.9
2	61.2	38.9	100.1
3	60.3	29.7	90
4	60.7	34.8	95.5
5	72.9	23.1	96
6	54.2	10	64.2
7	59.8	4.8	64.6
8	50.8	5.1	55.9
9	50.9	3.2	54.1
10	39.6	1.7	41.3

* 3wt%Pd/ゼオライト使用

また、触媒を繰り返し使用した時の TEM (透過型電子顕微鏡) 観察の結果を Fig. 1~3 に示す。TEM 観察の結果より、連続使用しても担持した Pd の凝集は確認されず、触媒の構造が破壊されていないことが判明

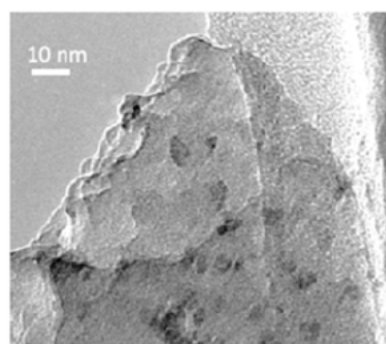


Fig. 1. 反応前

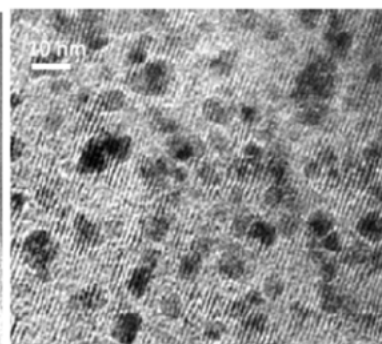


Fig. 2. 反応後

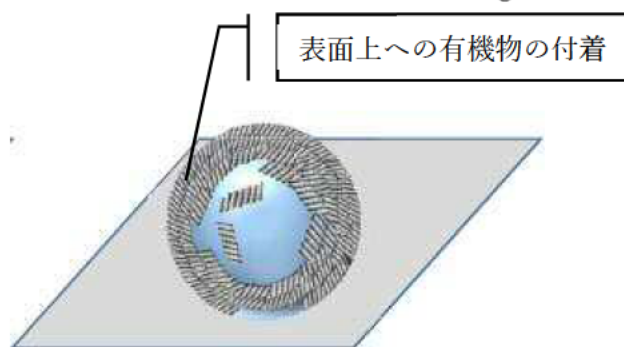


Fig. 4. 触媒の被毒イメージ

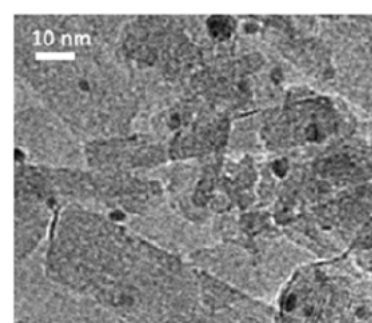


Fig. 3. 繰返使用12回後

した。この観察結果から、生成率の低下の原因は、Fig. 4 の様に触媒表面上への有機物の堆積による反応阻害であると予測した。触媒表面上から有機物を除去するために再焼成を行い、TG (熱重量測定) を実施したところ、有機物が除去されていることを確認した。また Table 5 のように、再焼成後のノルマルパラフィンの収率は回復していた。

(様式 1)

Table 5. 5wt%Pd担持触媒の再焼成結果

繰り返し 使用回数	ペンタデカン 生成率 mol%	ヘキサデカン 生成率 mol%	合計 mol%	焼成条件
20	32.0	0.4	32.4	400°C, 2h
21	37.7	62.6	100.3	

* 20回繰り返し使用後再焼成

* 反応条件は 300°C, 2h, 水素 1MPa

1.1.4 コアシェル触媒について

触媒の耐久性を高めるアプローチとして、担体の選定と同様に金属の選定も重要である。本検討では、PdをベースとしてNiを共に担持(共担持)することでコアシェル構造を形成し、耐久性が向上すると推測して検討を行った。コアシェル構造のイメージを Fig. 5 に示す。

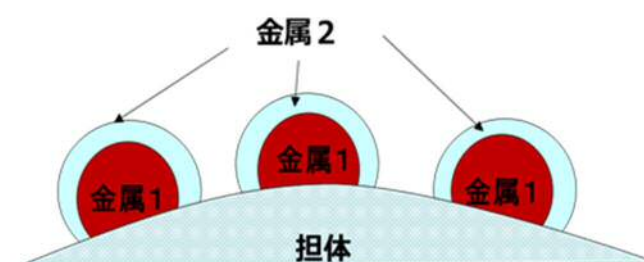


Fig.5 コアシェル構造のイメージ

Pd-Ni 共担持触媒を使用して耐水性の検討を行い、Table 6 の結果を得た。この結果から、Pdのみを担持した触媒と比較してPd-Niを共担持した触媒の耐水性がより向上することを確認した。

Table 6. Pd 4.5 wt%-Ni 0.5wt%担持触媒に対する耐水性検討

担体の種類	水の添加量 wt%	ペンタデカン生成率 mol%	ヘキサデカン生成率 mol%	合計生成率 mol%
ゼオライト 5	10	47.4	51.1	98.5
ゼオライト 5	20	28.0	71.1	99.1
ゼオライト 5	30	26.9	72.3	99.2
ゼオライト 5	50	27.2	70.2	97.4
ゼオライト 5	100	19.7	4.2	23.9

*反応温度 260 °C, 反応時間 2 h, 水素圧力 1 MPa, パルミチン酸 1 mmol

触媒 21 mg, 合計担持量 5 wt%

*水の添加量は原料のパルミチン酸重量に対する重量百分率 wt%とした。

(様式 1)

1.1.5 Pd-Ni 共担持触媒の繰り返し使用の検討

Pd-Ni 共担持触媒を用いて繰り返し使用を実施し、生成率の低下を確認したタイミングで再焼成することによる生成率への影響について検証を行った。Table 7 のようにある程度までは再焼成を行うことで、高い生成率を維持していた。しかし、繰り返し使用回数の増加に伴い、再焼成による生成率の向上効果は低下した。この原因究明の為に、生成率向上が低下した触媒の XRD (X 線回折) パターンを測定した。Fig. 6 の XRD パターンより Ni に由来するピークが消滅していたことから Ni が触媒中から流失していることが推測された。そこで SEM-EDS (EDS 搭載走査型電子顕微鏡) を使用して元素分析を行った。その結果からも Fig. 7 に示すように触媒中の Ni が減少していることが示唆された。

Table 7. Pd 2 wt%-Ni 2 wt%/ゼオライト繰り返し使用

繰り返し 使用回数	ペンタデカン 生成率	ヘキサデカン mol%	生成率 mol%	合計 mol%	焼成の有無
1	31.7		66.1	97.8	
2	34.3		64.1	98.4	
3	40.6		68.0	108.6	
4	41.9		55.4	97.3	
5	44.7		45.6	90.3	
6	37.1		16.4	53.5	焼成
7	36.8		59.0	95.8	
8	39.3		58.6	97.9	
9	45.0		50.8	95.8	
10	46.7		53.1	99.8	
24	24.0		12.8	36.8	焼成
25	36.2		54.4	90.6	
32	15.1		6.6	21.7	焼成
33	22.0		39.3	61.3	

* 反応条件は 300°C, 2h, 水素 1MPa

(様式 1)

