

平成 22 年 5 月 27 日現在

研究種目：若手研究 (A)  
 研究期間：2007～2009  
 課題番号：19686047  
 研究課題名（和文） 微小空間内の精緻な流れ場を利用した高選択的気固触媒反応器の設計と反応機構の解明  
 研究課題名（英文） Design of high selective catalytic reactor and elucidation of reaction mechanism by precise diffusion control in micro space.  
 研究代表者  
 牧 泰輔 (MAKI TAISUKE)  
 京都大学・地球環境学堂・准教授  
 研究者番号：10293987

研究成果の概要（和文）：マイクロ触媒リアクターによる反応成績向上の要因について反応器内の濃度分布と触媒表面上の活性種濃度から検証し、マイクロ空間の高比表面積、精緻な流れという特徴により触媒表面上に反応活性種が均一に分布すること、温度分布が均一であること、反応器内の濃度分布を制御できるためであることを示した。また、反応器内の濃度分布を積極的に利用することにより反応成績を向上させる新規な反応器設計方を提案した。

研究成果の概要（英文） It is clarified that the microreactor is preferable over the packed-bed reactor in aspects of the concentration distribution of the reactants in the microspace, the distribution of temperature and active species on a catalyst. On the basis of the knowledge obtained, some methods for intentionally control of the concentration distribution in microspace were proposed.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	9,600,000	2,880,000	12,480,000
2008 年度	6,200,000	1,860,000	8,060,000
2009 年度	3,100,000	930,000	4,030,000
年度			
年度			
総計	18,900,000	5,670,000	24,570,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・反応工学・プロセスシステム工学

キーワード：新規反応場、マイクロ化学プロセス、マイクロリアクター、ラマン分光法、赤外分光法、触媒反応器

## 1. 研究開始当初の背景

近年、これまでの化学プロセスと比べて格段にサイズが小さく、化学反応の効率を飛躍的に増大させる可能性を有するマイクロリアクターを用いた化学プロセスが注目されている。マイクロリアクターとは数  $\mu\text{m}$ ～数百  $\mu\text{m}$  のマイクロ空間を利用して化学反応・物質生産を行うデバイスであるが、その

利点は「①装置容量が小さい」ことに限定されるものではなく、拡散長さが短いことにより「②高速物質移動」が、さらに体積あたりの表面積が大きいことにより「③高速熱交換」が実現できるという利点も有する。また、反応を高速なフロー系にて行うため、「④滞留時間（反応時間）制御」が容易であり、先述の「高速熱交換」、「高速物質移動」という

特徴と併せることで、精密な温度制御を必要とする反応や、急激な加熱または冷却を必要とする反応でも、マイクロリアクターを用いれば比較的容易に行うことができる。これらの特徴はマイクロリアクターのサイズの起因するものであるが、マイクロリアクターにはもう一つの特徴がある。それは、マイクロリアクターのミクロンサイズの流路ではレイノルズ数が小さく、層流状態で反応物質が流れることである。すなわち、リアクター内は「⑤精緻な流れ場」となっており、従来のリアクターと異なり分子拡散による混合が支配的である。分子拡散に必要な時間は拡散長さの2乗に比例するため、拡散長さや流路の形状によっても反応時間や反応のタイミングを制御することができると考えられている。

## 2. 研究の目的

本研究では、マイクロリアクター内および触媒上における気相反応の挙動および拡散挙動を解明することを目的とする。そして、得られた結果を基に、精緻な流れ場を利用した反応の精密制御法を検討する。研究は実験とシミュレーションの双方からのアプローチから行い、シミュレーションからは反応におけるマイクロ空間の役割を解明することで、そのマイクロ流路の効果や効果が発現可能な系、操作条件の分類を行う。具体的にはマイクロ流路の管壁に触媒を装填した反応器（壁面触媒装填型マイクロリアクター）を例にとり、計算機シミュレーションを用いて、このような反応器を用いた場合に従来の触媒充填型反応器と比較して有効となる不均一系触媒反応の分類を行う。また、得られた知見をもとに、壁面触媒装填型マイクロリアクターを作成しメタノール分解反応やメタノール改質反応からの高選択的水素製造など具体的な反応により実証を行う。さらに、マイクロ空間の利点をさらに活かすために、形状を含めたデバイスの設計や操作方法の検討を行う。最終的には気相触媒反応に限らず、液相反応も含めた最適なリアクター形状の決定法を提案する。

