

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 8日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21350085

研究課題名（和文）膜型反応器とマイクロ波照射の融合による化学反応の高効率化

研究課題名（英文）Combination of a membrane reactor and microwave radiation for high efficient chemical reaction

研究代表者

佐藤 剛一（SATO KOICHI）

独立行政法人産業技術総合研究所・コンパクト化学システム研究センター・主任研究員

研究者番号：80371045

研究成果の概要（和文）：

ガス流通式の固体触媒反応をより効率よく進行させるため、膜型反応器とマイクロ波照射技術を組み合わせた新規な反応手法を提案し、その実現に向けた基盤研究を行った。マイクロ波照射を膜型反応器に適用する技術を開発し、流通型反応におけるマイクロ波照射効果の基礎的知見等を得た上で、非平衡的温度分布を利用した触媒反応、マイクロ波照射による活性化などについて調べ、効率的な化学反応に資する技術・知見を得た。

研究成果の概要（英文）：

The reaction system combined with a membrane reactor and microwave radiation was developed for high efficiency on a gas-flow catalytic reaction. Firstly, the basic phenomena on the gas-flow reaction under the microwave radiation were investigated. By using the results of basic study, the reaction system was improved by the effect of microwave radiation, such as a non-equilibrium temperature distribution in the catalyst bed.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|------------|-----------|------------|
| 2009年度 | 9,800,000 | 2,940,000 | 12,740,000 |
| 2010年度 | 3,300,000 | 990,000 | 4,290,000 |
| 2011年度 | 2,000,000 | 600,000 | 2,600,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 15,100,000 | 4,530,000 | 19,630,000 |

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・環境関連化学

キーワード：高効率反応設計・触媒反応・マイクロ波・膜触媒・膜分離・メンブレン・センシング

1. 研究開始当初の背景

化学産業は典型的なエネルギー多消費型産業であることから、エネルギー消費量の削減、環境負荷の低減が望まれており、その一環として従来型の化学反応装置とは異なる特殊な反応場を利用した研究が盛んに行われている。我々は膜型反応器利用反応、マイ

クロ波照射反応について研究を進めており、それぞれ独自の反応器を開発して反応の制御を行うことで、従来型の反応器では困難な反応の実現などを研究してきた。

2. 研究の目的

本研究は、ガス流通式の固体触媒反応をよ

り効率よく進行させるため、膜型反応器（メンブレンリアクター）とマイクロ波照射技術を組み合わせた新規な反応手法を提案し、その実現に向けた基盤研究を行うものである。特に、(1)膜触媒・ガス流通反応系へのマイクロ波照射による活性化、(2)マイクロ波加熱による反応管内の熱的非平衡状態の実現による活性の向上、に着目して研究を推進することとした。

3. 研究の方法

本研究では、マイクロ波照射技術と膜反応技術を融合した新規な反応手法を提案するため、以下の事象について研究を行った。

- ・マイクロ波照射を膜型反応器に適用するための制御技術開発
- ・流通反応器へのマイクロ波照射による基礎的知見の集積（固体触媒の加熱挙動と物性など）
- ・触媒、膜触媒反応へのマイクロ波照射による反応効率化の実証

4. 研究成果

(1) マイクロ波照射を膜型反応器に適用するための制御技術

マイクロ波加熱は、直接加熱、選択加熱、迅速加熱といった特徴を有し、化学反応への利用についても広く研究されている。しかし一般にマイクロ波は照射空間内で乱反射を起こすために、強度が不均一となって加熱ムラが生じる。そのため、化学反応では攪拌等の機構が必要となり、対象もバッチ式の液相反応が主となっている。そこでチューブ状の流通反応器への適用を行うため、定在波を発生させるマイクロ波照射空間設計を行い、電界強度をチューブ表面に集中させることで、効率よく加熱することが提案し、この技術によって、これまでは困難とされてきた気相流通反応における固体触媒への均一なマイクロ波照射が可能となっている。

この技術をベースにチューブ状の膜の表面を効率よく均一に加熱する技術を検討した。対象として水素を選択的に透過する Pd 膜を利用した。金属は電磁波を反射するが、ナノ粒子とすることで誘電特性が変化しマイクロ波を吸収して加熱が可能となる。そこで、マクロ孔を有するチューブ状の α -アルミ

