

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 21 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K18263

研究課題名(和文) 微小空間の移動現象に着目した気液固触媒反応器の設計法構築とC1化学への応用

研究課題名(英文) Design methodology for gas-liquid-solid catalytic reactor focused on transport phenomena in micro-space and its application to C1 chemistry

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・研究員

研究者番号：50734969

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：マイクロ化学プロセスは高付加価値品の製造に近年注目を集める。マイクロ空間内においてはモノ同士の接触効率に優れるため、多相系反応にこそマイクロリアクターの真価が発揮される。一方で複雑さも増し、本研究ではその普及に向けて明快な設計指針の提供を本研究の目的とした。気相と固体触媒相を分割した触媒壁反応器を用いて、分散型化学品生産の基礎反応であるメタン改質を対象に、反応速度と物質移動速度が反応性能に及ぼす影響を一般化して明らかにすることができた。この提案設計指針の一般性は、気-液-固体触媒反応系の机上計算でも妥当性が示唆された。

研究成果の概要(英文)：The micro chemical process recently attracts attentions in manufacture of high value-added products. Since the micro-space gives an excellent contact efficiency, the advantages of the microreactor have been frequently applied to multiphase reaction systems. On the other hand, the reaction's complexity has hindered its dissemination. Thus author set the purpose of this research as to provide simple design guidelines. And author clarified and generalized the influence of reaction rate and mass transfer rate on reaction performance in a catalytic wall plate reactor (CWPR) for methane reforming, which is the basic reaction for a dispersed chemical production and C1 chemistry. CWPR is divided into the gas phase and the solid catalytic phase, and by consideration of this analogy, author confirms a suggestion that the proposed design guideline has validity even in a design of a complex gas-liquid-solid catalytic reaction system.

研究分野：反応工学

キーワード：マイクロリアクター 反応器設計 プレート型反応器 メタン改質 混相流 炭素析出 低圧力損失 熱交換性能

### 1. 研究開始当初の背景

近年、mm オーダー以下の微小な空間(マイクロ空間)の利点を取り入れたマイクロ化学プロセスが、化学反応の効率を飛躍的に向上させることから注目を集める。本研究で扱うマイクロリアクターとはそのプロセス内における反応工程に用いられる装置の総称である。ここでマイクロ空間の利点には、効率向上に起因する装置の「コンパクト化」の可能性や消炎距離以下の反応場が提供されること等による「本質安全」、低レイノルズ数に起因する「精緻な流れ」が得られやすいこと、が含まれる。本研究と関わりの強いものとして、移動距離が短いこと及び体積当たりの表面積が大きいことに起因する「高速物質移動」・「高速熱移動」が挙げられる。これらの性質により、マクロスケールに比べて高い選択性と精度で目的物質を得ることが可能になり、マイクロ化学発祥の欧米を中心に医薬品等の高付加価値品製造に対して実用化されつつある。一方、その設計指針を示す理論体系は従来の反応工学を踏襲して大変整備されているものの、混相流の関わる複雑な系においてはマイクロ空間特有の流動挙動もあり、試行錯誤的な装置開発から脱却するための設計指針が必要と考えられる。

### 2. 研究の目的

二相混相流の組み合わせとして、気-液、液-液、気-固、液-固の各系が挙げられる。本研究においては実験による検討は気固触媒反応系を中心に実施し、液相が関わる系についてはコンピュータシミュレーション上の二相流挙動の観察と試算を行った。各相内における物質の移動速度は拡散係数で代表させることができ、設計指針をアナロジー的に展開できると考えられたため、実験結果を無次元数に整理して議論することに努めた。本研究の目的はマイクロリアクターの性能限界を引き出すための律速段階が反応律速域となる定量的な無次元数制約を提示することにある。

### 3. 研究の方法

反応系はバイオガスを始めとして分散型資源として期待できるメタンの改質反応(ドライ改質法： $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$ 、水蒸気改質法： $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}$ )を選んだ。特にドライ改質法は水蒸気不要の魅力的な反応ではあるが、炭素析出過程(メタン分解： $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ 、Boudouard 反応： $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ )が顕著に進行することが問題になる。