## 3. 研究の方法

本研究課題を遂行するにあたっては、①「マイクロ反応器の役割の明確化とマイクロ反応器内における触媒反応機構の解明」、②「マイクロ空間の精緻な流れ場が有利となる反応パラメータの分類」そして③「高い反応成績を得るためのリアクターの設計」の3つの課題が重要である。これらの課題は計算機シミュレーションと実験による実証が互いに補完関係にあるため、平行して行い、得られた結果をリンクしながら研究をおこなう。

### (1) サブテーマ①「マイクロ反応器の役割の明確化とマイクロ反応器内における触媒反応機構の解明」

マイクロ流路幅や触媒担持法の異なる種々の壁面触媒装填型マイクロリアクターを作製し、メタノール分解反応、メタノール改質反応、およびCO変性反応を実施する。メタノール分解反応やメタノール改質反応については、これまでの研究成果からマイクロ流路内において反応することにより水素収率が向上し、一酸化炭素の生成が抑制されることができると示しており、まずはこれらの反応について、従来の固定床触媒反応器とマイクロ触媒反応器の差異の大きな要因について実験により詳細に検討する。検討は反応分析、触媒表面分析、触媒評価の3方面から行う。反応分析はガス生成物収率の定量的な把握を行い、触媒表面分析は加熱ステージを備えた顕微ラマン分光装置・顕微IR分光装置を用いて触媒表面の吸着種・活性種の*in-situ*測定を行う。そして、これらの測定により、触媒反応に対するマイクロリアクターの特徴である微小空間と精緻な流れの役割を明確化する。

### (2) サブテーマ②「マイクロ空間の精緻な流れ場が有利となる反応パラメータの分類」

壁面装填型触媒マイクロリアクターが従来の充填層型触媒リアクターに比べて目的生成物の収率・選択率が有利となる条件の探索を実験と計算機を用いたシミュレーションの双方を用いて行い、その結果から各種パラメータ（反応速度定数、気相拡散係数、触媒層内拡散係数、吸脱着平衡定数等）の分類を行い、反応器の形状を含めた新たな反応器の設計方程式を提示する。検討するファクターは多岐にわたるが、反応器の形状を含めた新たな無次元数を導入することにより、効率的に解析を行う。

### (3) サブテーマ③「高い反応成績を得るためのリアクターの設計」

サブテーマ①②実験結果と計算機シミュレーションの結果をもとに、マイクロリアクターの特性を生かした新しいマイクロリアクターを作製し、その有効性を実証する。具体的にはマイクロリアクターの高速伝熱特性を利用した「流れに垂直な方向に温度勾配をつけて熱拡散を利用する反応器」、高比表面積特性を生かした「触媒面と反対側の壁面に透過膜を設けたメンブレンリアクター」、精緻な流れを利用した「反応器内の濃度分布を制御したリアクター」の設計方針を提案する。

## 4. 研究成果

### (1) サブテーマ①「マイクロ反応器の役割の明確化とマイクロ反応器内における触媒反応機構の解明」

①マイクロリアクターに装填した触媒表面の *in-situ* 観察

図 1-1 に示す反応器を作製し、触媒反応活性および触媒表面のラマンスペクトルを測定した。生成ガスを分析することにより、触媒表面上の活性種と反応活性の関係を検討することができる。炭素触に金属を担持した触媒を用いてメタ

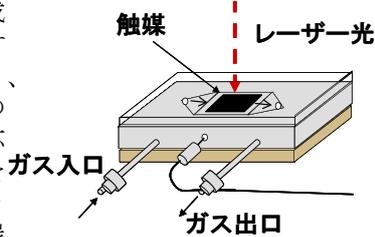


図 1-1 触媒表面観察用マイクロリアクター

ノール水蒸気改質反応を行った結果、図 1-2 のようなラマンスペクトルが得られた。1040 $\text{cm}^{-1}$ 付近のピークはメタノールに特有のものである。また 1070 $\text{cm}^{-1}$ のピークは活性点に吸着したメトキシ(-O-CH<sub>3</sub>)によるものである。反応温度が増加すると、メタノールを示すピークが消失し、反応中間体であるメトキシのピークが増加した。これより、作成した