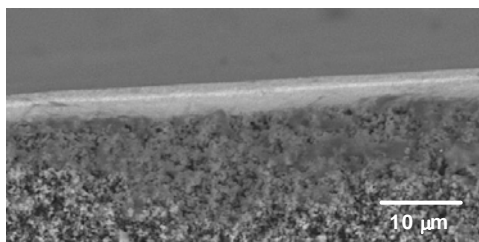


図1 Pd ナノ粒子を充填した水素透過膜の断面 SEM 写真（表面が γ -アルミナ層）

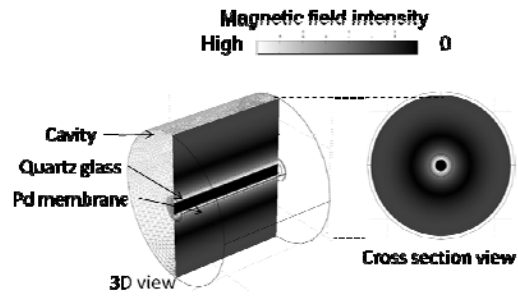


図2 水素透過膜加熱用マイクロ波キャビティ内の磁界分布

ナ基材（直径 10mm）の上に、マイクロ細孔を有する γ -アルミナ層を形成して、その中に Pd のナノ粒子を無電解メッキ法で充填して Pd 膜を調製した。メッキ時間や回数などを調整して、水素分離性能と加熱特性に優れた膜を調製することができた。メッキ部の長さは 100 mm。メッキ層の厚みは、10 μm 以下、Pd 粒子径は 15 nm 以下である（図 1）。これまでに調製した膜では 0.095 mol/s \cdot m² (773 K, 差圧 30 kPa) の水素透過性能を達成している。

さらに、金属による電場の乱れの影響を抑えるため、調製した水素透過膜の磁場加熱技術の検討を行った。水素透過膜を配置する部分の磁場強度が均一になるよう、電磁波シミュレーション (Comsol Multiphysics) を用い反応管を設計した。図 2 にマイクロ波照射空間（キャビティ）内の電界分布と磁界分布を示す。円筒型のキャビティ中心軸から 5mm 離れた位置の磁界強度が最大かつ、軸方向に沿っての磁界が一様になっていることがわかる。この部分に Pd 膜が位置するように、水素透過膜を配置することで、マイクロ波照射により効率的な均一加熱を実現できた。

図 2 のシステムを組み込んだ水素透過試験装置の構成図を図 3 に示す。マイクロ波照射キャビティはアルミニウム製で、Pd 膜チューブを中央に O リングで固定する。マイクロ波発生器とキャビティは同軸ケーブルにより配線している。マイクロ波の発生には、

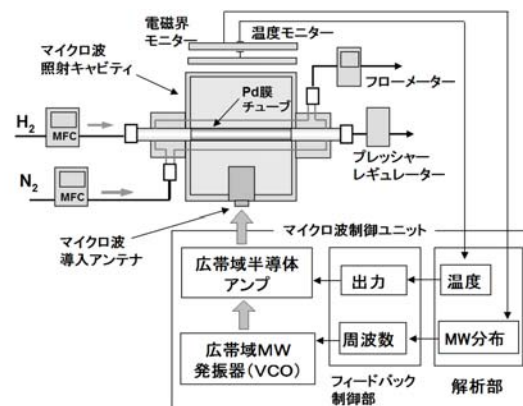


図3 マイクロ波加熱型膜反応装置の装置図

広く用いられているマグネロン発信器（周波数 2.45 GHz）に代えて、半導体素子を利用した広帯域発信器（周波数 2.3~2.7 GHz、最大出力 100 W）を製作し、周波数の微調整を可能にした。このため検波器、温度モニターの解析結果をフィードバックして、出力と周波数を適切に制御することによって安定に定在波を発生させることが出来る。

図 4 は水素分離実証試験の一例（マイクロ波出力と温度の関係）である。膜チューブの内側から外側に水素を透過させ、マイクロ波出力を変化させた。その結果、マイクロ波出力に応じて膜温度が変化し、併せて水素透過量も変化していることから、本システムによって選択分離膜、膜触媒のマイクロ波加熱が実証できた。特に本装置では、外部から伝熱で加熱する電気炉加熱などと異なり、膜のみを直接加熱するため、温度応答性が著しく高いという特徴が得られた。膜以外は加熱されないため、600K まで加熱しても、照射キャビティ外壁はほぼ室温のままである。