マイクロ空間内の移動現象が反応性能に及ぼす影響を検討すべく図1に示される触媒壁プレート型反応器(Catalytic wall plate reactor, CWPR)を製作し反応試験に用いた。教科書的に扱われる押し出し流れ反応器(PFR)は反応空間を均一な触媒層として捉えるが、CWPRでは流体が流れる気相と固体触媒相を区別して扱うことになる。比較対象と

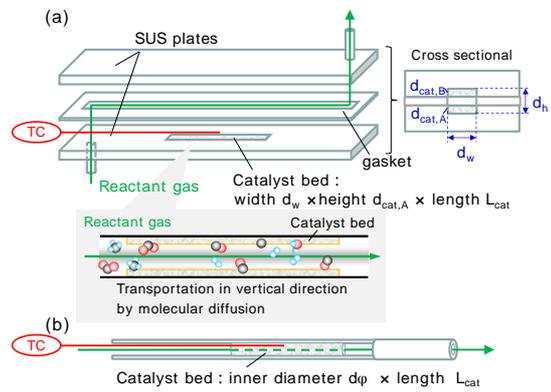


図1. 反応器概略図；(a) CWPR, (b) PBTR.

して PFR と近似しうる充填層管型反応器(Packed bed tubular reactor, PBTR)を用いた。内径は  $d_p=4.35\text{mm}$  であって、このサイズでもマイクロリアクターの効果が期待できるほど小さな反応器である。

CWPR の反応空間内の各寸法を図1のとおりに変数で表現し、部品交換によって寸法変更が可能になるように工夫した。反応空間の寸法は概ね ( $d_w, d_{cat,A}$  or  $d_{cat,B}, d_h, L_{cat}$ )=(4-6 mm, 0.1-3mm, 40-200mm)の範囲で実施した。CWPR 壁面に設置する際には適宜、バインダー液の使用と支持体の挟持により固定した。触媒は Ni 系触媒を分級したものをを用い、触媒粒径は  $d_p$  と記す。反応器の加熱は電気炉を用い、反応器外部の熱電対によって温度制御した。

### 4. 研究成果

図2に反応試験結果を示す。CWPR における触媒の設置方法として大きく異なるのは、触媒を両壁面に設置する(○)か片方の壁面に設置するか(△ or x)である。反応結果をみると前者のメタン転化率が高い傾向にあり、基準となる PBTR(○)と比べても反応性能が維持されていることがわかる。これは一般に拡

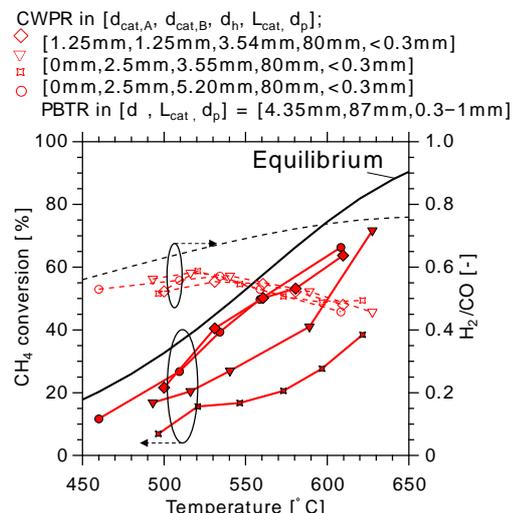


図2. 改質反応の試験結果；ガス組成  $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{He}=2/1/5, W_{cat}/F_{\text{CH}_4}$  = 約 90kg-cat s (mol- $\text{CH}_4$ )<sup>-1</sup>, Ni/LTA 触媒 1g 使用.

