

「電磁波駆動触媒反応によるリグノセルロースの熱化学変換」

研究期間：2019年10月～2023年3月

研究者：椿 俊太郎

1. 研究のねらい

太陽光や風力発電の普及に伴い、変動が大きく貯蔵が困難な再生可能エネルギー電力を化学品として変換する産業プロセスの実現が期待される。こうした、クリーンな電力を用いてリグノセルロースを水素や化成品、高性能材料などの貯蔵可能な有用化合物へ効率的に変換する化学プロセスの実現が望まれる。

本課題では、電気エネルギーを高周波やマイクロ波、ミリ波に変換して、これらの電磁波で駆動する触媒反応により、効率的なリグノセルロース変換を実現する。電磁波は反応器や気相を透過して、非接触かつ光の速度で直接触媒にエネルギーが供給される。印加された電磁場は、物質の誘電特性に応じて双極子の回転や荷電粒子（イオン・電子）の振動を誘起し、急速発熱や反応促進が生じる。

リグノセルロースの熱化学変換は、リグノセルロースの急速熱分解反応による合成ガスやタール、炭素の形成と、これらの改質反応によって構成される。本反応は含水量が高く熱伝導性の劣るリグノセルロースを 500-1,000°C の高温で分解・改質するため、エネルギー効率が極めて低い。マイクロ波加熱を用いることにより、バイオマスを低温・短時間・省電力で熱化学変換し、合成ガスや炭化水素、炭素材料が得られる。しかし、従来のマグネトロン式マイクロ波装置は制御性に課題があった。本研究では、半導体発振器を用いて高度に制御したマイクロ波電磁界を触媒活性点に集中し、省電力で瞬時にリグノセルロースを熱化学変換する方法を開発することを目的とした。従来のマイクロ波発振源にはマグネトロンが用いられてきたが、近年、半導体発振器によるコヒーレンシーが高く精密制御が可能な電磁波による物質加熱が可能となった。精密に触媒活性点高選択的に強電磁界を印加することで、省電力でのリグノセルロースの熱化学変換を実現できると考えられる。

上記の背景の下、本研究では電磁波と材料を制御因子として担持金属触媒上の反応活性点や物質拡散を制御する手法を確立する(図1)。これにより、リグノセルロース系バイオマスの急速熱分解と逐次的な触媒変換による合成ガスや炭化水素、炭素材料の能動的な本目的の達成のため、下記の3項目に取り組んだ(図1)。

- ①触媒材料の誘電特性に基づいた電磁波駆動型触媒の開発
- ②精密制御型電磁波化学反応装置の開発
- ③「その場」観察による電磁波駆動触媒反応による反応促進現象の理解