さらにシステムを発展させるため、直径の異なる膜チューブ（2mm）の加熱や、周波数を大きく変化（2~6GHz）させることも可能とした。

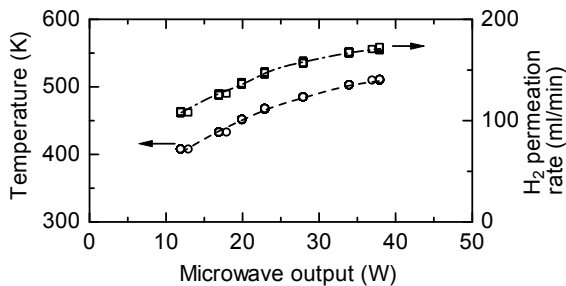


図 4 マイクロ波出力と温度、水素透過量の関係

(2) 流通反応器へのマイクロ波照射による基礎的知見の集積

ガス流通反応における、固体触媒への均一なマイクロ波照射はこれまで検討例がほとんどない。そこで各種固体触媒や担体の違い、流通するガスの種類や流量によって、マイクロ波加熱特性がどのように変化するか詳細を調べ、知見を集積した。一例として、多孔質のアルミナ、シリカ、ゼオライトといった、触媒担体を窒素気流中で加熱した例を図 5 に示す。担体の違いで加熱特性が大きく異なることが分かる。各試料の誘電損失を測定し、到達温度と比較したところ、おおむね相関関係にあることが分かった。ただし一部試料では異なる傾向も見られ、その理由を検討した。また流通ガスに水蒸気を含ませると加熱特性が大きく変化することが分かった。大きな表面積を有する酸化物表面に生じた吸着水が酸化物の加熱特性を変化させているものと考えられ、触媒反応においては、水を生

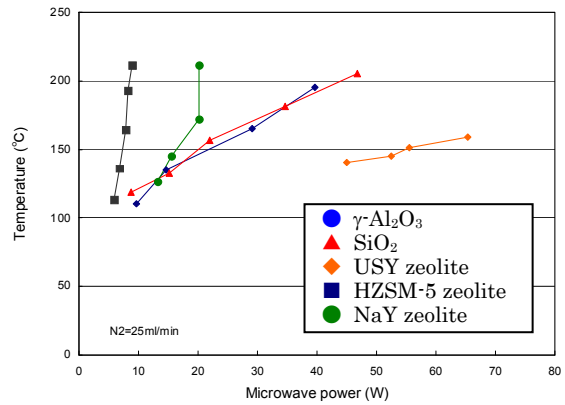


図 5 窒素気流中における各種酸化物のマイクロ波加熱特性

成する反応などではこの影響も考慮する必要があることなどが明らかになった。

(3) 触媒、膜触媒反応へのマイクロ波照射による反応効率化の実証

① エタノールのリフォーミングによる水素の生成（非平衡的反應場における温度勾配の積極的利用）

400°C から 800°C の温度域で、固体触媒の加熱にマイクロ波照射を行ったときの反応の活性化を調べるモデル反応として、エタノールのリフォーミングによる水素製造を試みた。リフォーミング触媒には Ni/Al₂O₃ を用いたが、マイクロ波吸収量を調整するために