散による移動現象の時間が距離の2乗に比例し、両壁面設置によって反応分子-触媒間の距離が一気に半減できたためである(最大距離について、 $d_h \rightarrow d_h/2$ )。( )と(x)の違いは触媒層底面間の距離  $d_h$  が 3.55mm か 5.2mm かの違いであるが、同様の理由で前者の方が高いメタン転化率をとる傾向であった。レイノルズ数が 100 以下となって層流域であることも考慮すると、CWPR 内の反応分子と触媒の接触について、定性的には反応流体の流れ垂直方向への分子拡散が支配的であるといえる。( )とPBTR(O)はほぼ同様の温度依存性を示しており、反応律速域であると考えられ、450-550 の温度域のデータを解析し反応速度定数を得た。なお、 $H_2/CO$  については、副反応である Water gas shift 反応 ( $H_2O + CO \rightarrow H_2 + CO_2$ ) の平衡が迅速に達したと考えられ、CWPR の寸法の違いによっても、PBTR との違いによっても差異はほとんど見られなかった。

反応速度論解析を進めるにあたり、気相バルク内における分子拡散係数 ( $D_{Am}$ ) は Chapman-Enskog 式より推算し、触媒細孔内における有効拡散係数 ( $D_{eA}$ ) は気体分子運動論から推算した Knudsen 拡散係数と実測された触媒物性値をもとに推算した。細孔モデルについては既往の研究を参照した。一般に細孔内拡散抵抗によって  $D_{eA}/D_{Am} < 1$  となり、マイクロ細孔が支配的な LTA 担体では  $D_{eA}/D_{Am} \approx 0.05$ 、マクロ細孔が支配的な  $Al_2O_3$  担体では  $D_{eA}/D_{Am} \approx 0.3$  と明確な違いが確認できた。得られた Thiele 数は 0.1 以下となり、反応律速域の条件を満たしていたことを確認した。この推算結果より、700-900 の高温域においては触媒粒径  $d_p$  を 0.1-0.3mm 程度の粉末にしたものを使用すべきであり、また不必要な圧力損失を回避するためにも分級を確実にすることが求められる。CWPR の圧力損失については、反応流体が  $d_w \times (d_h - (d_{cat,A} + d_{cat,B}))$  の流路断面を通過するとして相当径を用いるか矩形断面の圧力損失式から推算できる。反応器の熱交換性について重要な点として、CWPR は PBTR と比べて温度低下が抑制されるという優れた熱交換性能が発揮され、それに伴いメタン転化率の低下も抑制できた。これはマイクロリアクターが反応速度論解析のツールとして優れることを意味する。

さて、図 2 の CWPR の試験結果の差異について分子拡散が支配的であるという仮説をもとに、各無次元数に対する各試験データから算出した無次元化された見かけの反応速度定数  $k_{DR,m,obs}/k_{DR,m}$  の傾向を調べることにした(1 に近いほど反応律速域で実施されたことになる)。反応分子が触媒層に十分供給される条件として、逐次的に二つの条件が満たされる必要があると仮定した。

一つ目は流速に対して反応分子の触媒層に行き渡る拡散速度が十分に速いことである。これは次式の修正ペクレ数  $Pe^*$  が十分小

さいことに相当する。ここで  $\langle u \rangle$  は流体が  $d_w \times (d_h - (d_{cat,A} + d_{cat,B}))$  の流路断面を通過する空塔速度と定義する。また、拡散距離  $d$  は片壁型では  $d_h$ 、両壁型では  $d_h/2$  である。

$$Pe^* = \frac{\langle u \rangle}{L_{cat}} \cdot \frac{D_{Am}}{d^2}$$

二つ目は反応速度に対して反応分子の触媒層に行き渡る拡散速度が十分に速いことである。これは次式の第 2 ダムケラー数  $Da_{II}$  が十分小さいことに相当する。

$$Da_{II} = k_{DR,m} \rho_b C_{CO_2,0} / \frac{D_{Am}}{d^2}$$

$Pe^*$ ,  $Da_{II}$  v.s.  $k_{DR,m,obs}/k_{DR,m}$  の関係を図 3. (a), (b) に示す。仮説に従いこれらの間に負の相関があることが分かった。傾向として概ね  $Pe^* \& Da_{II} < 0.1$  であれば  $0.8 < k_{DR,m,obs}/k_{DR,m} < 1.0$  となっており、真の触媒性能には及ばないが、準反応律速域といえる。本研究の反応試験をもとに得られた知見として、CWPR が反応律速域の性能を得るための設計指針に、 $Pe^* \& Da_{II} \ll 0.1$  を提示する。