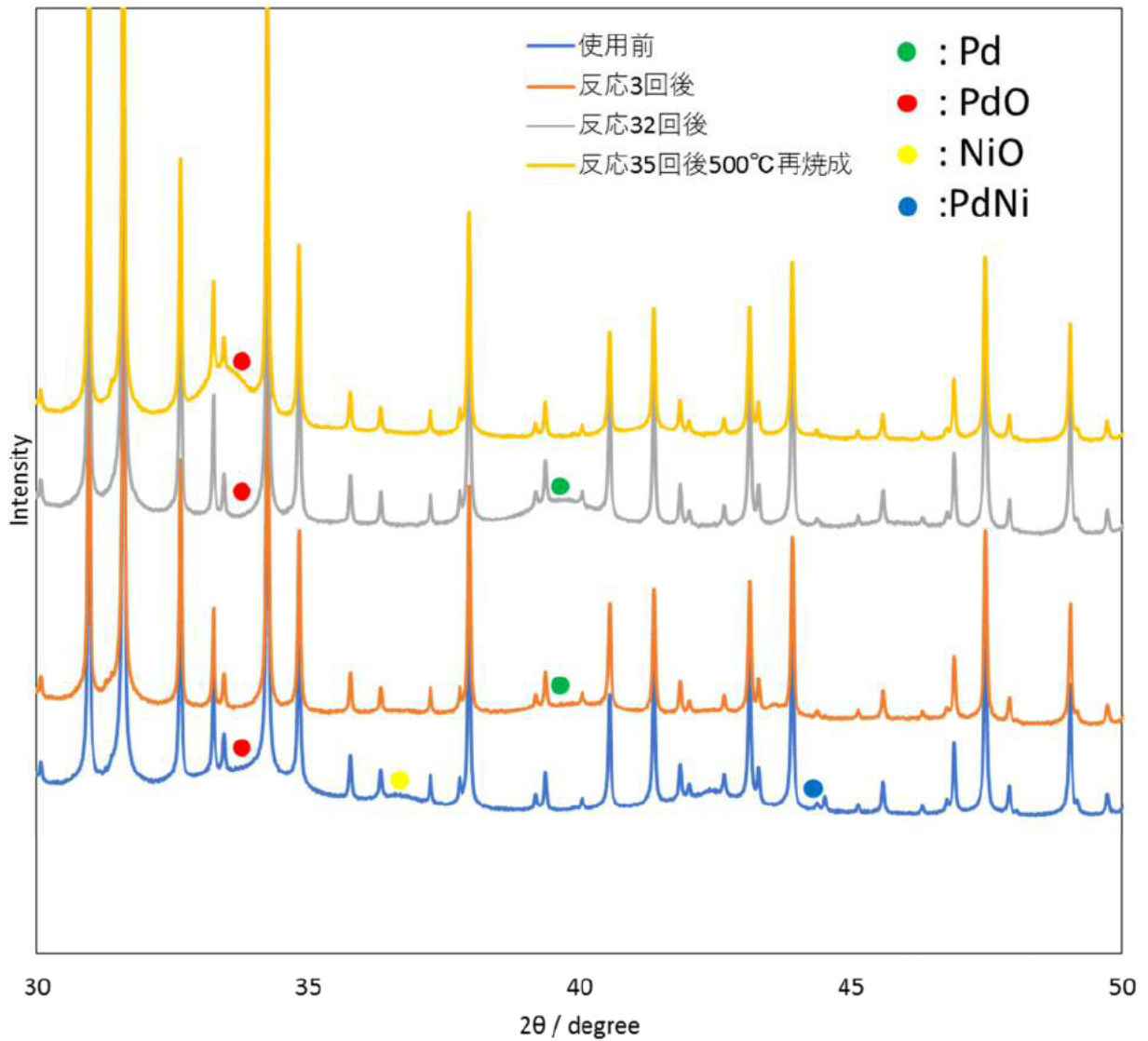


Fig. 6. SPring-8 での XRD パターン

* Pd 2 wt% - Ni 2wt%/ゼオライトの繰り返し使用

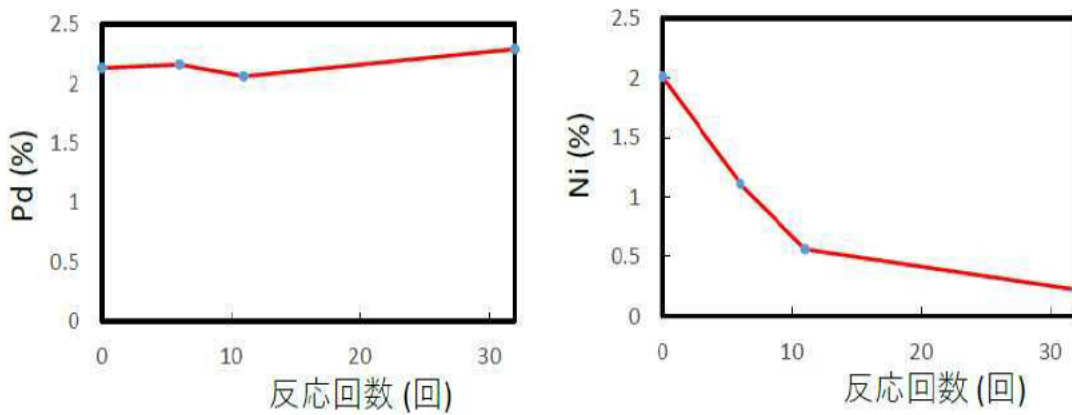


Fig. 7. 繰り返し反応後における SEM-EDS による Pd 及び Ni の定量値

* Pd 2 wt% - Ni 2wt%/ゼオライトを繰り返し使用した結果、Ni の表面からの流失が確認された。

(様式 1)

1.1.6 Ni の流失対策と焼成タイミングの最適化

Pd-Ni 共担持触媒からの Ni 流失対策として、再焼成時における Ni の追加担持および、再焼成のタイミングの最適化について検証を実施した。結果は Table 8 に示すように、Ni 追加担持と再焼成タイミングの最適化を実施することで、高い生成率を維持した状態で繰り返し使用できることを見出した。

Table 8. Niの追加担持と焼成の最適化

繰り返し 使用回数	ペンタデカン 生成率 %	ヘキサデカン 生成率 %	合計 mol%	焼成・Ni追加の 有無
1	35.0	62.1	97.1	
2	40.6	57.0	97.6	
3	47.4	60.4	107.8	
4	40.7	61.4	102.1	
5	42.0	60.8	102.8	焼成・Ni追加
6	19.3	71.8	91.1	
7	22.8	74.5	97.3	
8	25.0	73.8	98.8	
9	28.2	70.9	99.1	
10	30.9	71.2	102.1	焼成・Ni追加
11	20.7	78.2	98.9	
12	24.0	76.0	100.0	
13	23.0	76.7	99.7	
14	26.7	77.5	104.2	
15	27.7	74.5	102.2	焼成・Ni追加
16	17.3	73.7	91.0	
17	20.0	79.1	99.1	
18	23.3	72.0	95.3	

(様式 1)

1.2 パラフィン水素化処理の効率的製造を実現する連続生産方式化

1.2.1 目的

水素化・脱炭酸によるパラフィン生成をバッチ式の設備で行った場合、バッチごとに、原料仕込み、昇温、反応、冷却、触媒の分離が必要となり、製造時間が長時間となる。また、バッチごとに触媒の分離を行う必要があり、触媒のロスが避けられない。さらに、触媒の分離など製造操作が非常に煩雑となる。このように、バッチ製造ではコストを押し上げる要因が多くなる。そこで、バッチ式と同等の反応条件をフロー式の水素化装置で実現できれば、連続水素化処理による生産性向上によりバッチ式での上記問題点が解決され、コスト的に大きなアドバンテージを得ることができる。フロー式の水素化装置の模式図を Fig. 8 に示す。

本検討ではバッチ式の条件をフロー式装置で実現し、効率的なパラフィン生成を目的としている。

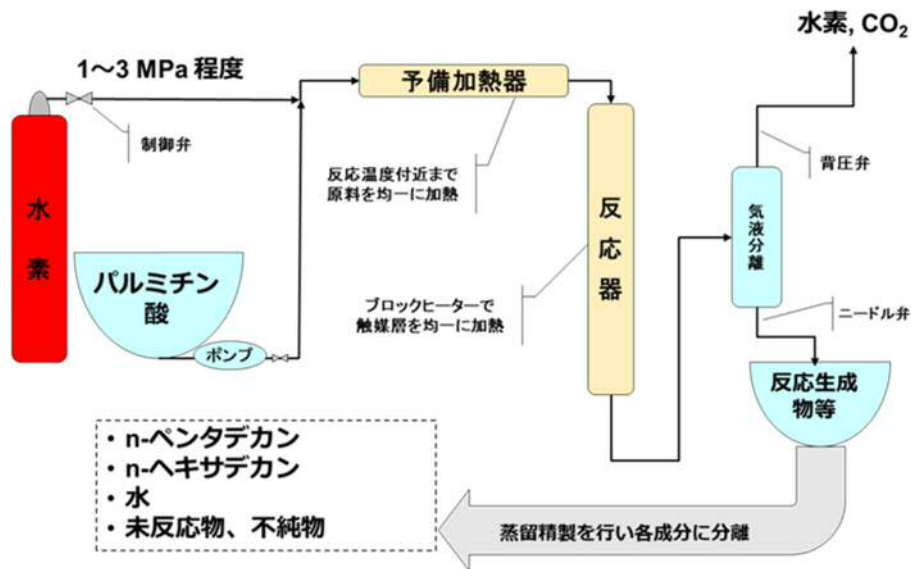


Fig. 8 フロー式装置の模式図

1.2.2 フロー式装置用触媒調製

フロー式装置による連続水素化処理のためには触媒をペレット状に加工して使用する必要がある。初期検討として、市販のペレット状ゼオライトへ Pd を担持して調製した触媒を用いてパラフィンの生成を行ったところ、バッチ式と比較して低い生成率を示した。そこで、自作の粉末状触媒を圧縮して作製したペレット状触媒を用いて同様にパラフィン生成を行ったところ、Table 9 に示すように、自作の触媒のほうが高い生成率を示した。

(様式 1)

Table 9. フロー式装置での触媒組成とパラフィン生成率

条件	触媒の組成	触媒重量 g	ペンタデカン 生成率 wt%	ヘキサデカン 生成率 wt%	合計 wt%
1	5 wt% Pd/ 市販ペレット	95	22.0%	1.4%	23.4%
2	5 wt% Pd/ 自作ペレット	50	23.0%	8.5%	31.5%
3	Pd 2 wt% - Ni 2 wt%/ 自作ペレット	50	15.3%	12.5%	27.8%

* 実験条件 水素圧力 1 MPa, 水素流量 3 L / min, 予備加熱 295 °C,
反応管温度 295°C

1.2.3 フロー式装置で生成率を向上させるためのパラメータ調整

フロー式装置を用いた反応におけるパラフィン生成率向上の為に反応温度、流量等の種々のパラメータ調整を行った。Table 10 の様に反応温度を 270°C、パルミチン酸流量を 2.5 mL/min、水素流量を 1.5 L/min とすることで生成率は 55.4 wt%まで向上した。フロー式反応では未反応の原料を再度反応させることは一般的に行われており、このように再反応を行えば目標である生成率 80%は達成可能である。

Table 10. フロー式装置でのパラメータ調整と生成率

項目	条件 1	条件 2	条件 3
触媒形状	自作ペレット化触媒	自作ペレット化触媒	自作ペレット化触媒
反応温度 /°C	295	295	270
パルミチン酸流量 / mL/min	5	5	2.5
水素流量 / L/min	3	3	1.5
反応圧力 / Mpa	1	1	1
触媒量 / g	50	95	91
合計生成率 /wt%	31.5	42.6	55.4

1.2.4 フロー式装置での長時間反応

フロー式装置での反応で、触媒の活性の推移を確認するために、長時間(6時間)の反応を行った。結果は Table 11 のようになり、Table 10 の合計生成率と比べても急速な劣化は見られなかった。

Table 11. フロー式装置で長時間反応

項目	値
触媒形状	自作ペレット化触媒
反応温度 /°C	270
パルミチン酸流量 / mL/min	1.6
水素流量 / L/min	1
反応圧力 Mpa	1
触媒量 g	100
合計生成率 wt%	59.1

(様式 1)

1.2.5 フロー式反応に使用した触媒の再生

フロー式反応で使用した、パラフィンの合計生成率が 7.7 %まで低下したペレット触媒に対して再焼成を行った。再焼成後の触媒を少量バッチ式反応で確認したところ、合計生成率が 94.9 %まで回復した。このことから、フロー式反応で使用した触媒についても再焼成することでバッチ式同様に触媒活性を再生できることを見出した。