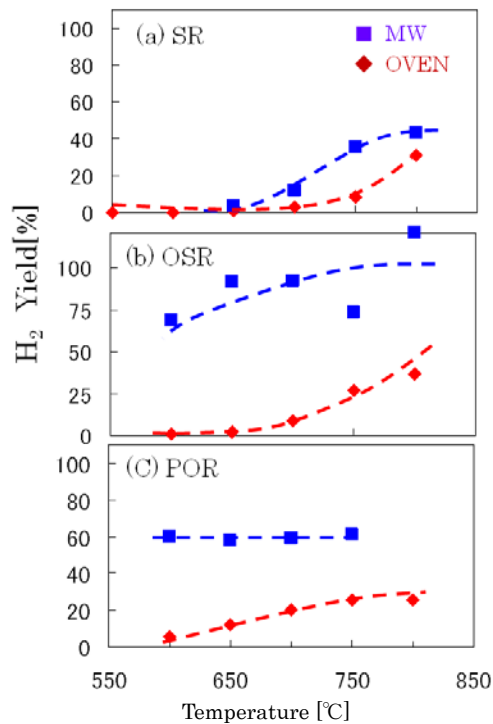


図 6 エタノールリフォーミングにおけるマイクロ波加熱と電気炉加熱による水素収率の違い

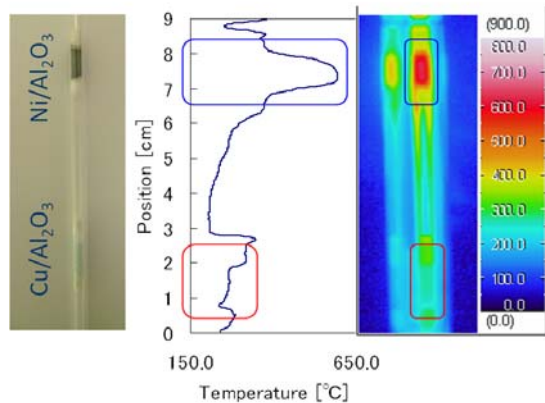


図7 マイクロ波によるリアクター内の二温度場制御

SiC粉末を2~50%混合した。リフォーミングには、水蒸気を加える水蒸気改質反応(SR)、酸素を加える、部分酸化改質反応(POR)、酸化的水蒸気改質(OSR)の三つの反応系でマイクロ波照射の有無による水素収率を調べた結果を図6に示す。いずれの反応においても特に低温域でマイクロ波照射による水素収率の向上が確認できている。

この中で、OSR反応系が最も水素収率が高いことがわかったが、副生物や未反応物としてCOやH₂Oが確認された。そこでこれらをCu/Al₂O₃触媒を用い、水性ガスシフト反応により水素収率の向上が可能か調べた。このため、一つのリアクター内に600°Cで動作するNi/Al₂O₃触媒と、300°Cで動作するCu/Al₂O₃触媒を配置した。それぞれの触媒は、マイクロ波吸収量を調節することで、同一リアクター内で異なる反応温度の制御が可能になった。図7はその時の反応管の様子とマイクロ波加熱時の熱画像を示している。マイクロ波照射方法と触媒のマイクロ波吸収量を制御することで、温度勾配を積極的に利用した反応場が形成可能であることがわかる。

② マイクロ波照射による反応活性化の検討

主に400°C以下の温度域で、マイクロ波による活性化(反応基質および触媒)を調べるため、まず担持触媒金属等によるモデル反応を実施した。図8に、5wt%Ni/Al₂O₃触媒によるベンゼン水素化モデル反応の結果を示す。マイクロ波出力に応じて、触媒が加熱され、シクロヘキサンへの水素化反応が進行していることが分かる。このとき電気炉加熱と活性を比較すると、マイクロ波加熱では、20Kほど低い温度で電気炉加熱と同様の活性を示した。詳細は今後、検討する必要がある。