得られた設計指針から CWPR のマイクロ流路に要求される具体的な寸法を考察する。分子拡散係数、速度パラメータはこれまでのものを使用する。また、触媒粒径は十分小さなサイズを想定する。その他、 $\langle u \rangle = 1 \text{ m s}^{-1}$ ,  $(d_h - (d_{cat,A} + d_{cat,B})) = 0.5 \text{ mm}$  を固定条件とし、

CWPR in [ $d_{cat,A}$ ,  $d_{cat,B}$ ,  $d_h$ ,  $L_{cat}$ ,  $d_p$ ];

◇ [1.25mm, 1.25mm, 3.54mm, 80mm, <0.3mm]

▽ [0mm, 2.5mm, 3.55mm, 80mm, <0.3mm]

■ [0mm, 2.5mm, 5.20mm, 80mm, <0.3mm]

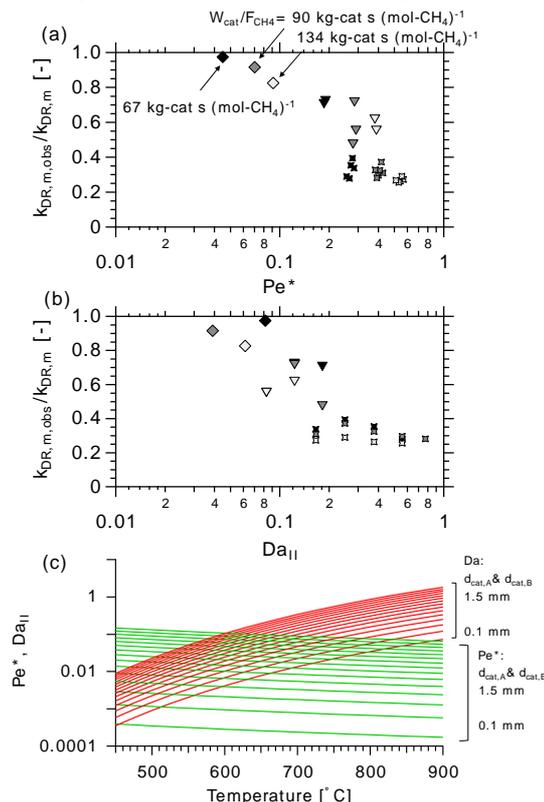


図 3. (a), (b) CWPR における  $k_{DR,m,obs}/k_{DR,m}$  の傾向,  $W_{cat}/F_{CH_4,in} =$  約 67-134 kg-cat s (mol-CH<sub>4</sub>)<sup>-1</sup>.

(c)  $\langle u \rangle = 1 \text{ m s}^{-1}$ ,  $(d_h - (d_{cat,A} + d_{cat,B})) = 0.5 \text{ mm}$  における CWPR の  $Pe^*$ ,  $Da_{II}$  の傾向。

触媒層高さである  $d_{cat,A}=d_{cat,B}$  と温度を変数とした。計算結果を図 3.(c)に示す。触媒層高さ  $d_{cat,A}$ 、 $d_{cat,B}$  が小さくなれば拡散距離が短縮されることになり、 $Pe^*$ 、 $Da_{II}$  はともに単調に減少する。また温度に対して  $Pe^*$  は減少傾向の一方、 $Da_{II}$  は増加傾向である。概ね 650 を境に高温域では  $Da_{II}$ 、低温域では  $Pe^*$  に関する制約が支配的になることが示されている。後者の場合は流速を下げることでも反応律速域を実現できることになる。触媒壁の厚みの下限を 100 $\mu\text{m}$  と仮定すると、CWPR で対応可能な温度域の上限は 800–900 であることが示唆される。加えてこれほどの高温域では反応熱を迅速に供給するための伝熱設計も考慮するべきである。