1.3 原料の不純物変動においても試作ロス無くす、蒸留シミュレーション高度化

1.3.1 目的

バイオマスであるパーム油から得るパルミチン酸を原料とした場合、原料中に含まれる不純物等が変化し、生成物に影響を及ぼす恐れがある。そのため、量産化にあたり原料ロットごとにプラントでの蒸留試験が必要となった場合、製造コストにも大きな影響を及ぼす。そこで、プラントでの蒸留試験を不要とした製造を可能とするために、蒸留条件のシミュレーションによって少量試験との不一致要因を分析することで、一致精度を 90%以上に高めることを目的とした。

1.3.2 ラボスケールでのシミュレーション

本検討で使用したシミュレーションソフトでは、Fig.9 に示すように多くのパラメータが入力可能である。その中でも、結果に大きな影響を与える蒸留塔からの熱の漏れのパラメータを調整することで、ラボスケールでの蒸留において目標値である一致率 90%以上の一致率を達成した (99.7%)。パラメータ一致度を Table 12 に示す。

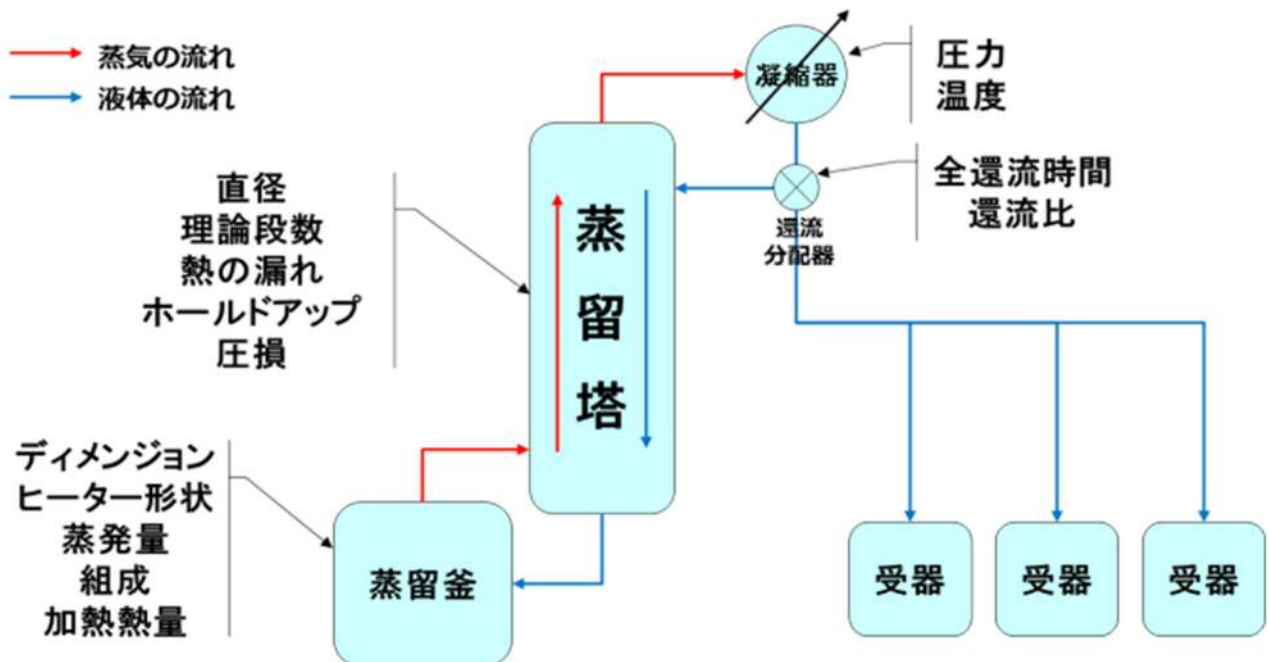


Fig. 9. 蒸留塔の模式図とパラメータ

(様式 1)

原料の仕込み組成、主なパラメータ項目および値などのシミュレーション条件を Table 13 に示す。またこの条件により実施したシミュレーション結果を Fig. 10 に示す。破線は熱の漏れを加味していないシミュレーション結果であり、現実と大きく乖離している。

Table 12. シミュレーション条件と一致度

条件	製品取得量 / g	一致度
Expt.	76.7	-
Sim. 1 (0 J/sec)	25.6	33.3%
Sim. 2 (6.5 J/sec)	76.5	99.7%

Table 13. シミュレーション条件

仕込み組成		主なパラメーター	
物質名	割合	項目	値
テトラデカン	0.51%	蒸留窯容量	1L
ペンタデカン	30.43%	蒸留塔理論段数	50段
ヘキサデカン	65.06%	還流比 (固定)	1
ヘプタデカン	0.24%	ホールドアップ量	50mL

*仕込み組成はバイオマスパラフィンの組成

*表示していない分岐パラフィンも加味している。

*主なパラメーターは弊社ラボの小型実験用蒸留装置に合わせている。

(様式 1)

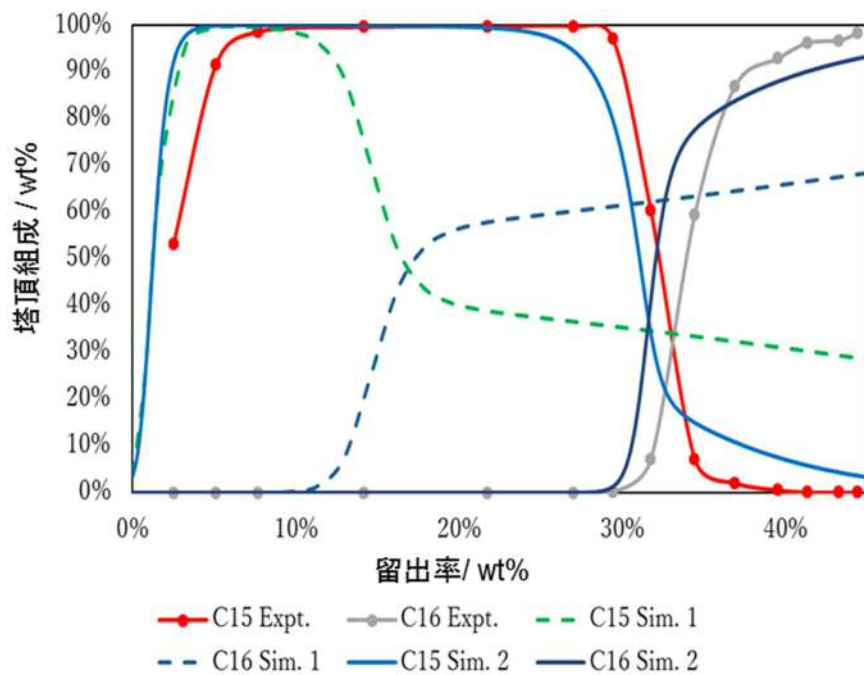


Fig. 10. 実験用小型蒸留装置とシミュレーション結果
* Expt.: 実験値、Sim. 1: 熱の漏れなし、Sim. 2: 熱の漏れ 6.5 J/sec

(様式 1)

1.3.3 プラントスケールでのシミュレーション

前述のとおり、ラボスケールの蒸留設備でのシミュレーションについては目標としていた一致度 90 % を達成した。この結果を基に、商業運転で使用しているプラント規模でのシミュレーションの構築を行った。弊社の所有する石油由来パラフィン精製に使用している蒸留塔の設計に基づき算出した種々のパラメータおよび原料組成を Table 14 に示す。

前記パラメータを用いて実施したシミュレーション結果を Fig. 11 のグラフに示す。Table 15 に示すとおり商業プラントにおいても製品取得量の一致度が 90%以上であることを確認した。

Table 14. シミュレーション条件(プラント)

仕込み組成		主なパラメーター	
物質名	割合	項目	値
テトラデカン	0.39%	蒸留塔理論段数	50段
ペンタデカン	88.65%	還流比 (可変)	2から10
ヘキサデカン	9.30%	ホールドアップ量	計算値
ヘプタデカン	1.86%		

*実際の石油由来品の組成

*主なパラメーターは弊社プラントに合わせている。

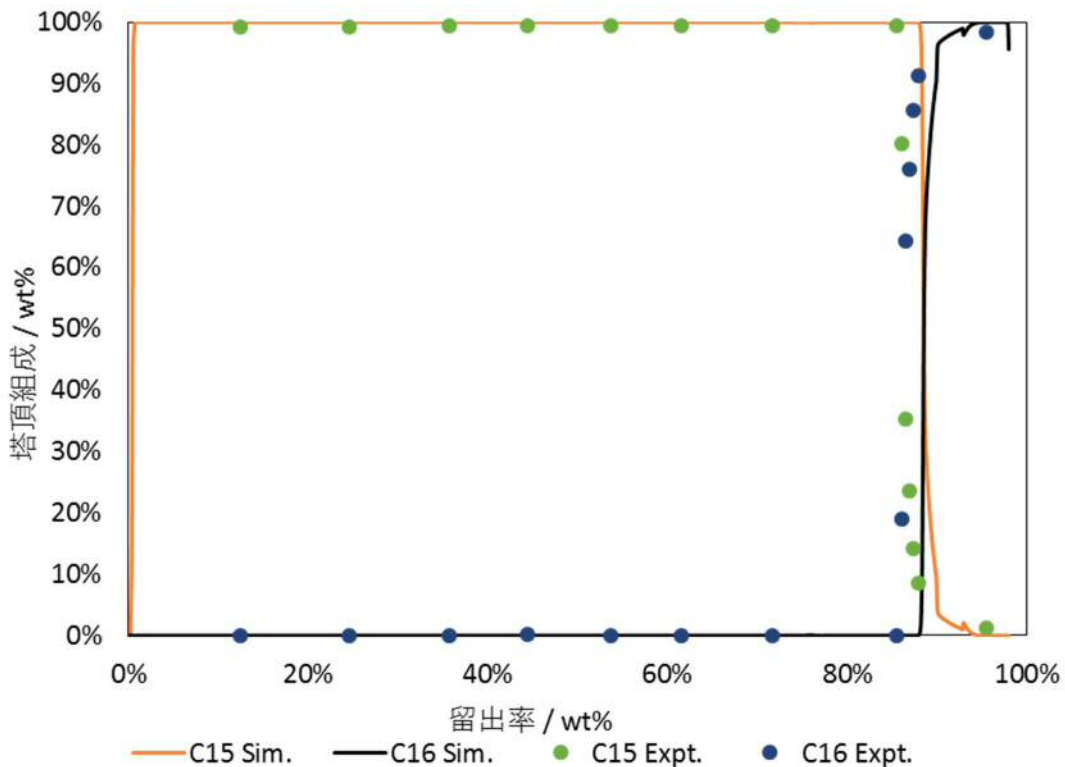


Fig. 11. プラント規模でのシミュレーション

(様式 1)