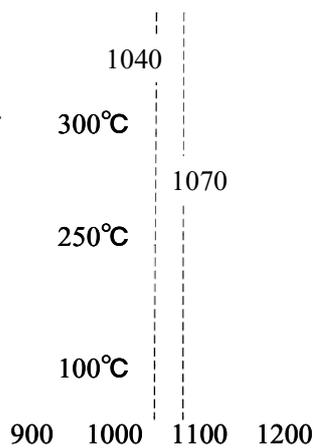


図 1-2 メタノール改質時のラマンスペクトル

マイクロ触媒リアクターを用いた触媒表面の *in-situ* 観察が可能であり、活性種の同定や反応メカニズム構築に有効であることが確認できた。図 1-3 に低波数領域のスペクトルに対する反応温度の影響を示す。金属酸化物に特有なバンドは 200 $\text{cm}^{-1}$ から 600 $\text{cm}^{-1}$ の領域に見られる。150 $^{\circ}\text{C}$ では CuO に特有の 296 $\text{cm}^{-1}$ のバンドが観測されたが、反応活性の高い高温において、そのピークは消失した。メタノールを供給しない場合は 250 $^{\circ}\text{C}$ でも CuO のピークが観測されたことから、炭素膜担持銅触媒によるメタノール水蒸気改質反応においては主に CuO が活性サイトとなることを示している。

図 1-4 には金担

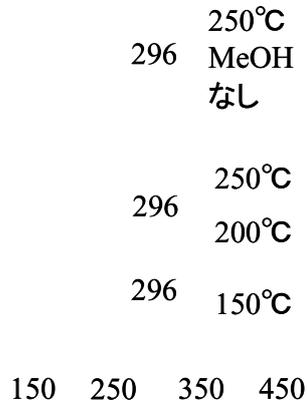


図 1-3 Cu 酸化物のラマンスペクトル

持酸化鉄触媒を用いたCO変性反応における触媒表面のラマンスペクトルの経時変化を示す。反応時間の経過とともに、650 $\text{cm}^{-1}$ 付近にピークがあらわれるのがわかる。このピークはFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>に特有のものであり、水性ガス反応中に触媒担体である酸化鉄が還元

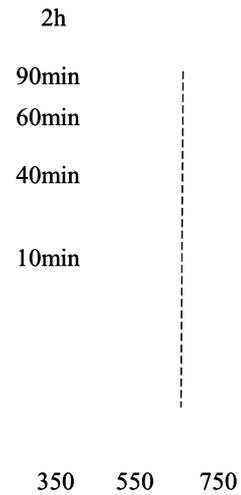


図 1-4 CO 変性反応における触媒表面の変化

されたことを示している。また、図 1-4 CO 変性反応におけるこの形態変化に伴って反応活性が向上するものも観測された。さらに、ガス流れ方向にラマンスペクトルをライン測定すると、反応器後部ほど Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> のピーク強度が高いことが観測された。以上より、Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いた WGS 反応においては担体が Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> に還元されるほど活性が向上すること、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の還元は CO と H<sub>2</sub>O の反応によって生成した H<sub>2</sub> との反応によることが示唆された。

以上より、作製した触媒観察マイクロリアクターは反応中の触媒表面の活性種濃度や触媒形態変化を評価することが可能であることを明らかにした。また、触媒表面における反応メカニズムの解明にも有効であることを示唆した。

②マイクロ触媒反応器と従来の固定層触媒反応器との比較

図 1-5 に作製したマイクロ触媒反応器と従来の固定層触媒を用いて CO 変成反応を行った際に観測された触媒表面の C=O 基 (1070 $\text{cm}^{-1}$ ) によるラマンスペクトル強度を示す。C=O のピークは触媒表面上に中間活性種である蟻酸が存在することを示しており、反応器入口ほど大きく、下流にしたがって徐々に減少している。両反応器ともに反応器