ここまでの議論で触れなかったが、反応性能低下の要因である軸方向拡散の程度も本来確認する必要がある。本研究における CWPR のいずれの試験条件でも指標となる Vessel dispersion number,  $Da_m/(L\langle u \rangle) = 1/Pe$ , は軸方向拡散の影響が無視小とされる 0.01 以下であった。PBTR はこの限りではない。CWPR は構造上、PBTR に比べて高流速になりやすく、軸方向拡散しにくい反応器であるといえる。

メタン転化率は空間時間に依存する。反応律速域の場合について、図 4. に無次元化した空間時間とメタン転化率の傾向を示す。ここで横軸は第 1 ダムケラー数とよばれる反応速度と空間速度の比となる無次元数である。

$$Da_I = k_{DR,m,obs} \rho_b C_{CO_2,in} \frac{L_{cat}}{\langle u \rangle}$$

縦軸は実測のメタン転化率を平衡転化率で除し無次元化したものである。CWPR において  $1 \ll Da_I$  であれば主反応が十分に平衡状態に達することがわかる。ただし、 $Da_I$  と転化率の関係は、設計方程式の解析解から導かれるように、反応速度式によって異なることに注意が必要である。

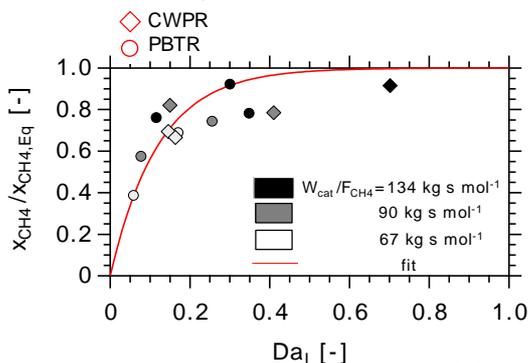


図 4. CWPR における  $Da_I$  と平衡到達率  $X_{CH_4}/X_{CH_4,Eq}$  の関係。

以上、気相と固体触媒相を分割した CWPR の気-固系において、反応律速域となる物質移動速度と反応速度の関係を整理し、さらに平衡到達に十分至るための設計指針までを無次元数制約という形で定量的に提示できた。

また、以上のことは、 $H_2O/CO_2/CH_4 = 6-8/0-2/3$  の初期組成範囲と、異なる触媒に

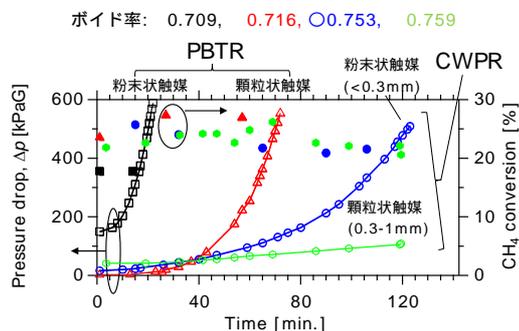
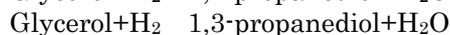
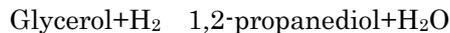


図 5. ドライ改質における圧力損失経時変化; 525 , ガス組成  $CO_2/CH_4=1/1$ ,  $W_{cat}/F_{CH_4}$  約 23kg-cat s (mol- $CH_4$ )<sup>-1</sup>, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒 1g 使用。

おいても検討して同様の結論が得られた。

本研究について発見できた CWPR のユニークな特徴についても述べておく。図 1(a)に示すように CWPR は  $d_w \times (d_h - (d_{cat,A} + d_{cat,B}))$  の空塔の流路断面をもち、この分だけ反応空間内のポイド率(空間の割合)が増す。これによって、ドライ改質で特に顕著な、触媒表面における炭素析出に起因する流路閉塞に対して、その進行を抑制するという効果が期待できる。実際に図 5 に示されるように、反応律速域になるように設計された CWPR において、メタン転化率を損なうことなく流路閉塞に伴う圧力上昇を長時間抑制されることが確認できた。概ね CWPR を用いることで PBTR の 2 倍以上の耐久時間を期待できる。ドライ改質法の実用化においては耐久性向上に向けた触媒研究が長い間なされている。本研究を通じて開発した CWPR は触媒を含めた反応器全体の耐久性向上についての可能性をもつ。

最後に、本研究によって提示できた無次元数の設計指針をもとに、混相流系の反応についての、反応律速域が期待できる流路サイズを示す。ここでは固体触媒上における Glycerol の水素化分解反応である気-液-固体触媒反応を例にとる。ここでの反応では Glycerol を含む液相に溶解した水素によって固体触媒上で次の水素化分解が主として進行する。



溶解度、反応速度パラメータなどの物性値は既往の研究を参照した。反応条件は 5MPa、240 とし、溶解水素の拡散係数は温度依存性を考慮して  $10^{-7} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  と仮定した。図 6 に無次元数によって表現した物質移動性能と Glycerol 転化率[%]、物質移動抵抗割合[%]の経時変化を示す。ここで無次元化した物質移動性能は反応速度を物質移動係数で除した  $Da_{II}$ 、無次元化した反応時間は  $Da_I$  と表すことにする。また、先の検討のアナロジーとして、ガスが溶解し液相中に行き渡る物質移動の段階と、触媒表面上での反応段階が逐次的に進行すると仮定して物質移動抵抗割合を定義した。図より  $Da_{II}$  が小さいほど物質移動抵抗が少なく  $Da_{II} \ll 0.1$  で反応律速域になることが分かり、先の CWPR の気-固触媒系の検

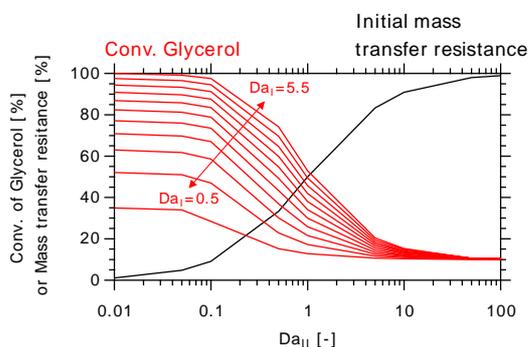


図 6. Glycerol の水素化分解反応における転化率と物質移動抵抗の傾向。

討から得られた無次元数の知見と類似する傾向が示唆された。一般に、マイクロリアクターを用いることで従来の 10–100 倍に改善するとされ、 $0.1\text{s}^{-1}$  以上の物質移動容量係数が期待できる。本ケースでは  $Da_{II} < \text{約} 0.2$  に相当しマイクロリアクターによって効率改善が期待できる反応系だと分かる。触媒細孔内における有効拡散係数は先の検討のアナロジーから液相内分子拡散係数の 0.1 倍前後になると予想される。これらを踏まえた試算によると流路サイズは本ケースにおいて 2mm 以下が推奨される。この他、シミュレーションによる二相流の流動観察を実施したところ、物性値と流動条件により壁面濡れ面積が大きく変わり、触媒上の反応場の面積に関わるため、反応器サイズに応じた流量条件での実施が必要と分かった。

以上、移動現象が律速段階となりうるマイクロ流路内の二相以上の反応系において、重点的に実施した気固触媒反応系の試験結果から反応律速域を得る設計指針を無次元数によって一般化し、アナロジー的に気液固触媒反応系に展開し得ることを示した。

開発した CWPR はもとより、本研究で提案した設計指針によって、従来の化学プロセスの効率化のほか、マイクロリアクターならではのモノづくりを可能とするマイクロ化学プロセスの普及に貢献できることを願う。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

T. Fukuda, H. Kawanami, and A. Miyazawa, “Development of a newly catalytic plate-type reactor and its evaluation of methane conversion and pressure drop in dry reforming of methane”, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 査読有, vol. 50, pp. 657–665 (2017).  
doi: 10.1252/jcej.16we342

〔学会発表〕(計 11 件)

福田 貴史、原田 亮、川波 肇、宮沢 哲、”種々の酸化剤によるメタン改質反応への影響“、化学工学第 83 回年会、関西大学 (大阪府吹田市)、2018 年 3 月