Table 15. シミュレーションとプラントの一致度

製品取得量	C15 / kg	C16 / kg
シミュレーション	28374	2559
プラントでの取得量	27750	2638
一致度	97.80%	97.01%

(様式 1)

1.4 バイオマスパラフィンの分析

1.4.1 目的

パーム油由来のパルミチン酸から生成したバイオマスパラフィンを組成分析し、現在流通している石油由来のパラフィンと同等の純度であることと、凝固融解を繰り返した場合において同等の潜熱が保たれている事を確認することを目的としている。

1.4.2 石油由来品との比較

本検討において生成したバイオマスパラフィンの粗液から、ラボスケールの蒸留塔を用いて精製したバイオマスパラフィンの純度はバイオマスペンタデカン 98.97%、バイオマスヘキサデカン 98.16%であり、石油由来品の製品規格である 98%以上に合致した。

蒸留精製したバイオマスパラフィンに対して冷熱衝撃試験(1000回)を行い、蓄熱材として使用するにあたり最も重要な性能の指標となる潜熱量の劣化有無について DSC (示差走査熱量計) 分析により検証した。Fig. 12 及び Table 16 に示すように冷熱衝撃試験による劣化は観測されず、石油由来品と同等の蓄熱性能であることを確認した。

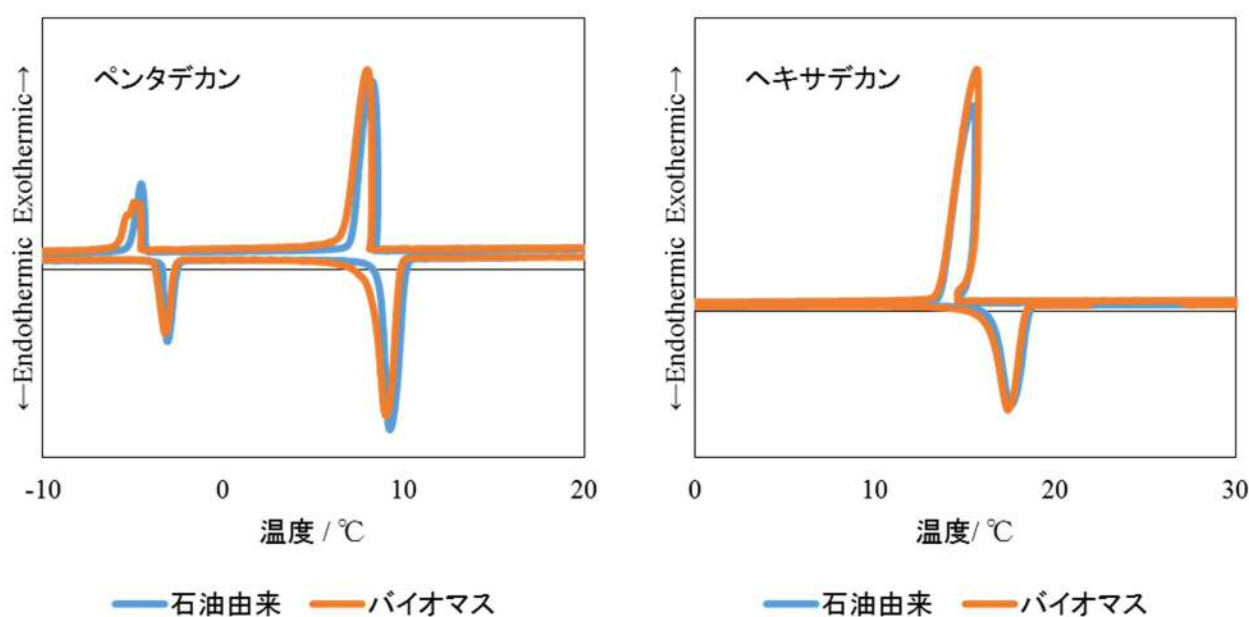


Fig. 12. 石油由来品とバイオマス由来品の潜熱の比較

(様式 1)

Table. 16. 石油由来品とバイオマス由来品の潜熱の比較(DSC)

品名	潜熱			
	$\Delta H_{c1} / J/g$	$\Delta H_{c2} / J/g$	$\Delta H_{m1} / J/g$	$\Delta H_{m2} / J/g$
石油由来ペンタデカン	165.71	43.33	165.84	40.40
バイオマスペンタデカン	169.13	46.18	168.23	41.31
石油由来ヘキサデカン	250.40	-	251.79	-
バイオマヘキサデカン	269.33	-	259.12	-

(様式 1)

2. ホルムアルデヒドフリーと低コスト化を両立する新規カプセル化製造プロセスの構築

2.1 ホルムアルデヒドフリーを実現するカプセル材料、生産システムの最適化

2.1.2 目的

ホルムアルデヒドフリーでのカプセル作製に向け、溶媒拡散法を用いたカプセルの生産システムの確立を目的とした。また、粒径の制御や高強度化の実現に向けて、作製条件の検討、最適化を目的とした。

2.2.1 マイクロリアクターを用いた蓄熱カプセルの作製法の確立

溶媒拡散法でのパラフィン含有カプセルは、パラフィンと高分子殻材を有機溶媒に溶解させた混合液を微小液滴にせん断し、形成した液滴を水中に拡散させることで作製する。水中に拡散した液滴は界面張力の違いによって溶媒が水中に拡散するにつれて内部にパラフィン、外部に殻材が移動しながら析出し、カプセルが形成される。微小液滴のせん断については、本推進では Fig. 13 に示すようにマイクロリアクターを使用し極めて細い管内で液相を接触させることによって行った。この際、カプセルとなる相を分散相、せん断の為に流す相を連続相と呼ぶ。カプセルの作製に向けて、分散相材料として殻材となる高分子、パラフィン及び高分子を溶解させる溶媒、また、連続相材料として形成した液滴を安定させる為の界面活性剤をそれぞれ選定した。

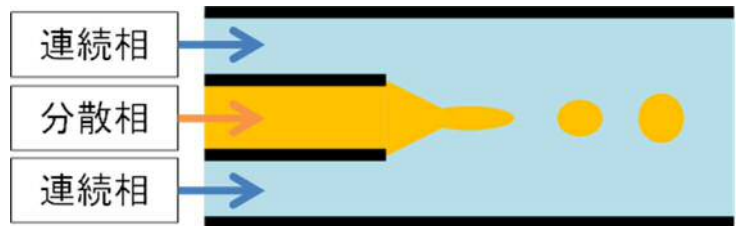


Fig. 13. 二重管型マイクロリアクターによるカプセル生成

液滴をせん断する為のマイクロリアクターの構造について検討を進め複数試作を行った結果、二重管型構造のマイクロリアクターを用いることでカプセルの作製に成功した。作製したカプセルは全体の粒径のバラツキの指標である CV 値が 10%未満となり、単分散であった。この際、連続相流量、分散相流量、溶媒中のカプセル材料濃度を変更することによって、粒径の異なるカプセルの作り分けが可能となった。また、SEM によりカプセル内部を観察したところ、Fig. 14 に示すようにカプセルは単核であり内部にパラフィン、外殻に高分子の構造を取っていることを確認した。この際、カプセルの殻は、多孔質のものであった。

作製したカプセルの蓄熱量を DSC によって測定したところ、Fig. 15、Table. 17 に示すようにパラフィン由来の蓄熱性能を発揮していることが確認された。しかし、カプセル化していないパラフィンと比較すると、殻材を有することで蓄熱量が低下しており、過冷却が発生し凝固時の発熱ピークが不安定であることが分かった。

作製したカプセルの蓄熱量を DSC によって測定したところ、Fig. 15、Table. 17 に示すようにパラフィン由来の蓄熱性能を発揮していることが確認された。しかし、カプセル化していないパラフィンと比較すると、殻材を有することで蓄熱量が低下しており、過冷却が発生し凝固時の発熱ピークが不安定であることが分かった。

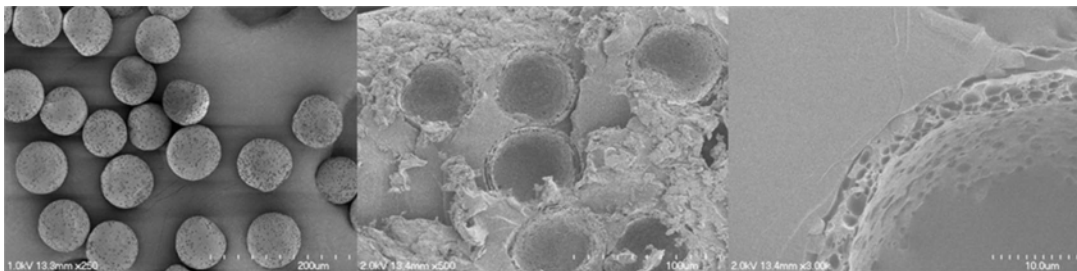


Fig. 14. 生成カプセル外観及び断面図

(様式 1)