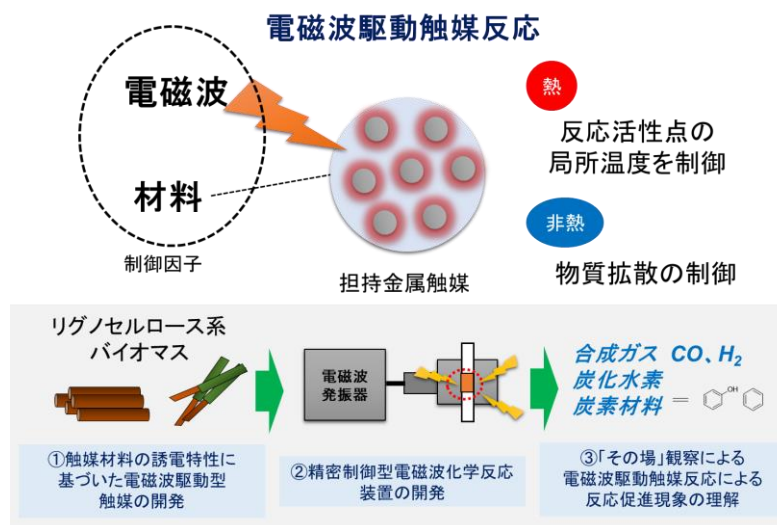


図1、本研究課題の概要

2. 研究成果

(1) 概要

精密に周波数を制御したマイクロ波と、マイクロ波吸収性に優れた担持金属触媒のシナジーによって、バイオマスの急速熱分解と逐次的な触媒的変換を加速し、迅速な水素製造を達成した。特に、触媒の電磁波吸収性が高まる 30 GHz のミリ波と、合金触媒を併用した際に、優れた水素生成活性を得ることに成功した。さらに、マイクロ波照射下で「その場」観測が可能な in situ XAFS、in situ XRD などの手法を確立し、触媒上のナノ粒子にマイクロ波エネルギーが集中することで、固体触媒反応が加速することを実証した。

(2) 詳細

「①触媒材料の誘電特性に基づいた電磁波駆動型触媒の開発」

マイクロ波照射によって、モデルバイオマス試料(結晶性セルロースやリグニン)や実バイオマス試料(タケ)の急速熱分解が加速されることを見出した。従来、プラスチックの触媒的熱分解に用いられてきた Ni/SiO₂-Al₂O₃ 触媒を用いて、結晶性セルロースを毎分 241°C/min で昇温し、TG と比較してセルロースの熱分解による水素製造が加速されることを見出した(図3)。さらに、タケを試料とした場合においては、さらに大きなマイクロ波による反応加速が生じた。これにより、本研究の POC を実証した。

さらに、領域内共同研究により、触媒の誘電特性を改良し、マイクロ波の吸収性に優れた触媒の開発を進めた。具体的には、①担持金属の合金化、②金属酸化物への欠陥導入、③触媒の幾何学構造の制御による局所アンテナの構築により、固体触媒のマイクロ波吸収特性の制御可能であることを見出した。

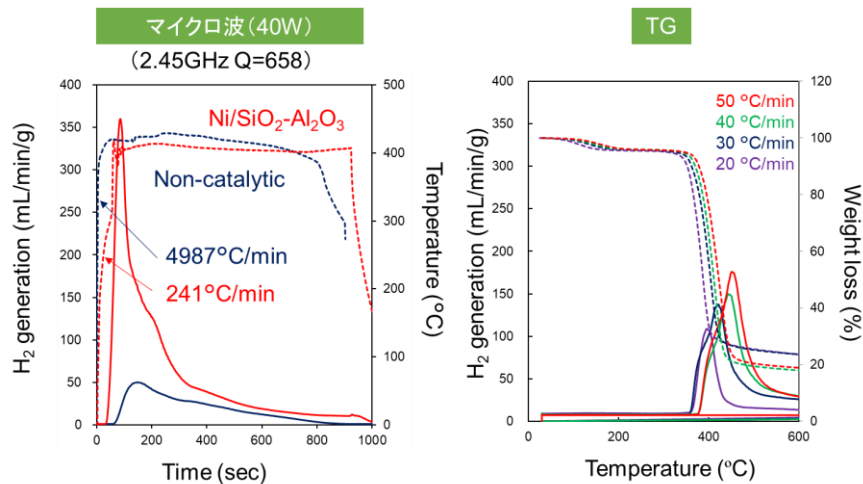


図 3、マイクロ波による Ni/SiO₂-Al₂O₃ による結晶性セルロースの触媒的熱分解による水素生成の加速。(左)マイクロ波、(右)TG。

「②精密制御型電磁波化学反応装置の開発」

触媒に高選択的に伝搬する 30 GHz ミリ波触媒反応装置や、共振の先鋭度の異なる空洞共振器など、27 MHz~30 GHz に至る広帯域での触媒反応が可能なマイクロ波装置群を開発した。特に、独自開発の 30 GHz シングルモード型ミリ波加熱装置に開発に成功した。本装置と、ミリ波帯域の電磁波吸収性に優れた合金触媒を併用することで、従来の電気炉や 2.45 GHz のマイクロ波加熱装置と比較して、急速に昇温し(100°C/min)、短時間(60 sec 以内)・低温(250°C)で触媒的熱分解が進行することを明らかにした