福田 貴史 (依頼講演)、”資源循環を目指した化学装置開発 ~新規メタン改質器~”、JPIJS 北海道・東北地区講演会、産業技術総合研究所東北センター (宮城県仙台市)、2018 年 1 月

福田 貴史 (依頼講演)、”マイクロリアクターによるメタン改質時の流路閉塞制御技術”、化学工学会関西支部主催マイクロプロセス最前線シリーズ、大阪科学技術センター (大阪府大阪市)、2017 年 10 月

T. Fukuda, H. Kawanami, and A. Miyazawa, “Methane reforming in a catalytic plate reactor for high-throughput production”, 17th Congress of Asian-Pacific Confederation of Chemical Engineering, Proceedings (17th APCChE), Hong Kong Convention and Exhibition Centre, (Hong Kong, China) Aug. 2017

福田 貴史、川波 肇、宮沢 哲、”プレート型反応器を用いたメタン改質の検討(3) - 水蒸気改質への展開 - “、化学工学第 82 回年会、芝浦工業大学 (東京都江東区)、2017 年 3 月

福田 貴史 (依頼講演)、”未利用メタンの有効利用を目指したマイクロリアクター開発”、第 26 回岡山マイクロリアクターネット例会、岡山国際交流センター (岡山県岡山市)、2016 年 12 月

T. Fukuda, H. Kawanami, and A. Miyazawa, “Methane reforming in a catalytic plate reactor for high-throughput production”, The 14th International conference on microreaction technology (IMRET14), Beijing Friendship Hotel, (Beijing, China), Sept. 2016

福田 貴史、川波 肇、宮沢 哲、”プレート型反応器を用いたメタン改質の検討(2) - 濃厚ドライガスの改質 - “、化学工学第 84 回秋季大会、徳島大学 (徳島県徳島市)、2016 年 9 月

福田 貴史、川波 肇、宮沢 哲、”プレート型反応器を用いたメタン改質の検討“、化学工学第 81 回年会、関西大学 (大阪府吹田市)、2018 年 3 月

福田 貴史、川波 肇、宮沢 哲、”プレート型反応器を用いたメタン改質の効率化”、第 24 回 Clayteam セミナー、TKP ガーデンシティ 仙台 (宮城県仙台市)、2015 年 2 月

福田 貴史、川波 肇、宮沢 哲、”プレート型反応器を用いたメタン改質の効率化”、平成 27 年度 産総研 材料・化学シンポジウム、つくば国際会議場 (茨城県つくば市) 2015 年 2 月

〔図書〕(計 2 件)

福田 貴史、ケミカルエンジニアリング、株式会社 化学工業社、63 巻 2 号 (2018)、

担当箇所：91 頁～97 頁、“マイクロリアクターによるメタン改質時の流路閉塞制御技術”

福田 貴史、化学工学、公益社団法人 化学工学会、80 巻 4 号 (2016)、担当箇所：256 頁、TOPICS [493] 新たな化学プロセスに向けたイオン液体とマイクロ化学の融合

〔産業財産権〕

出願状況 (計 3 件)

名称：プレート型反応器

発明者：福田 貴史

権利者：301021533 国立研究開発法人産業技術総合研究所

種類：【国際特許分類】B01J 19/00

番号：特願 2018- 086276

出願年月日：平成 30 年 4 月 27 日

国内外の別：国内

名称：積層型反応器

発明者：福田 貴史、原田 亮、宮沢 哲

権利者：301021533 国立研究開発法人産業技術総合研究所

種類：【国際特許分類】B01J 19/00

番号：特願 2018- 075864

出願年月日：平成 30 年 4 月 11 日

国内外の別：国内

名称：積層型反応器

発明者：福田 貴史、原田 亮、宮沢 哲

権利者：301021533 国立研究開発法人産業技術総合研究所

種類：【国際特許分類】B01J 19/00

番号：特願 2016-029292

出願年月日：平成 28 年 2 月 18 日

国内外の別：国内

6 . 研究組織

(1)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

化学プロセス研究部門 研究員

研究者番号：50734969