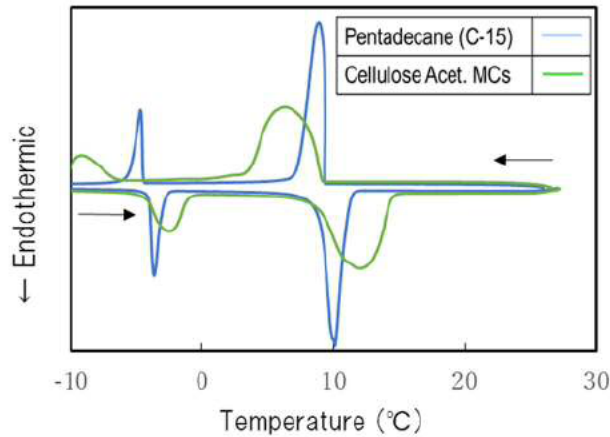


Fig. 15. 生成カプセル蓄熱性能(DSC 測定結果)

Table. 17. 生成カプセル蓄熱性能

	Congealing point (°C)	ΔH_c (J/g) (Congealing latent heat)	Melting point (°C)	ΔH_m (J/g) (Congealing latent heat)
Pentadecane (C-15)	9.38	192	4.02	193
Cellulose Acet. MCs	9.31	116	2.62	116

2.1.3 カプセルの粒径制御

カプセル作製時に液相の流量を変化させ、液滴のせん断力を調整することで粒径を制御できると考え、検討を進めた。また、分散相中のカプセル材料(高分子、パラフィン)濃度を変化させることによっても溶媒拡散後の粒径を制御できると考えた。

材料濃度の異なる分散相溶媒を調製し、一定の分散相流量に対して連続相の流量を変化させて試作を行った。結果は、Fig. 16 に示すように分散相溶液中の

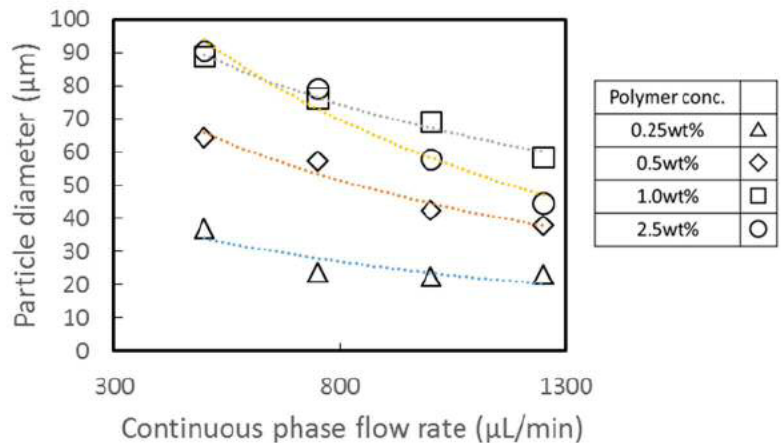


Fig. 16. 粒径と流量の関係

材料濃度を変化させた場合、連続相の流量を変化させた場合の双方でカプセルの粒径の制御に成功した。上記の結果からマイクロリアクターでのカプセル生産に際し、2 相の流量や材料濃度を変化させることで、必要粒径に応じたカプセルの作り分けが可能であることを確認した。

(様式 1)

2.1.4 カプセル殻厚制御

溶媒拡散法におけるカプセル殻厚を制御するために、溶媒中のカプセル殻となる高分子材料と内包されるパラフィン濃度の比率を変更した。この際、形成される液滴径及び高分子とパラフィンの比率からカプセルの殻厚を計算し、計算値と実際の値が概ね一致することを確認した。これにより、Fig. 17 に示すように高分子/パラフィン濃度比率の調整によるカプセル殻厚の制御が可能であることを見出すとともに、必要とされるカプセル強度や蓄熱性能に応じてカプセルの作り分けが可能となった。

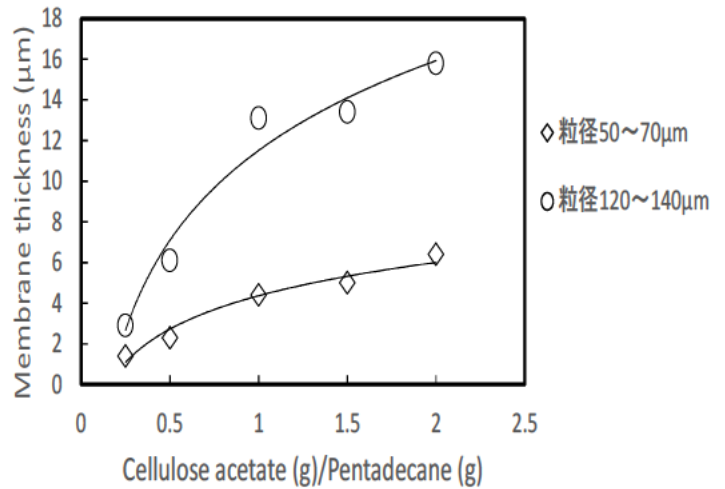


Fig. 17. カプセル殻厚の制御

2.1.5 過冷却の抑制に関する検討

本推進で作製したカプセルは凝固点が低下する過冷却現象を引き起こしており、凝固時に放熱する温度が一定でない課題が存在しているため、これを解決する検討を行った。

液体から固体に相転移する際にはまず結晶核が発生し、それを中心に凝固が始まる。Fig.18 に示すようにしかし、マイクロカプセルの様に空間を細分化すると、結晶核が生成されなかった空間の凝固が遅れ、本来の凝固点以下の温度で凝固することとなる。この過冷却現象の対策のため、核生成の過程を有利に進め、速やかに固体へ相転移させる方法として結晶核化剤の添加を検討した。結晶核化剤には常温で固体の高級アルコールを選定し、これを分散相中のパラフィンに対して一定量添加してカプセルを作製した。作製したカプセルの DSC 測定結果を Fig. 19 および Table.18 に示す。結晶核化剤を 5%以上添加することによって放熱が本来の凝固点である高温側に纏まって検出されることを確認し、構造的な変化を起こすことなく過冷却を大きく抑制することに成功した。過冷却の抑制は蓄熱建材の性能向上に大きく寄与する部分であるため、今後は核化剤を用いてのカプセル作製法の検討を推進していくこととした。

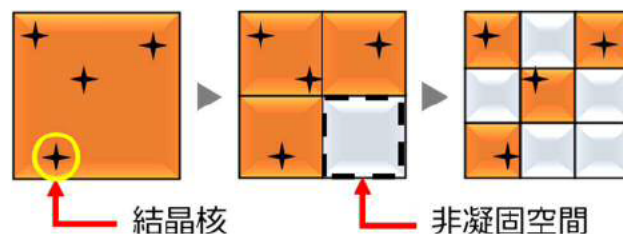


Fig. 18. 微小空間冷却時に発生する過冷却現象の機構

(様式 1)

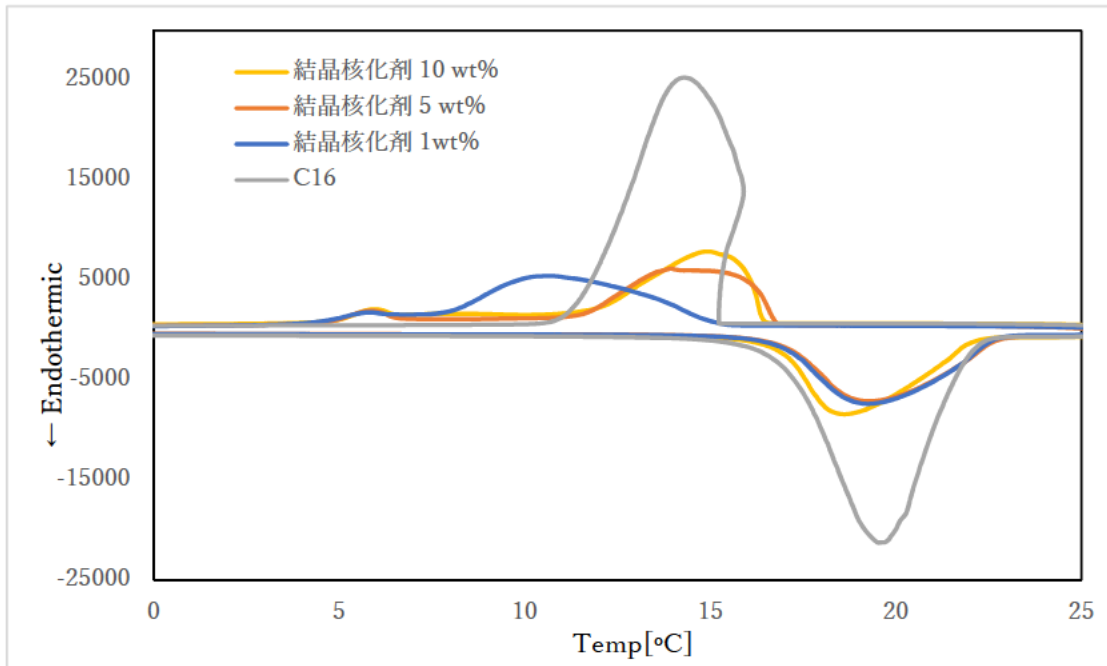


Fig. 19. 結晶核化剤添加カプセルの蓄熱性能分析(DSC 測定結果)

Table 18. 結晶核化剤添加後の蓄熱性能分析表

結晶核化剤添加量	T_m [°C]	T_c [°C]	$\frac{\Delta T_s}{T_m - T_c}$	ΔH_c [J/g]
C16(基準)	16.94	15.35	1.59	271
結晶核化剤添加なし	16.81	15.81	1.00	124
1 wt%結晶核化剤添加	16.70	15.78	0.92	111
5 wt%結晶核化剤添加	16.95	16.92	0.03	105
10 wt%結晶核化剤添加	16.82	16.79	0.03	110