一方、図9はHZSM5ゼオライト触媒を用いたエチレン水和反応における転化率とエタノール選択性の比較である。この系においては、マイクロ波と電気炉で転化率と選択性に

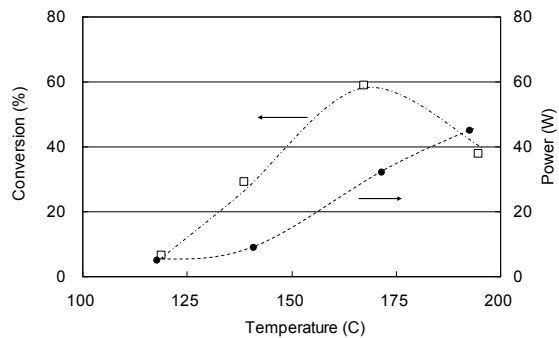


図8 Ni/アルミナ触媒を用いたマイクロ波加熱によるベンゼン水素化反応

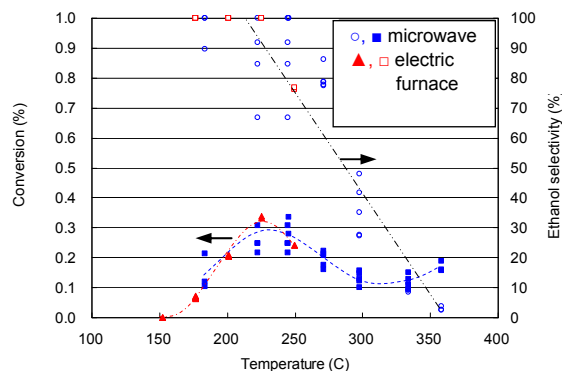


図9 HZSM5によるエチレン水和反応：マイクロ波加熱と電気炉加熱の比較

大きな差は見られず、触媒、反応系によってマイクロ波の効果を検討する必要があることが分かった。

③ マイクロ波を利用した膜触媒反応

マイクロ波加熱による膜反応の実証を行った。一例として、図10に、Pd膜をマイクロ波で加熱してベンゼンとトルエンの水素化反応を行った例を示す。膜を透過した水素によって、高い転化率で、ベンゼンとトルエンがシクロヘキサンとメチルシクロヘキサンに水素化されている。このときPd膜は水素を透過すると同時に固体触媒として働いており、開発したシステムで膜触媒反応が進行していることが分かる。このような反応場を利用して、膜反応の高効率化を図ることができた。また、このシステムでは膜の急速加熱、降温が可能であることから、高純度水素取り出しシステムへと発展させることが可能である。

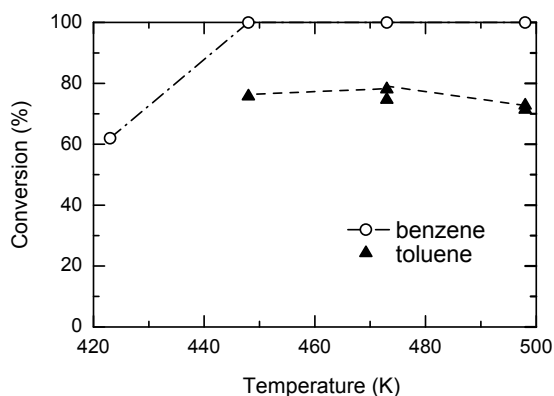


図 10 マイクロ波照射加熱による Pd 膜を利用したベンゼンとトルエンの水素化反応

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 3 件)

- ① 佐藤剛一、西岡将輝、葛西真琴、東英生、夏井真由美、井上朋也、長谷川泰久、和久井喜人、濱川聡、鈴木敏重、Pd membrane with low metal content for hydrogen separation and a catalytic membrane reactor combined with a microwave heating system、Transactions of the Materials Research Society of Japan、査読有、36 巻、2011、221-224、DOIなし
- ② 佐藤剛一、パラジウム金属膜による高純度水素分離と化学反応への展開、まてりあ、査読有、50 巻、2011、11-18、<http://www.jim.or.jp/journal/m/50/01/index.html>
- ③ 佐藤剛一、水上富士夫、無機膜を用いる反応・分離プロセス、ケミカルエンジニアリング、査読無、56 巻、2011、311-317、DOIなし

[学会発表] (計 20 件)

- ① 西岡将輝、グリーンケミストリーを目指したマイクロ波技術の開発、第 5 回日本電磁波エネルギー応用学会シンポジウムセミナー (招待講演)、2011 年 11 月 29 日、横浜
- ② 佐藤剛一、東英生、夏井真由美、長谷川泰久、和久井喜人、井上朋也、鈴木敏重、濱川聡、西岡将輝、Preparation of Pd membrane with low metal amount for hydrogen separation using microwave heating system、第20回日本MRS学術シンポジウム (招待講演)、2010年12月22日、横浜
- ③ 佐藤剛一、西岡将輝、東英生、井上朋也、和久井喜人、鈴木敏重、水上富士夫、濱川聡、Palladium membrane reactor heated

by microwave radiation for hydrogen separation and hydrogenation、TOCAT6/APCAT5、2010年7月14日、札幌

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

名称：物質の状態の測定、検出方法及び検出装置

発明者：西岡将輝

権利者：産業技術総合研究所

種類：特許

番号：2011-105591

出願年月日：23年5月10日

国内外の別：国内

名称：物質の状態の測定、検出方法及び検出装置

発明者：西岡将輝

権利者：産業技術総合研究所

種類：特許

番号：2011-258087

出願年月日：23年11月25日

国内外の別：国内

[その他]

ホームページ等

<http://www.youtube.com/watch?v=QTtr4g0Y YUE>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 剛一 (SATO KOICHI)

独立行政法人産業技術総合研究所・コンパクト化学システム研究センター・主任研究員

研究者番号：80371045

(2) 研究分担者

西岡 将輝 (NISHIOKA MASATERU)

独立行政法人産業技術総合研究所・コンパクト化学システム研究センター・研究員

研究者番号：00282575