

平成 30 年 6 月 20 日現在

機関番号：13801

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14470

研究課題名(和文) 多環芳香族分子からの効率的な水素製造を図る回転ディスク型マイクロリアクターの創製

研究課題名(英文) Development of rotating disc micro-reactor for efficient hydrogen production from polycyclic aromatic molecules

研究代表者

渡部 綾 (Watanabe, Ryo)

静岡大学・工学部・准教授

研究者番号：80548884

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：マイクロリアクターは、優れた温度制御で効率的な物質変換を実現するが、リアクター内の層流流れを改善することでその変換機能がさらに加速する。本研究では、マイクロ空間内の物質拡散性を反応場自体の機械的回転で促進した新しいリアクター、すなわち“回転ディスク型マイクロリアクター”を創製し、水素製造反応に応用した。開発した触媒は、水素製造反応に対して優れた性能を示し、僅かではあるものの回転効果により反応性が増加した。拡散性が問題となる反応系に対して回転型リアクターを適用することにより、大きな回転効果が得られるものと期待される。

研究成果の概要(英文)：The micro-reactor realizes efficient material conversion with excellent temperature control. Its reactor performance would be further accelerated by improving laminar flow in the micro-reactor. In this research, we have developed a new-type reactor of the rotating disk type micro reactor which promotes substance diffusion by mechanical rotation of the reaction field itself. By application of its reactor to the hydrogen production reaction, the developed catalyst showed an excellent performance. In addition, the reactivity was slightly increased due to the rotation effect. It is expected that a large rotation effect can be obtained by applying the rotating reactor to some reaction systems in which diffusivity becomes a problem.

研究分野：触媒化学, 反応工学

キーワード：反応器 回転ディスク 水素製造

1. 研究開始当初の背景

マイクロリアクターは、反応場サイズがマイクロメートルオーダーで構成され、単位体積当たりの表面積が大きく熱交換効率がきわめて高い。そのため温度制御が容易であり、熱損失も小さく、省エネルギー性に優れている。近年は、マイクロリアクターがもつ滞留時間や温度分布の精密制御の特性を活かし、高反応性で不安定な化学種の生成や、多段反応を統合した生成物製造について検討されている。^{1,2)}ところで、マイクロリアクターの問題点は、マイクロ空間内の流体流れが層流であるため内壁面に濃度境界層が形成され、バルク内での反応物質の拡散性が低いことである。つまり内壁の触媒塗布面への反応物質の拡散が課題となる。リアクター径の縮小化や流体線速度の増加などで拡散性を改善しているが、結果的に大きな圧力損失が生じ、効率が著しく低下する。リアクター性能の低下を防ぎ物質拡散性を促進できれば、従来のマイクロリアクターにはない大きな魅力をもたらす。

2. 研究の目的

マイクロリアクターは、優れた温度制御で効率的な物質変換を実現するが、リアクター内の層流流れを改善することでその変換機能がさらに加速する。本研究では、マイクロ空間内の物質拡散性を反応場自体の機械的回転で促進した新しいリアクター、すなわち“回転ディスク型マイクロリアクター”(SDリアクターと略記)を創製し、水素製造反応へ適用する。この回転ディスク型マイクロリアクターとは、狭小空間に対向した二枚のディスクを反応場とし、機械的なディスク回転で発生する旋回流で物質拡散を自在に制御する、全く新規な概念のリアクターである(図1はリアクターの概要図)。

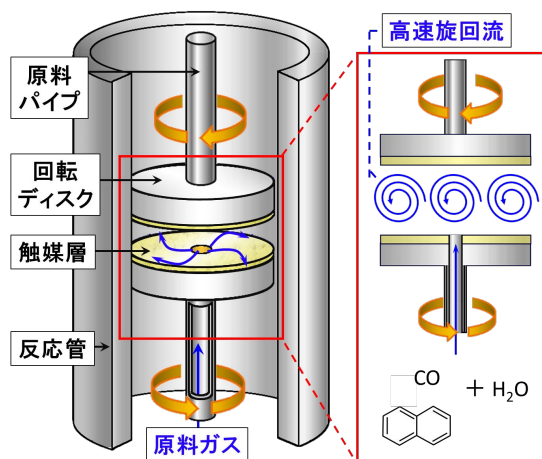


図1 Schematic view of spin-disc micro-reactor for hydrogen production.