2.1.6 カプセルの高強度化に関する検討

作製したカプセルのもう 1 つの課題として、膜の多孔質化が挙げられている。多孔質な膜はカプセルの強度の低下を引き起こす要因となることが予想されるため、膜密度の改善を検討した。膜の多孔質化の原因としては、流路内で形成された液滴が回収相である水中に滴下される際に急激に溶媒拡散が進行し、パラフィンが液滴中央へ移動し終える前に高分子膜を形成してしまう為だと考えられる。従来の方式では流路内で連続相と分散相が接触している際に分散相からの溶媒拡散を起こさせないことを目的として連続相の溶媒濃度を飽和させていた。ここで、溶媒拡散の状態を変化させるため、各相の溶媒濃度や組成を変更する検討を行ったところ、連続相、及び分散相の溶媒を一部貧溶媒に変更して作製したカプセルは、Fig.20,21 に示すように膜が非常に緻密で表面が滑らかなものが得られた。これは、貧溶媒を加えることで溶媒拡散時に瞬間的に表面の一部が析出し、緻密な薄い層を形成したと考えられる。

(様式 1)

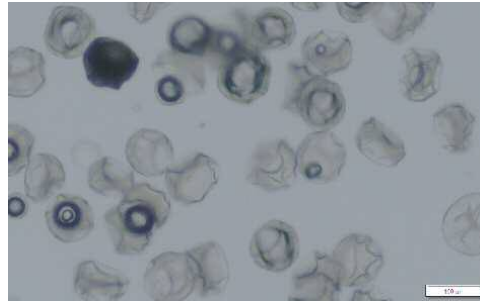


Fig. 20. 貧溶媒添加緻密カプセル外観(光学顕微鏡画像)

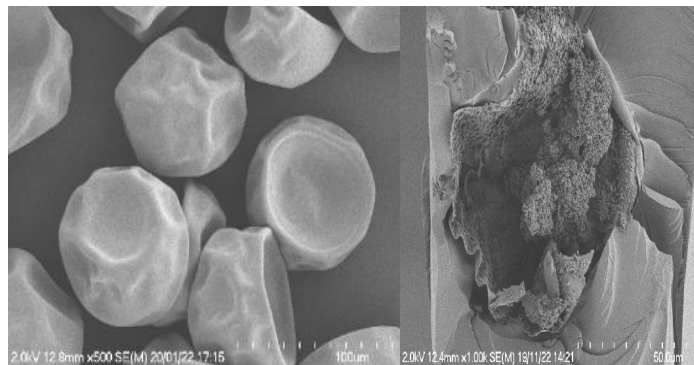


Fig. 21. 貧溶媒添加緻密カプセル外観、断面図(SEM 画像)

2.1.7 バッチ式によるカプセル作製

溶媒拡散法によるカプセルの製造には、マイクロ流路を用いる以外にも、攪拌翼でせん断、液滴形成を行い、その後溶媒拡散によってカプセルを形成する方式が挙げられる (Fig. 22)。このバッチ式についての検討を行った。この方式は、均一なカプセルを作製することが難しい一方で容器や攪拌スケール拡大に応じて処理速度を高めることの出来る利点を有する。

前記方式によって、容器の中で連続相と分散相を攪拌翼で混合させた後、一定の速度で水を添加していき、溶媒を拡散させることでカプセルの析出を確認した。

作製したカプセルの粒径を光学顕微鏡にて測定すると、Fig. 23 に示すように全体の粒径のバラツキの指標である CV 値が

40%程度と非常に大きかった。これは、マイクロ流路による液滴のせん断と比較して、攪拌翼によるせん断は均一でないために液滴に大きさの違いが顕れたと考えられる。作製したカプセルを DSC 測定すると、Fig. 24 に示すように蓄放熱が広い温度帯で検出された。これは、粒径のバラツキが大きいことで大小異なるカプセルがそれぞれ過冷却を引き起こしたことが原因だと考えられる。

この過冷却を抑制するために、前項で検討したように核化剤を添加してバッチ式でのカプセル作製を行った。作製したカプセルは粒径のバラツキは同様に大きいものの、放熱が本来の凝固点付近で纏まっ

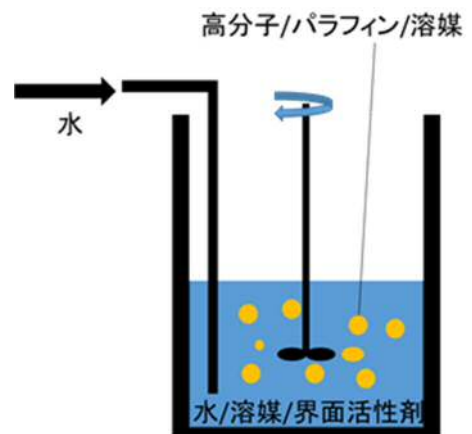


Fig. 22. バッチ式カプセル作製概要

(様式 1)

て検出されており (Fig. 24)、蓄熱に関してマイクロリアクターを用いて製造したカプセルと同等の性能をもつカプセルの生産が可能であることを確認した。

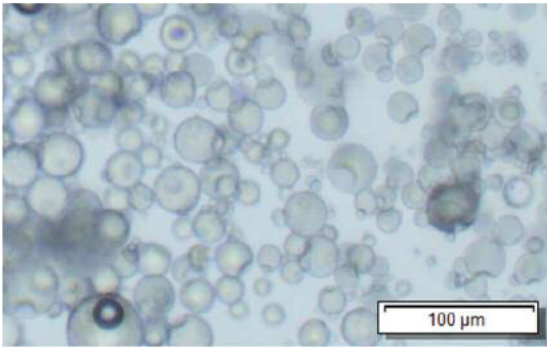


Fig. 23. バッチ式カプセル外観

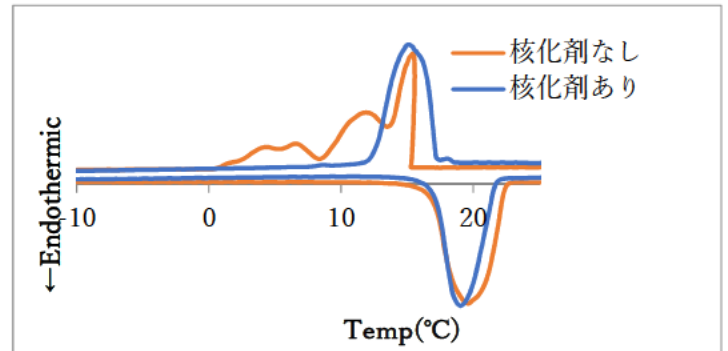


Fig. 24. バッチ式カプセル蓄熱性能(DSC 測定結果)

2.2 カプセル製造効率向上を実現するナンバリングアップ方式化

2.2.1 目的

マイクロリアクターでのカプセル生産は、同一の構造のマイクロリアクターを複数台並列に接続するナンバリングアップを行うことで製造効率を向上させる。このナンバリングアップに関する検討を行うため、単流路を 25 流路、100 流路に拡張するデバイスを作製し、カプセル作製の高効率化の実現を目的とした。

2.2.2 ナンバリングアップデバイスを使用したカプセル作製

25 流路でのカプセル生産を行うナンバリングアップ機材一式を導入し、カプセルの試作を行った。ナンバリングアップ機材は、ここまで行った二重管型マイクロリアクターの流路部分を 25 本内蔵した構造を持つ。導入前、流体シミュレーションにて流路間で流量に差異が無い構造であることを確認している。この機材一式を用いてマイクロカプセルを作製し、粒径、蓄熱性能の分析を行った。

カプセルの作製が可能な事を確認した後、分散相流量を固定し連続相流量を変化させることで、単流路の際と同様に粒径の制御を検討した。(Fig. 25) この時、Fig. 26 に示すように各サンプルで CV 値は 20 %程度となっており、1 流路と比べてバラツキが大きくなる結果となった。蓄熱性能に関しては 1 流路とナンバリングアップデバイス製で同等のものが得られた (Fig. 26)。

(様式 1)