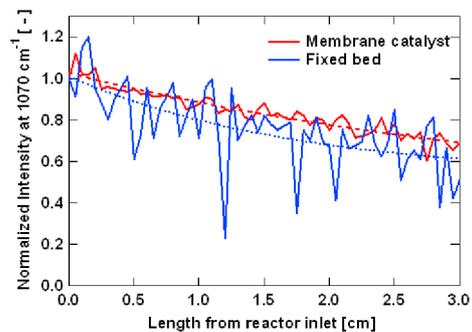


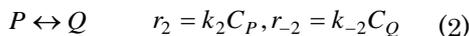
図 1-5 CO 変性触媒のラマンスペクトル (マイクロリアクターと固定層反応器の比較)

の入口から出口にかけてスペクトル強度が減少しており、CO濃度が高い反応器入口ほど触媒表面上の蟻酸濃度が高いことを示している。マイクロリアクターを用いた場合はラマン強度が平滑に減少するのに対し、従来の固定床触媒反応器を用いた場合はラマン強度の振動が大きい。この理由は、従来の触媒反応器においては流れの不均一性やヒートスポットの存在により、触媒表面の活性種吸着量、反応速度が不均一であるためと考えられる。マイクロリアクターは比表面積が大きいと、伝熱面を大きくとることができ、温度を均一に保持することが比較的容易である。また、反応種は触媒層ではなくマイクロ流路を層流で均一に流れ、分子拡散により触媒相と接触して反応するため反応を精密に制御できると考えられる。CO変性反応に限らず様々な反応におけるマイクロリアクターによる反応成績の向上これらの要因が大きいといえる。

(2) サブテーマ②「マイクロ空間の精緻な流れ場が有利となる反応パラメータの分類」

① マイクロリアクターの有効性の検討

図2-1に示した平行平板の壁面触媒装填型マイクロリアクターを用いて、式(1)(2)に示した簡単な逐次反応のシミュレーションを行った。このモデル反応における目的生成物はPであり、副生成物はQである。



シミュレーションの結果を図2-2, 2-3に示す。

転化率 $x_A$ については、いかなるパラメータにおいても、平衡に達しない限りマイクロリアクターが充填型反応器を下回る。

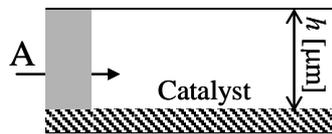


図2-1 モデル反応器

マイクロリアクターにおける転化率は、原料Aの拡散係数 $D_A$ に依存した。一方、マイクロリアクターによる目的生成物P選択率 $S_p$ は、生成物の拡散係数 $D_p$ および $D_Q$ に依存し、条件によってはマイクロリアクターが従来の固定層反応器を上回る結果が得られた。これより、モデル反応のような逐次反応ではマイクロリアクターを用いることで、目的生成物の収率が触

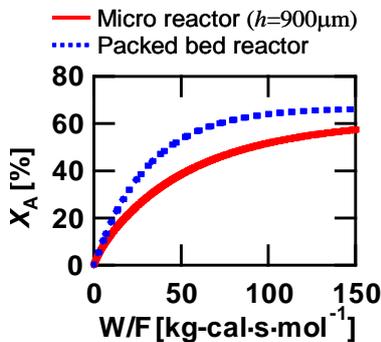


図2-2 転化率への影響

媒充填型反応器を上回る可能性がある。以下では、パラメータを整理しマイクロリアクターが有利となる条件を探索するとともに、収

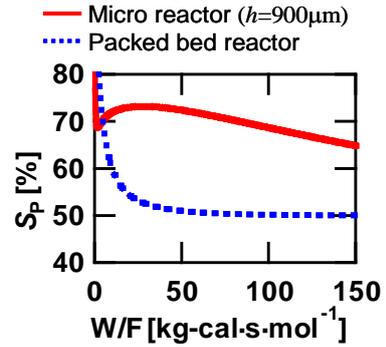


図2-3 選択率への影響

率が向上するメカニズムについて考察した。

② 無次元数の導入

マイクロリアクター内の濃度変化を偏微分方程式で表し、以下の無次元数を導入した。

$$\frac{k_1}{k_2}, \frac{D_A}{D_Q}, \frac{D_p}{D_Q}, \frac{k_i \rho h^2}{D_j}$$

これらの無次元数を用いて、マイクロリアクターが有効となる条件の分類を行う。

③ 反応速度定数の比 ( $k_2/k_1$ ) による影響

$k_2/k_1$ は、1段目の反応速度定数に対する2段目の反応速度定数の比を表す無次元数である。 $k_2/k_1 = 0.1$ および10の場合のシミュレーション