③「その場」観察による電磁波駆動触媒反応による反応促進現象の理解」

マイクロ波によって触媒上の担持金属ナノ粒子に局所高温場が形成され、これにより触媒反応が加速されると考えられてきた。しかし、ナノ粒子の局所に、どの程度の局所温度場が形成されるのか、これまでは全く捉えられてこなかった。そこで、マイクロ波 in situ XAFS 測定法を確立するとともに、本手法で得た Debye-Waller 因子の温度依存性をプローブとして、マイクロ波加熱中の触媒上のナノ粒子の局所温度の推測に成功した。本手法を応用することで、一般的に用いられる 2.45 GHz のみならず、915 MHz や 5.8GHz、さらにはマイクロビーム XAFS を用いた 30 GHz ミリ波加熱中の担持金属の温度計測にも拡張した。特に、高い周波数では、数 W の極めて低い出力でも、効率的に担持金属上の高温場形成が生じることを見出した。さらに、マイクロ波 in situ XRD を用いることで、担持金属上の局所高温によって生じる金属ナノ粒子の焼結が、マイクロ波では 300°C 程度の低温で生じることを見出した。これらの結果から、担持金属触媒上のナノ粒子にマイクロ波が集中し局所的な高温場を形成することで、バイオマスの触媒的急速熱分解を加速していることを実証した。

Microwave in situ XAFS and XRD

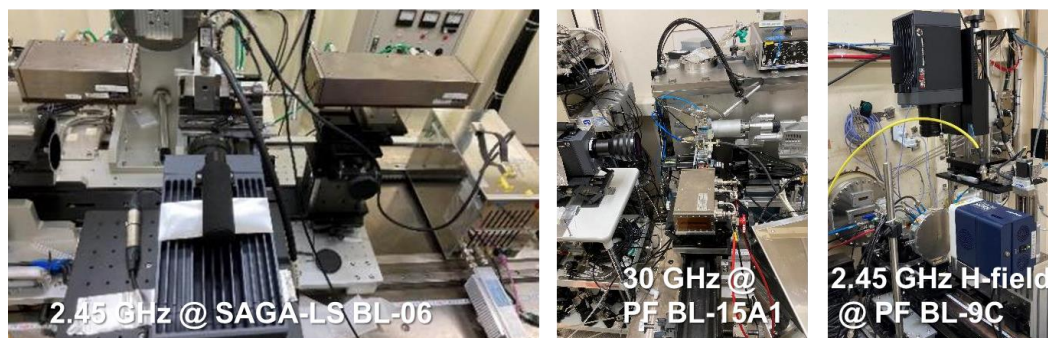


図 6、本研究にて開発してマイクロ波 in situ XAFS (2.45 GHz)、ミリ波 in situ XAFS、マイクロ波 in situ XRD (2.45 GHz 電場・磁場)。

3. 今後の展開

マイクロ波によって固体触媒反応の制御に必要なパラメーターとして、マイクロ波の照射条件(マイクロ波の周波数や出力)と固体触媒の物性(複素誘電率)の関係を明らかにするとともに、これによってマイクロ波を用いたバイオマスの触媒的熱分解反応の加速を達成した。この成果に基づいて、バイオマスの触媒変換のみならず、幅広い固体触媒反応系において、マイクロ波による能動的な反応加速が達成できると期待される。今後、マイクロ波によって触媒反応の制御法の確立を進めるとともに、社会実装への展開も進める。本研究で確立した急速熱分解反応は、バイオマスのみならずプラスチックや医療廃棄物など様々な有機廃棄物や、二酸化炭素などの資源化技術として、省エネかつ炭素資源の循環的な利用に応用することができる。