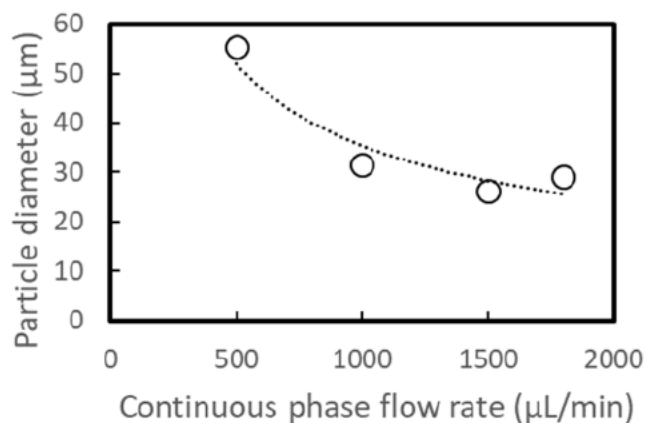


Fig. 25. ナンバリングアップデバイス製カプセルの粒径制御

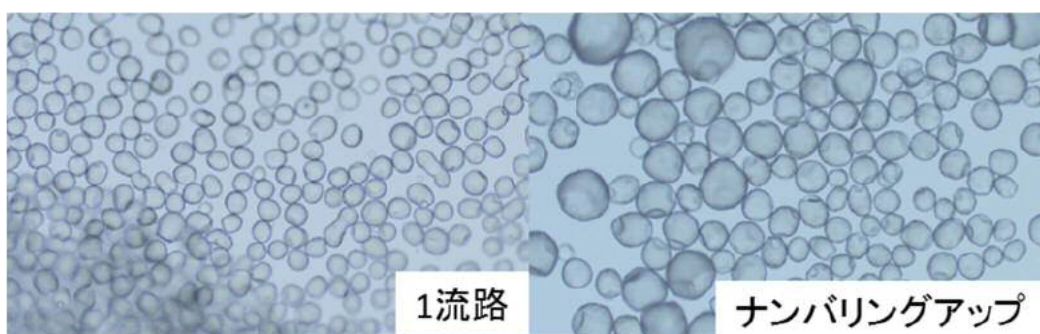


Fig. 26. ナンバリングアップデバイス製カプセル外観

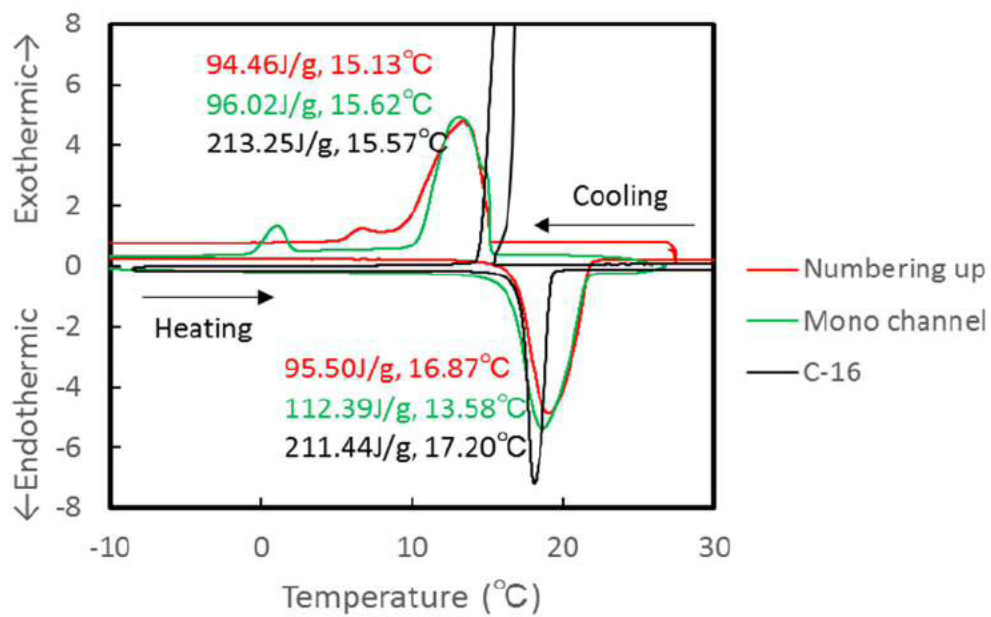


Fig. 27. ナンバリングアップデバイス製カプセル DSC 分析結果

(様式 1)

2.2.3 ナンバリングアップデバイスの構造最適化

単流路からナンバリングアップを行い 25 流路での生産を行った際にバラツキが大きくなっていた。この原因は二重管の間隔が狭いために微小の歪みによって、液が壁面と接触するなどして送液が安定していないと考えた。そこで、ナンバリングアップ機材の二重管流路部分の幅を拡張し、歪みの影響を低減させることを試みた。拡張後のナンバリングアップデバイスでカプセルを作製すると、CV 値が 12 % のカプセルが作製可能となり、バラツキが低減されたことを確認した。

2.2.4 ナンバリングアップデバイスの並列接続による 100 流路でのカプセル生産

ナンバリングアップデバイスは流路拡張後の構造で確定し、これと同等の機材を 4 台並列に接続し 100 流路でのカプセル生産の検討を行った。(Fig. 28,29) 流体シミュレーションにて、並列に接続した際も各流路での流量に差異が生じていないことを確認した。実際にカプセルを作製したところ、100 流路のナンバリングアップにおいてもカプセルの形成を確認した。作製したカプセルの粒径を分析すると、CV 値が 20 % であり、25 流路での作製カプセル粒径と比較してバラツキが僅かに大きくなっていた (Fig. 30)。

カプセルの生産には成功したものの、粒径のバラツキが大きくなったことは今後の課題となる。原因としては、流量が増えたことでポンプの負荷が増えたこと、配管が長いことで流動初期の状態がデバイス毎に不安定であることなどが挙げられる。今後これらの要因を解決することで、より品質の高いカプセルの生産が可能になると考えている。

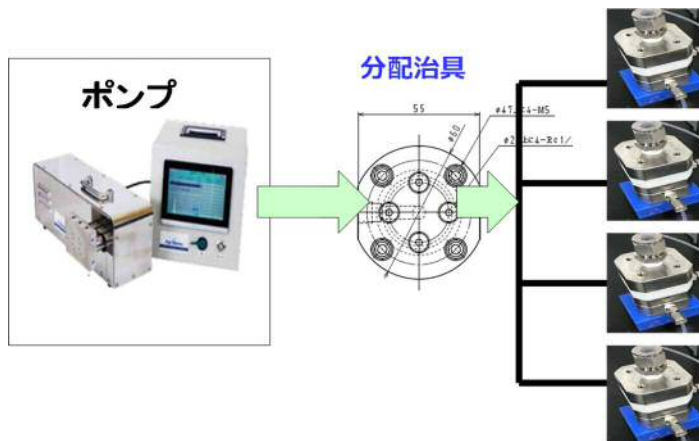


Fig. 28. ナンバリングアップ概要図



Fig. 29. 並列接続の様子

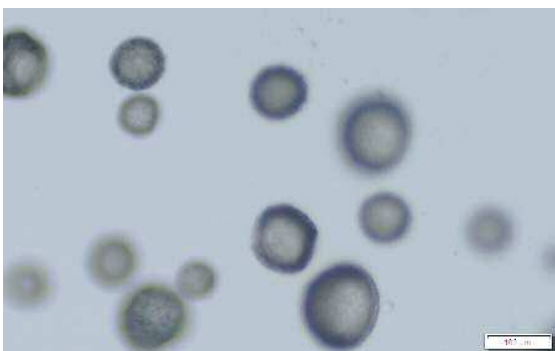


Fig. 30. 作製カプセル外観

(様式 1)

2.3 マイクロカプセル性能評価

2.3.1 目的

本事業で作製したマイクロカプセルの建材化にあたり、耐久性の評価と建材としての蓄熱性能の測定方法の確立を目的とした。

2.3.2 冷熱衝撃試験による固-液繰り返し試験の検討

高分子材料の建材利用の観点から、固液の体積変化に伴う負荷及び耐熱性を確認するため、 -20°C から 100°C を各曝し時間 20 分で 100 回サイクルさせる加速冷熱衝撃試験をカプセルに実施した。試験を実施した各カプセルにおいて、試験前後で SEM による外観と断面の観察と DSC による蓄熱性能の分析を行った。Fig. 31 に示すように、試験後のカプセルに断裂や凝集は確認されず、DSC 測定結果からも、大きな蓄熱性能の劣化は確認されなかった (Fig. 32)。

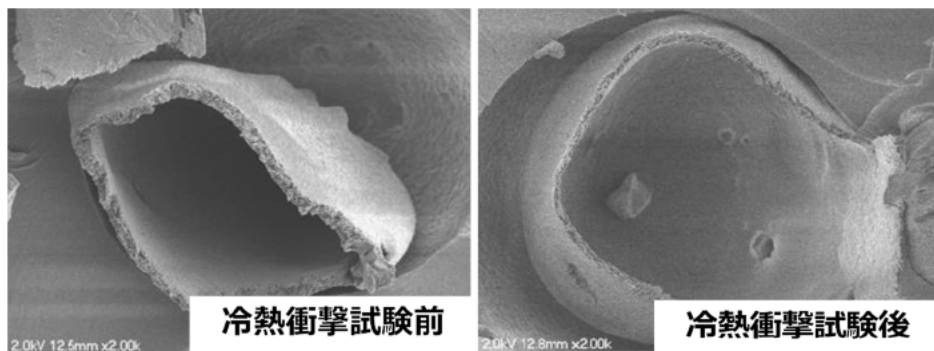


Fig. 31. 冷熱衝撃試験前後のカプセル外観

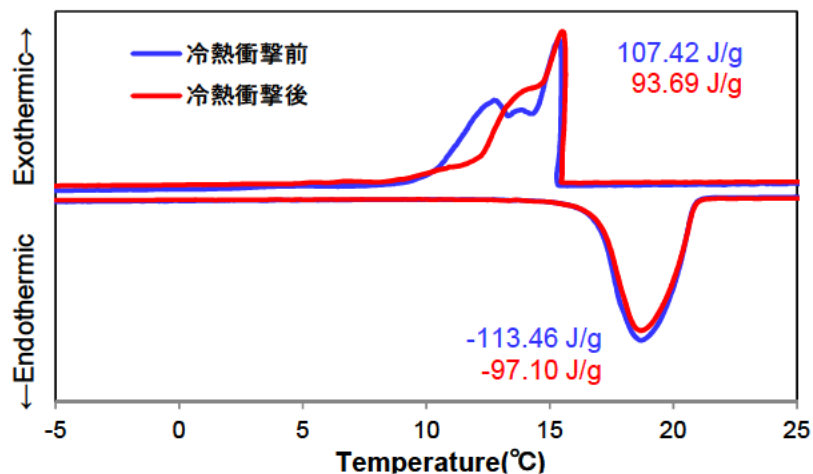


Fig. 32. 100 サイクル冷熱衝撃試験前後のカプセル分析結果

100 回の冷熱衝撃試験では蓄熱性能の大きな劣化は見られず、殻材への影響も無いことが判明した。続いて、30 年の耐久性保証に向けて、同条件の温度帯で 1000 サイクルの試験を実施した。1000 サイクル

(様式 1)

実施したサンプルについても、外観を光学顕微鏡、及び SEM で観察したところ、殻に異常は存在せず、カプセルの形状を保っていた。しかし DSC 測定を実施したところ、多くのサンプルはパラフィンが抜けだしたことにより蓄熱性能を消失していた。この結果を踏まえ、カプセルの形成過程で緻密膜を形成する方法でカプセルを再作製したところ、同様の 1000 サイクル試験後に約 45 % の蓄熱性能を保持していた (Fig. 33 および Table. 34)。他の製法のカプセルと比較すると、緻密膜を形成させることによってパラフィン保持力を向上させる効果は非常に大きいことが判明した。これにより、膜の製法について検討を進めることで更に耐久性の高いカプセルの製造が可能だと考えている。