を行った結果を図2-4, 2-5に示す。 $k_2/k_1 = 0.1$ では、反応を1段目のみで制御しやすいため、この場合は固定層型反応器で接触時間を制御することで高い収率が得られる(図2-4)。一方、 $k_2/k_1 = 10$ では、固定層型反応器では2段目の反応の進行を抑止することは困難であるが、マイクロリアクターでは $W/F$ 値を制御することで、ある程度1段目の反応を選択的に進行させることが可能となり、高い収率が得られる(図2-5)。これらの検討より、以下では、従来の固定層反応器では反応の制御が困難である $k_2/k_1 > 1$ の条件において、マイクロリアクターが有効となる条件の検討を行う。

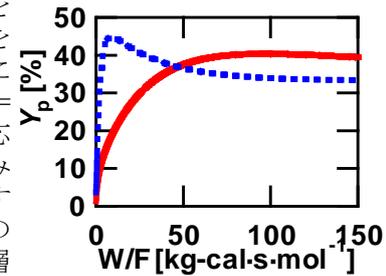


図2-4  $k_2/k_1=0.1$ における $Y_p$

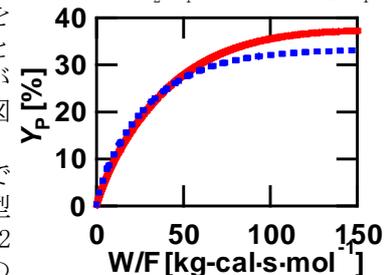


図2-5  $k_2/k_1=10$ における $Y_p$

③ 拡散速度と反応速度の比 ( $k_i \rho h^2/D_j$ ) による影響

$\phi = k_i \rho h^2/D_j$  は、拡散速度に対する反応

速度の比を示す無次元数である。この無次元数は、律速過程を判断する基準であり、 $\phi < 1$ で反応律速、 $\phi > 10^3$ で拡散律速となる。なお、 $k_1$ は $k_1$ と $k_2$ の小さい方の値とし、 $D_j$ は $D_A$ 、 $D_P$ 、 $D_Q$ のうち最も小さい値とした。以下では、 $k_2/k_1 > 1$ において、 $\phi$ 値によるP収率への影響を検討した。

反応律速下 ( $\phi = 0.12$ ) におけるシミュレーションを行ったが、反応律速下では壁面触媒装填型マイクロリアクターにおいても流れに垂直な方向への濃度分布が一様となり、触媒充填型反応器と同じ結果となることが確認された。拡散律速下 ( $\phi \dots \dots \dots$ ) におけるシミュレーション結果を図2-6に示す。この条件では、ある $W/F$ 値以上では平衡収率を上回る収率が得られた。拡散律速下においては触媒付近では平衡に近い状態になっているが、気相は平衡制約を受けず、拡散速度の違いによって各成分の濃度分布が形成される。すなわち、生成物の拡散係数の比 ( $D_p/D_0$ ) が選択率に大きな影響を与える。したがって、目的生成物Pの拡散速度が相対的に大きい条件下では、図2-7に示すように、気相中における目的成分であるPの分率は高くなる。このように、流路内の濃度分布が適切に制御できる点がマイクロリアクターの利点であり、この利点を活かすような装置形状設計および操作が重要であるとことを明らかにした。

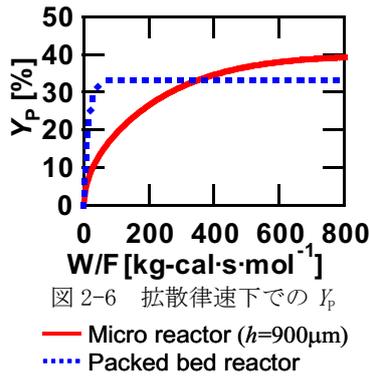


図2-6 拡散律速下での  $Y_p$   
 — Micro reactor ( $h=900\mu\text{m}$ )  
 ..... Packed bed reactor