ディスク上に触媒活性成分を付与することでメカノケミカル型リアクターとなる。本研究では、炭素析出耐性に優れた触媒成分を回転ディスク上に構築し、炭素析出が問題とな

る多環芳香族分子の水蒸気改質やその後段プロセスで重要となる水性ガスシフト反応で水素を製造することに挑戦した。

3. 研究の方法

(1) 金属基板上への活性点の創出

高表面積化したポーラス基材上に無電解めっき技術や水熱合成法により触媒成分となるNiを析出させ、反応活性点を構築する。合成条件が析出金属種の粒子モルフォロジーに及ぼす影響について検討し、良質な活性サイトの構築を図る。

(2) Ni系触媒の水素製造特性評価

多環芳香族のモデル物質となるナフタレンの水蒸気改質(NSR)やその後段プロセスで重要となる水性ガスシフト反応(WGSR)を実施する。500~600の反応温度でNSRを行ない、200~400でWGSRを行なった。

(3) 回転ディスク型リアクターの性能評価

項目(2)にて優れた反応性を示す成分を金属基板上に構築し、ディスク型リアクターを作製した。物質収支の健全性を確認しつつ、リアクターの動作性を評価する。またその反応特性評価を実施した。

4. 研究成果

(1) SDリアクター創製のための基礎的検討

はじめに、マイクロリアクター上に触媒成分を構築するための基盤技術の確立を図った。具体的にはゾル-ゲル法と無電解めっき法によりステンレス基板上にNi/Al₂O₃触媒を付着した構造体触媒を創製し、多環芳香族分子のモデル物質であるナフタレン水蒸気改質特性を評価した。その結果、Ni/Al₂O₃構造体触媒は比較的高い活性を示し、安定性も優れることがわかった。粒状触媒と比較すると構造体触媒は安定に水素が生成した。また触媒活性や炭素析出耐性の向上を目的として、Al₂O₃担体へ助触媒成分を添加した結果、セリウム添加が効果的であることを見出した。セリウムを添加したNi/CeO₂-Al₂O₃触媒は、短時間の反応では90%以上のナフタレン転化率を維持し、優れた触媒特性を示すことがわかった。このNi/CeO₂-Al₂O₃触媒が優れたナフタレン水蒸気改質特性を示したのは、セリウム添加によるAl₂O₃担体中の10-100nmの大きさ程度の細孔分布の変化が、析出炭素による細孔閉塞を回避したためであると推測される。続いて、反応の経時変化を検討して触媒の安定性を評価した結果、反応初期では高い転化率を示し、連続的に水素が得られるものの、活性劣化が進行して触媒上に炭素の析出を確認した。本研究は、微小空間場において触媒の回転ディスク化が反応性に及ぼす影響を検証するものである。炭素析出が進行する系はディスク同士の衝突が生じうるためNSRには不向きであることが予想された。

(2) SDリアクターの反応特性評価

NSRに対してNi系触媒のディスク型リアク

ターへ応用が困難であったため、水素製造において重要な反応の一つである WGS に Ni 系触媒を展開し、その反応性把握を実施した。Ni 系触媒は、WGS に対して優れた性能を示し、アルカリ金属添加により反応性は大幅に向上した。図 2 は各触媒の反応温度依存性を示したものである。特に、第一イオン化エネルギーの小さいカリウム成分やセシウム成分を担持した場合、その効果は顕著であった。

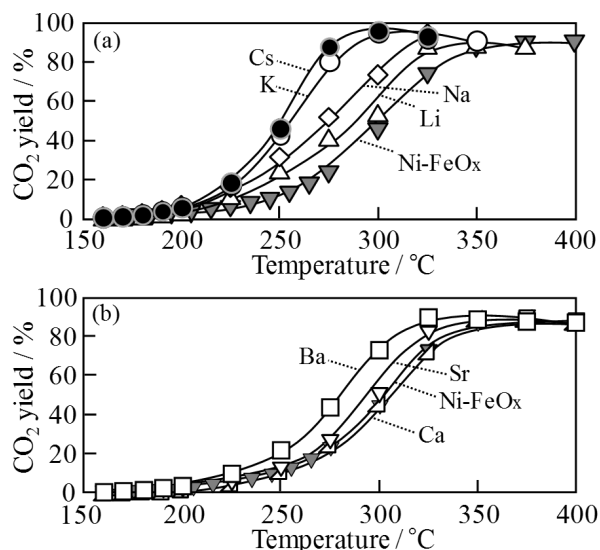


図 2 CO₂ yield as a function of reaction temperature over (a) the alkali promoted catalysts and (b) the alkali-earth promoted catalysts.

優れた性能を示す触媒上に炭素が析出していないことがわかったため、ここで得られた Ni 系触媒の回転ディスク化を図った。はじめに、ディスク回転のためのモーター設置場所に関して、リアクター内部への設置と外部の設置を検討し、内部に設置した場合にガス漏れ等の不具合はなく、反応装置の健全性が得られた。続いて、WGS に対する回転効果を検証した。図 3 にその結果を示す。無回転条件における触媒性能と回転条件における性能を比較すると、僅かではあるものの回転により活性の上昇が確認された。

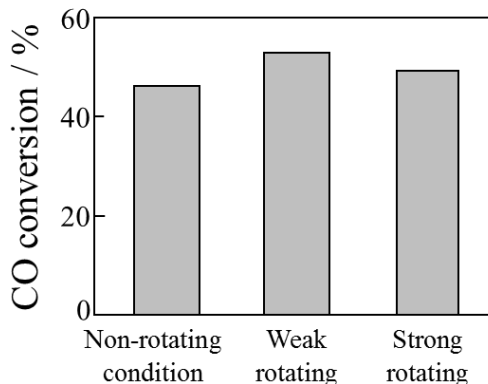


図 3 Effect of rotating and rotating degree on catalytic performance.

回転速度が反応性に及ぼす影響を検討した

結果、強回転条件と弱回転条件では同程度の性能を示すことが明らかになった。回転効果は、弱回転で十分に得られることが予想された。機械的回転により効果が小さかった理由を明らかにするために、反応機構を赤外分光分析と速度論的手法により検討した。図 4 (a) に反応中間体の生成と 4 (b) に反応中間体の分解挙動を示す。中間体の形成や分解挙動と WGS に対する反応性との間に相関が見られ、中間体の形成もしくは分解が律速段階であることが判明した。

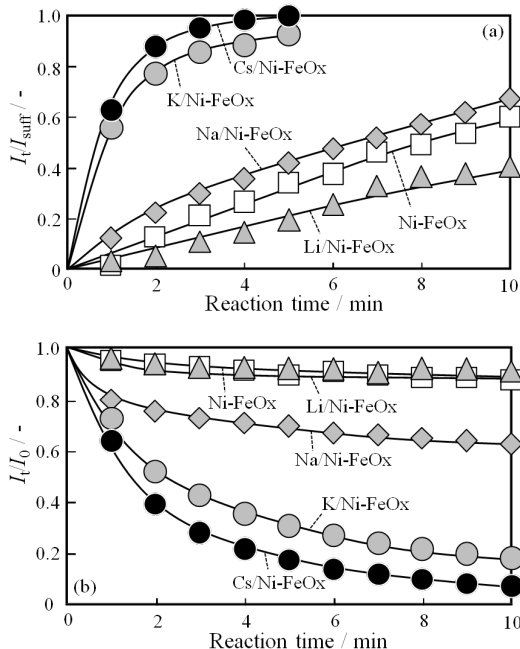


図 4 The intensity ratio of asymmetric OCO stretching band (I_t/I_{suff} and I_t/I_0) with reaction time at 300 °C.

WGS では表面素過程が律速段階であったために回転効果は小さかったものと考えられる。物質拡散性が律速段階に影響を及ぼす反応に対して、開発した SD リアクターを適用することにより大きな回転効果が得られるものと期待される。

<引用文献>

J. Yoshida, Y. Takahashi, A. Nagaki, "Flash chemistry: flow chemistry that cannot be done in batch", *Chemical Communications*, 49, 2013, 9896-9904.
 D.M. Roberge, B. Zimmermann, F. Rainone, M. Gottsponer, M. Eyholzer, N. Kockmann, "Microreactor Technology and Continuous Processes in the Fine Chemical and Pharmaceutical Industry: Is the Revolution Underway?", *Organic Process Research & Development*, 12, 2008, 905-910.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

S. Ratchahat, M. Sudoh, Y. Suzuki, W. Kawasaki, R. Watanabe, C. Fukuhara,

“Development of a powerful CO₂ methanation process using a structured Ni/CeO₂ catalyst”, Journal of CO₂ Utilization, 24, 2018, 210-219. 査読有

W. Kawasaki, H. Kato, S. Ratchahat, R. Watanabe, C. Fukuhara, “Development of a novel synthesis-gas production system combining with carbon capture” Journal of CO₂ Utilization, 22, 2017, 91-96. 査読有

〔学会発表〕(計 4 件)

伏見祐哉, 渡部 綾, 田島健冴, 平田 望, 河野芳海, 福原長寿, “K 添加の Ni-FeOx 系構造体触媒における水性ガスシフト反応機構の検討” 第 121 回触媒討論会, 2018 年.

田島健冴, 伏見祐哉, 平田 望, 河野芳海, 渡部 綾, 福原長寿, “Ni ドープ鉄酸化物系構造体触媒上の水性ガスシフト反応機構の解析” 化学工学会第 83 年会, 2018 年.

Ryo Watanabe, “Iron oxide-type structured catalyst for water gas shift reaction” The 8th China-Japan Symposium on Chemical Engineering, 2018.

渡部 綾, 田島健冴, 平田 望, 河野芳海, 福原長寿, “Ni-FeOx 系構造体触媒への K, Cs 添加による水性ガスシフト活性の促進” 第 120 回触媒討論会, 2018 年.

〔その他〕

ホームページ:

<https://fukuharalabo.wixsite.com/fukuhara-lab>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

渡部 綾 (WATANABE, Ryo)

静岡大学・工学部・准教授

研究者番号: 80548884

(2) 研究分担者

福原 長寿 (FUKUHARA, Choji)

静岡大学・工学部・教授

研究者番号: 30199260