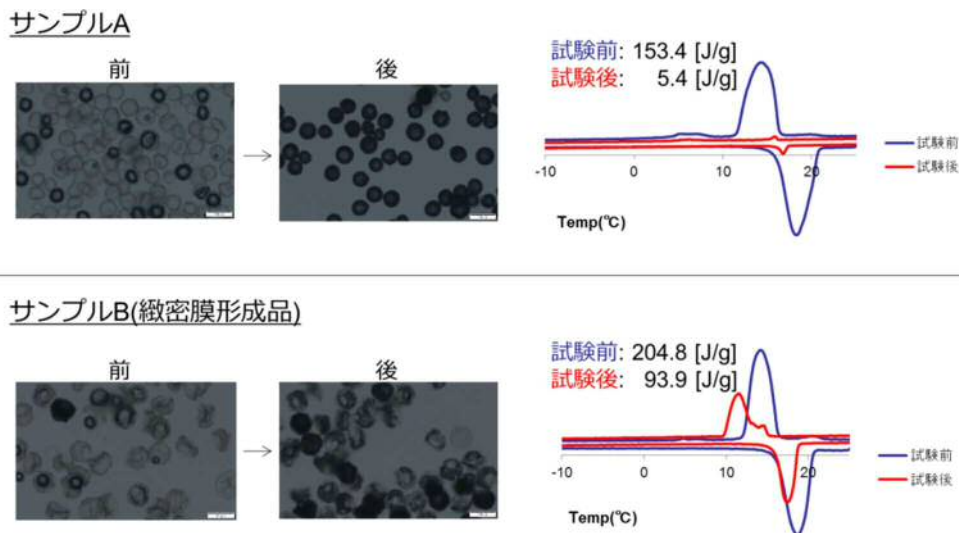


Fig. 33. 1000 サイクル冷熱衝撃試験前後のカプセル分析

Table. 34. 1000 サイクル冷熱衝撃試験前後のカプセル分析表

	試験前蓄熱量 [J/g]	試験後蓄熱量 [J/g]	減少率 [%]
サンプルA	153.4	5.4	96.5
サンプルB	204.8	93.9	54.2

2.3.3 日本建材試験センター規格を基にした DSC 測定条件の検討

建材として蓄熱材を用いる場合、蓄熱性能を評価する必要があるが、蓄熱材はその特性上、測定条件によって蓄熱性能が異なることがある。現在、本事業で作製しているマイクロカプセルは DSC を用いて 1°C/min の条件で測定しているが、建材としてより正確な測定条件となるよう検討を行った。日本建材試験センター規格(JSTM)では、潜熱蓄熱材の測定方法として、住宅建材の実際の温度変化に近い昇降温速度 0.1°C/min で熱流を測定している。これを参考にし、DSC 測定の昇降温条件を 0.1°C/min に設定して分析を行った。昇降温速度を変化させることで、同一サンプルでも放熱ピークの検出結果が異なり、見かけの蓄熱性能が向上していた (Fig. 35)。温度変化を緩やかにすることで、カプセル中のパラフィンが相転移する時間的な猶予が生まれ、パラフィンが確実に相転移したことで蓄熱性能がデータに良好に反映されたと考えられる。

(様式 1)

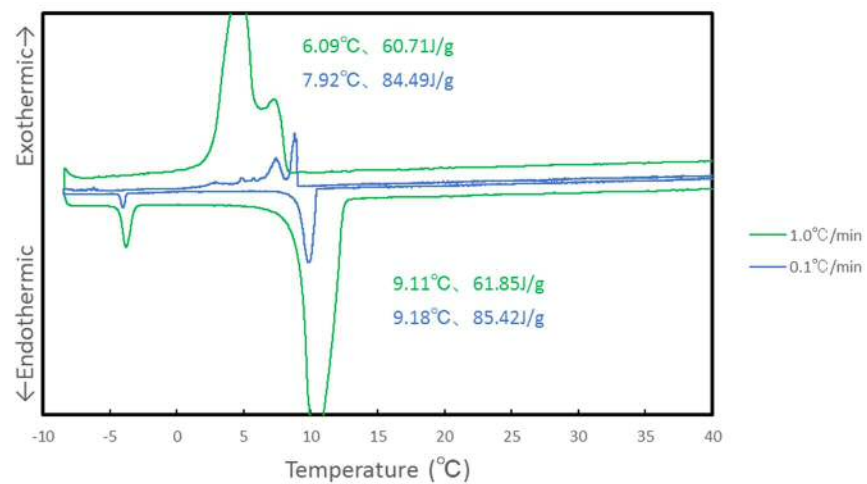


Fig. 35. 日本建材試験センター規格に基づく昇降温速度での DSC 分析結果

第三章 全体総括

1. 研究開発結果

- ・水素化・脱炭酸触媒については、担体の選定、Pd-Ni の共担持、焼成タイミングの最適化等の検討を推進することにより、繰り返し使用によるパラフィン生成率低下の抑制を実現した。
- ・フロー式装置でのパラフィン生成については、使用触媒のペレット化、反応温度等の装置パラメータ調整を行い、ワンスルーで高いパラフィン収率を実現した。今後は原料の繰り返し反応プロセスを確立することで目標値である収率 80%を達成できる見込みである。また、フロー式装置で使用した触媒を、本検討で最適化したタイミングにより焼成を行うことで、触媒活性が再生可能であることを確認した。
- ・蒸留シミュレーションでは、タワーからの熱の漏れ等のパラメータを新たに入力、調整することでラボスケールの蒸留塔及びプラントスケールの蒸留塔の双方で目標値であった一致度 90%以上を達成した。
- ・精製したバイオマスパラフィンは現行の石油由来のペンタデカンおよびヘキサデカンの純度、密度の規格を満足することを確認した。蓄熱量も石油由来品と同等であることも確認した。
- ・精製したバイオマスパラフィンは冷熱衝撃試験（1000 回）によって凝固と融解の相変化を繰り返しても劣化は見られず、潜熱量も減少しないことを確認した。
- ・マイクロリアクターを用いた溶媒拡散法によるホルムアルデヒドフリーの蓄熱カプセルの製造プロセスを確立した。また、流量、原料濃度の調整を行うことにより、粒径や殻厚の制御を可能とした。
- ・作製したカプセルは膜の多孔質化と過冷却に関する課題が存在したが、材料や製造工程の検討を行うことで大きく状態を改善し、蓄熱性能と強度の向上に成功した。
- ・マイクロリアクター以外でのカプセル生産方法として、攪拌によって液をせん断するバッチ式でのカプセル作製方法を確立した。
- ・作製したマイクロカプセルに冷熱衝撃試験（1000 回）を実施し、試験後も蓄熱性能を保っているカプセルを確認した。
- ・建材化に際する性能評価のため、日本建材試験センター規格に基づく測定条件でマイクロカプセルの蓄熱性能を測定した。

2. 研究開発後の課題

フロー式装置での反応は長時間といえども 6 時間までしか検討できていない。事業化するにあたり、連続反応をさらに長時間行い、触媒の使用期間を明確にすることが必要である。現在のフロー式の反応装置ではパルミチン酸を毎分数 mL しか処理できないため、事業化するにあたり、大型化してプラント規模での反応が必要である。

マイクロリアクターをナンバリングアップした際に、作製したカプセルの粒径のバラツキが大きくなることを確認している。粒径のバラツキは蓄熱性能に影響を及ぼす為、高蓄熱性能の建材を保証するために単分散性の高いカプセルの作製が必要である。

冷熱衝撃試験では、膜状態を改善することで 1000 サイクル後も蓄熱性能を 45 %保持するカプセルを確認した。蓄熱量の劣化は内部のパラフィンの揮発によるものであり、更なる品質の向上に向けてパラ

(様式 1)

フィン保持力の高いカプセルの作製が必要である。

3. 今後の事業計画

今後も蓄熱材等の省エネ、温室効果ガスの削減につながる物品の需要は旺盛であることが予測される。

バイオマスパラフィン、年間 1,000 トンの生産を可能にする生産プロセスを確立することが出来ている。今後は水素化触媒の耐久性向上を更に推進する。現在はパイロットプラントの為 1 kg 当たりの製品単価は 25,000 円程度だが、確立できた生産プロセスをスケールアップすることで目標としていた従来価格比 30%減の 700 円/kg が実現可能見込みである。ポイントは触媒の耐久性と、パラフィン転化率の向上である。サポイン事業終了後も岡山大学 仁科研究室と共同研究を継続し、補完研究を推進する。

現在の想定よりも触媒の耐久性やパラフィン転化率を向上させることが出来れば、10%と見込んでいる事業利益を大きくすることが可能になる。

マイクロカプセルは、メラミンホルムアルデヒド樹脂を使用しないカプセルで、高耐久性と高蓄熱性を備えたカプセル殻剤を見出すことが出来た。高蓄熱性は、石油系パラフィンを内包したメラミンホルムアルデヒド樹脂製マイクロカプセルの蓄熱量が 150 J/g に対して、弊社が見出したバイオマスパラフィンを内包した酢酸セルロース製カプセルは 180 J/g と単位重量当たりの蓄熱量を 20%増加させることが出来ている。

蓄熱建材向けにバイオマスパラフィン内包マイクロカプセルを活用するには、壁材、天井材など、使用する場所によって加工の方法が異なる為、弊社が加盟している日本潜熱蓄熱建材協会の会員企業と加工方法を加味した具体的な検討を推進していく予定である。

蓄熱建材以外に、パラフィンの用途としては自動車のアイドリングストップ機構に使用される蓄冷エバポレーターや輸血用血液の恒温輸送用保冷剤が知られている。この他、医薬品が製造工場を出荷した後、患者の手元に届くまでの流通過程における品質保証を目的にした基本的な指針として GDP (Good Distribution Practices)があり、流通途中の厳密な温度管理を求められているが、ここに蓄熱材を活用できる可能性がある。弊社が見出した水素化触媒やバイオマスパラフィン製造技術、パラフィンを固定化、移動させることを可能にするマイクロカプセル技術を使って、環境負荷を低減し、安定的に低コストで大量生産し、持続可能な省エネルギー社会の構築に貢献していきたい。