④拡散係数の比 ( $D_A/D_0$ ,  $D_P/D_0$ ) による影響  
 拡散律速下では拡散係数の比が選択率に大きな影響を与えると述べた。そこで、拡散律速下において、拡散係数の比がどのように収率に影響を与えるかを検討した。拡散律速

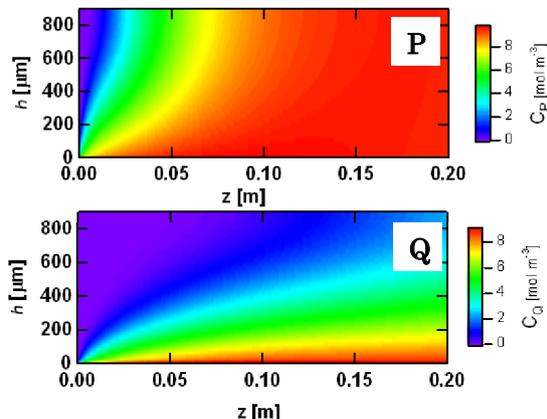
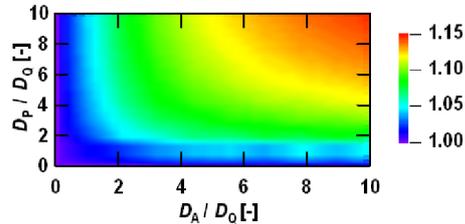


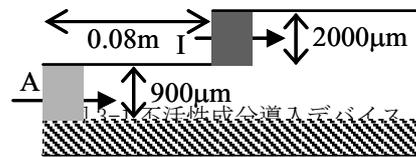
図2-7 マイクロ流路内の生成物濃度分布 ( $D_p/D_0=10$ )

下 ( $\phi \dots \dots \dots$ ) において、拡散係数の比  $D_A/D_0$  および  $D_p/D_0$  をそれぞれ1から10まで変化させ、最大収率を計算した。そのときの平衡収率に対する最大収率の比を図2-8に示す。図より、原料および目的生成物の拡散係数が副生成物と比較して数倍程度大きい場合に、マイクロリアクターが有利といえる。



(3) 図2-8 拡散係数の比による成績を得るためのリアクターの設計

サブテーマ①および②による検討により、マイクロリアクターにより反応成績を向上させるには触媒表面上およびマイクロ流路内の濃度分布を望ましい状態に制御することが重要であることがわかった。そこで、より積極的に濃度制御を行う方法として、①不活性成分を反応器の途中から並流し拡散を促進させる、②触媒面と逆側の壁面を透過膜とし、生成物を選択的に透過させること検討した。



①不活性成分の導入

反応成績の向上に用いた装置および結果を図3-1, 3-2に示す。図3-2より、不活性成分の導入によって収率が増加しているの (i) 不活性成分導入 (ii) 導入無し (流路幅  $900\mu\text{m}$ ) (iii) 導入無し (流路幅  $2900\mu\text{m}$ )

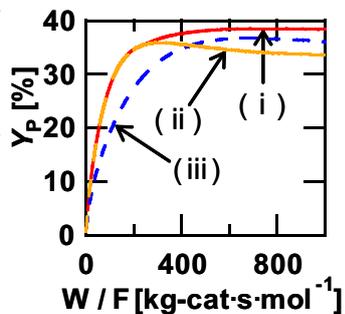


図3-2 不活性成分導入結果

がわかる。反応初期は流路幅を狭くし1段目の反応を促進し、途中から流路幅を拡張することでPの拡散スペースを広げ、より理想的な濃度制御が実現できたことが、その要因である。

②メンブレンマイクロリアクター

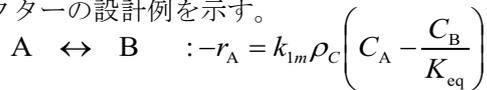
マイクロリアクターでは流路幅が小さいため、特に気相反応においては流れ方向に対して一次元の濃度分布と見なせると述べた。