4. 自己評価

本研究では、マイクロ波の周波数を始めとする電磁場制御によって固体触媒反応を制御する手法を確立した。新たに 30GHz のシングルモード型ミリ波触媒反応装置の開発に成功するとともに、本装置を用い従来の電子レンジ型装置では困難な、バイオマスの触媒的「超」急速熱分解反応を達成した。また、独自開発のマイクロ波 in situ 観測装置群を用いて、マイクロ波によって生じる局所高温場を実証した。上記より、本研究課題の目的を達成した。

さらに、本研究をベースに企業との共同研究も始まり、将来的な社会実装への展開も視野に入る段階になりつつある。再生可能エネルギー時代の新化学プロセスとして、電気を効率的に化学反応に活用するプロセスの一つとして、マイクロ波駆動触媒反応を確立し、カーボンニュートラルな化学産業の実現に貢献したい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数:10件

1. Shuntaro Tsubaki, Tomoki Matsuzawa, Tomoki Higuchi, Satoshi Fujii, Yuji Wada, Determining the influence of microwave-induced thermal unevenness on vanadium oxide

<p>catalyst particles, <i>Chemical Engineering Journal</i>. 2022, 433, 2, 133603.</p>
<p>マイクロ波 in situ Raman 装置と高分解のサーモグラフィーを併用して、V₂O₅を担持した球状触媒粒子間におけるマイクロ波電場の集中によって、マイクロ波駆動触媒反応加速が生じることを実証した。さらに、V₂O₅の酸化還元によって触媒のマイクロ波吸収特性が変化し、特に還元した部分においてより高い局所高温場が生じることを明らかにした。</p>
<p>2. Taishi Ano, <u>Shuntaro Tsubaki</u>, Anyue Liu, Masayuki Matsuhisa, Satoshi Fujii, Ken Motokura, Wang-Jae Chun, Yuji Wada, Probing the temperature of supported platinum nanoparticles under microwave irradiation by in situ and operando XAFS, <i>Communications Chemistry</i>, 2020, 8, 86.</p>
<p>放射光を用いた X 線吸収微細構造 (XAFS) により、in situ マイクロ波照射中の金属ナノ粒子の温度を推測する手法を確立した。EXAFS に含まれる温度依存的な Debye-Waller 因子をもとに、担持白金 (Pt) ナノ粒子の温度を推測したところ、周囲の担体と比較して 26~132 K 高いことを見出した。すなわち、マイクロ波により活性点が選択的に高温となり、触媒反応の促進が生じると考えられる。</p>
<p>3. <u>Shuntaro Tsubaki</u>, Yuki Nakasako, Noriko Ohara, Masateru Nishioka, Satoshi Fujii, Yuji Wada, Ultra-fast pyrolysis of lignocellulose using highly tuned microwaves: Synergistic effect of cylindrical cavity resonator and frequency-auto-tracking solid-state microwave generator, <i>Green Chemistry</i>, 2020, 22, 342-351.</p>
<p>半導体式マイクロ波発振器と円筒型空洞共振器を用い、マイクロ波の照射条件を精密制御してバイオマスに強電界を印加することにより、稲わらを最大毎秒 330 °C に急速昇温し得ることを実証した。従来のマグネトロン式のマイクロ波装置を用いたバイオマスの熱分解では、バイオマスに集まる電界強度が低いため、マイクロ波の吸収性が高い熱媒体を添加する必要があった。そこで、半導体式のマイクロ波を用いて高い共振状態を作り出すことにより、熱媒体を用いることなくバイオマスを 600 °C 以上に急速昇温することができた。</p>

(2) 特許出願

出願準備中: 1 件

(3) その他の成果 (主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

2020 年度日本エネルギー学会進歩賞 (学術部門) 「マイクロ波を用いた高効率バイオマス変換プロセスの開発」、日本エネルギー学会