すなわち、図 3-3 のようなメンブレンマイクロリアクターでは触媒表面での反応に



図 3-3 メンブレンマイクロリアクターの模式図

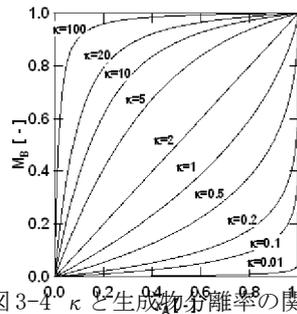
よる生成物濃度は気相本体での濃度と同程度に高く、膜前後の濃度差（分圧差）を駆動力とする膜分離においては有利に働くことが予想される。また、このような条件が成立する場合には膜透過速度と膜等加速度の比  $\kappa$  をパラメータとして、目的とする生成物回収率や平衡組成を超えて反応率を達成するために必要な反応条件を求めることができる。以下の平衡反応を用いてメンブレンマイクロリアクターの設計例を示す。



この反応において  $\kappa$  は以下の式で表される。

$$\kappa = \frac{A_s R_B}{k_{1m} \rho_C}$$

ここで、 $A_s$  は反応器体積当たりの分離膜面積、 $R_B$  は B の膜透過速度、 $k_{1m}$  は触媒重量基準の反応速度定数、 $\rho_C$  は触媒充填密度である。図 3-4



に  $\kappa$  をパラメータとした生成物 B が膜を透過した割合  $M_B$  と反応率の関係を示す。図より、 $\kappa < 0.1$  においては高反応率になるまで生成物のほとんどが分離膜を透過していないことが分かる。一方、 $\kappa > 10$  では低い反応率から生成物を分離し、反応率  $x_A > 0.5$  で生成した B の 90% を分離できることがわかる。図 3-5 に 99.99% の反応率 ( $K_{eq} = 9999$  時の平衡反応率) を達成するために必要な触媒量の変化を示す。この図は  $K_{eq} = \infty$  の場合に対して何倍の触媒量が必要かを示しており、 $\kappa$  の増加、平衡定数の増加とともに必要触媒量が減少することが分かる。 $\kappa = 10$  の場合では、 $K_{eq} = 10$  程度でほとんど 1 になり、逆反応の影響は無視できることを示している。

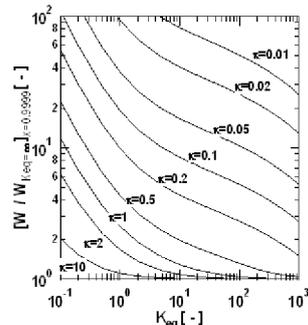


図 3-5  $\kappa$  と必要触媒量の関係

また、 $\kappa = 10$  では  $K_{eq} = 0.1$  のように平衡反応率が低い場合でも、逆反応が無視できるとして計算した触媒量の 2 倍程度で 99.99% の反応率が達成できることが示唆されている。マイクロリアクターは反応器の比表面積が大きいため、 $A_s$  すなわち  $\kappa$  を大きくすることが容易である。また、反応速度を触媒充填密度すなわち図 3-3 における  $d_f$  と  $d_c$  の比で調節することで、目的とする反応率、生成物回収率に必要な  $\kappa$  で操作することができる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① Shinji Kudo, Taisuke Maki, Hiroyuki Kono, Kazuhiro Mae, Enhancing reaction selectivity by intentional control of concentration profile in catalytic microreactor, Journal of Chemical Engineering of Japan, 査読有, 43, 2010, pp. 63-69
- ② Shinji Kudo, Taisuke Maki, Noriyuki Kitao, Kazuhiro Mae, Efficient Hydrogen Production from Methanol by Combining Micro Channel with Carbon Membrane Catalyst Loaded with Cu/Zn, Journal of Chemical Engineering of Japan, 査読有, 42, 2009, pp. 680-686

[学会発表] (計 14 件)

- ① 牧 泰輔、マイクロリアクターを用いた触媒反応場の設計 (展望講演)、化学工学会第 41 秋季大会、2009. 9. 17、広島大学 (東広島市)
- ② Taisuke Maki, Particle size control of Au nanoparticles by a multistage reaction system with series of micromixers, International Symposium on Micro Chemical Process and Synthesis 2008. 9. 12, Kyoto Terrsa (Kyoto)

[その他]

ホームページ等

<http://www.cheme.kyoto-u.ac.jp/8koza/micro-results.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

牧 泰輔 (MAKI TAISUKE)  
京都大学・地球環境学堂・准教授  
研究者番号：10293987

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし