

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 30 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420779

研究課題名(和文) 構造体触媒マイクロリアクターによる気相反応の高性能化

研究課題名(英文) Reactivity improvement of gas phase reaction using a micro reactor with a structured catalyst

研究代表者

桜井 誠 (Sakurai, Makoto)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60262052

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：マイクロリアクターにフィン状構造を持つ材料やエッチングを施した材料の構造体触媒を導入し気相反応の高性能化を目指した。プレート状触媒や粒状触媒と反応性の比較を行い、構造体触媒の方が反応性が高くなることを見出した。フィン状材料については対流流束の影響が拡散流束よりも大きくなる条件で反応性向上の効果が大きいことを見出した。エッチング材料については外部拡散の影響が小さくなり反応性が向上することを見出した。

研究成果の概要(英文)：The aluminum plate with small fins and the etching aluminum were used as the structured catalyst and introduced to the micro reactor in order to improve the reactivity of gas-phase reactions. The reactivity of the structured catalyst was compared with that of the plane plate catalyst and the granular type catalyst. In the case of the plate catalyst with small fins, it was found that the reactivity was improved on the condition that the effect of convective flux was larger than that of diffusion flux. In the case of the etching aluminum, it was found that the reactivity was improved since the effect of external diffusion was small.

研究分野：反応工学

キーワード：構造体触媒 マイクロリアクター 対流

1. 研究開始当初の背景

マイクロリアクターはその高い表面積効果から、化学反応を効率的に行う装置として有望視されている。マイクロリアクターでは流路が非常に小さいため気相反応ではレイノルズ数が小さく流路での流れは層流状態となっている。層流状態でもマイクロリアクターは通常物質の移動距離が短く、反応律速となることが予想される。しかし、反応系や反応条件によっては外部拡散等が律速となる可能性がある。このような状況においてさらに反応性能を向上させるために考えられる方法が構造体触媒の利用である。気体の流れを乱すような構造をもった触媒体をリアクター内部に挿入することで、移動過程を促進することができる可能性がある。

マイクロリアクターを用いて気相反応を触媒反応で行う場合に、構造体触媒を用いることで物質移動律速を解消することができるようなマイクロリアクターを設計することができれば、触媒自体の改良も大きな意味を持つようになり、マイクロリアクターの性能を高め、化学プロセスへの適用範囲もさらに広げることにもなる。本研究において、構造体触媒を用いた高性能マイクロリアクターの設計手法についての知見を得ることができれば、構造体触媒を触媒マイクロリアクターに用いるこれまでにない新たな意義を提案することになる。

2. 研究の目的

微小流路を反応場として用いるマイクロリアクターは、一般に物質移動は迅速に起こりプロセスの律速段階となることが無いと考えられているが、操作条件によっては物質移動律速になることがある。そこで、物質移動律速の解消を目的として構造体触媒を用いた触媒マイクロリアクターを作成し、構造と反応性との関係性を評価するとともに、移動現象促進効果の原因を解明する。さらに、リアクター内の流体の挙動をモデル化し、シミュレーションにより構造体触媒の影響を評価するとともに性能を高くすることができる構造体触媒の構造や充填法、触媒サイズ等構造体触媒マイクロリアクターの設計法を提案し、構造体触媒マイクロリアクターの新しい意義を見出すことを目指す。

3. 研究の方法

金属アルミニウムを母材として、フィン状構造等をもったものやエッチング処理を施したものの構造体触媒を作成し、それをチューブ状マイクロリアクターに挿入することで構造体触媒マイクロリアクターを作成し、モデル反応を用いて反応性を実験的に検討し物質移動促進による反応性向上の効果を定量的に評価するとともに構造がどのように効いているのかの因果関係を明らかにした。モデル反応としては吸熱反応であるメタノール水蒸気改質反応と発熱反応である

水素燃焼反応を用いた。反応性向上効果の定量的評価として平板状の触媒や粒状の触媒と同条件での反応性を比較することによって行った。また、構造体触媒において反応器内への充填方法の違いが反応性に及ぼす影響も実験的に評価した。そして、反応流体の挙動を移動現象と反応現象の視点から詳細に再現するシミュレーションモデルを構築し、シミュレーションにより構造体の構造の反応性への影響を検討した。さらに、シミュレーションによって構造体触媒マイクロリアクターについて目的反応性を得るためのサイズ評価等も行った。

4. 研究成果

(1) 反応性の評価

図1にイメージを示すような厚さが30ミクロンで表面に凹凸状構造を持ったエッチングアルミニウム基板材料について反応性の評価を行った。表面処理、Cu/Zn系2成分触媒の担持方法の検討を行った後に反応性向上の効果について検討を行った。効果の比較としては、外部拡散が律速段階になる可能性のある高温領域において、通常の平滑なプレート状の触媒との反応性を比較し、さらに、この構造体触媒基板について、マイクロリアクター内への積層効果について評価を行った。その結果、図2に示すようにマイクロリアクターにおいても、本研究の構造体触媒を用いることにより、平滑なプレート状触媒よりも反応性が1.3倍程度向上することが明らかになった。この原因は構造体触媒による反応ガスの拡散効果によるものと考えられる。



図1 エッチングアルミニウム構造体

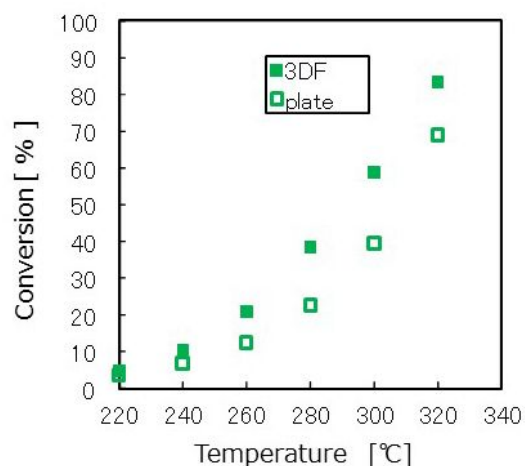


図2 平板との反応性の比較

次に図3に示すような高さ400ミクロン程度のフィン状構造を持つ材料を用いて、平滑

プレート状材料との反応性の比較を行った。

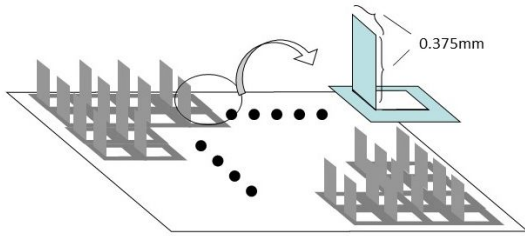


図3 フィン状構造体の概念図

その結果図4、図5にそれぞれ示すようにメタノール水蒸気改質反応および水素燃焼反応いずれの反応についても構造体触媒を用いた方が反応性が高くなり、その向上効果は、図6、図7に示すように外部拡散が影響すると考えられる高温側よりも低温側で大きいことがわかった。各反応についてアレニウスプロットをとると、図8、図9に示すように温度域によらず活性化エネルギーはほぼ一定で、燃焼反応においても外部拡散の影響は大きくないことがわかった。また、フィン状構造体触媒の反応器内への充填方法を変えることで反応性に影響が出てくるのが実験的に確認された。

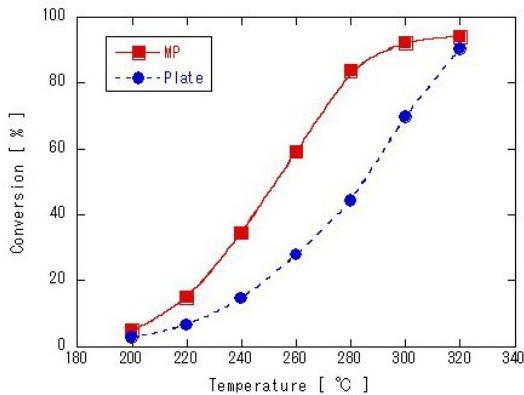


図4 平板状触媒との反応性の比較 (メタノール水蒸気改質反応)

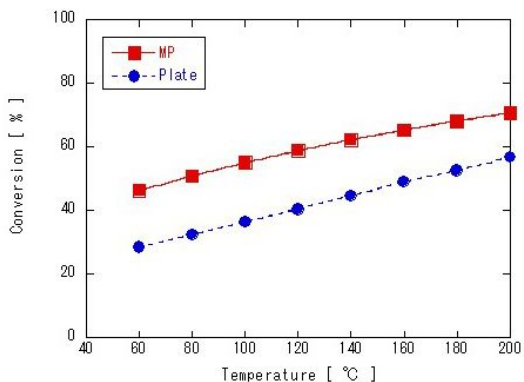


図5 平板状触媒との反応性の比較 (水素燃焼反応)

さらに、図10に示すような微細孔を持った箔状構造にエッチングを施した材料につ

いてその微細孔内を触媒化しマイクロリアクターとして用いることによる高性能化を検討した。その結果図11に示すようにメタノール改質反応において通常の粒子状充填層触媒よりも優れた反応性を示すことを見出した。これは微細孔の孔径が数ミクロンのため外部拡散の影響を小さくすることができたためであると考えられ、この構造体触媒により気相反応を高性能化できる可能性があることが示された。

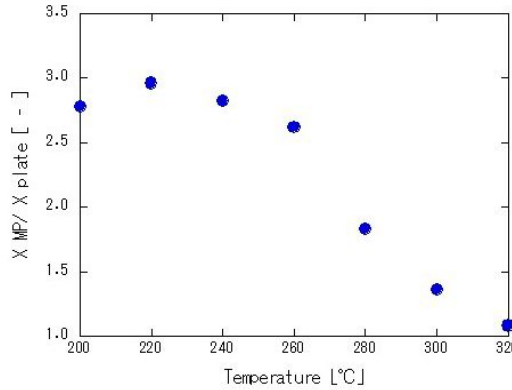


図6 反応性向上効果と反応温度との関係 (メタノール水蒸気改質反応)

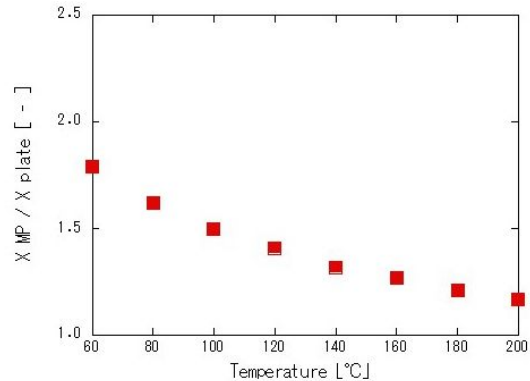


図7 反応性向上効果と反応温度との関係 (水素燃焼反応)

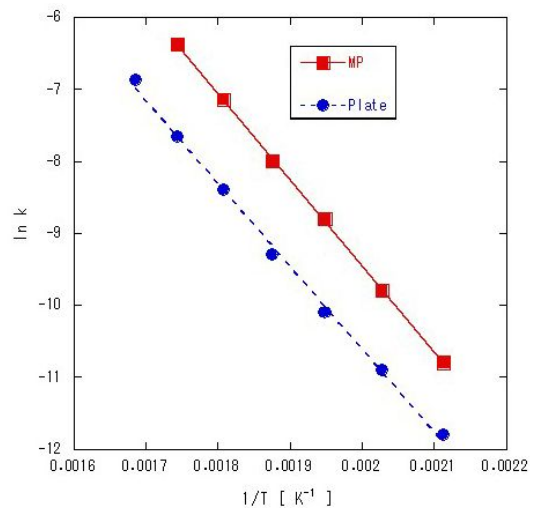


図8 アレニウスプロットの比較 (メタノール水蒸気改質反応)

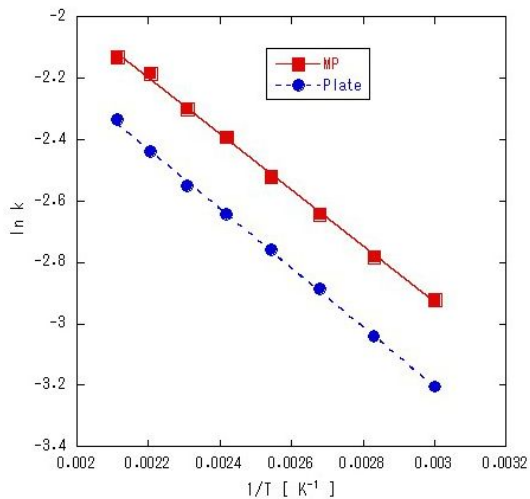


図9 アレニウスプロットの比較
(水素燃焼反応)

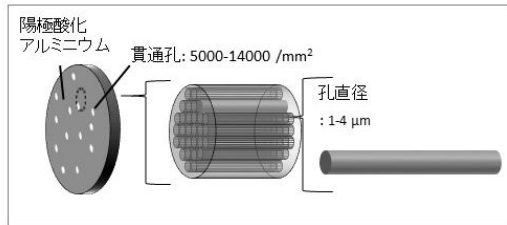


図10 微細孔を持ったエッチング材料

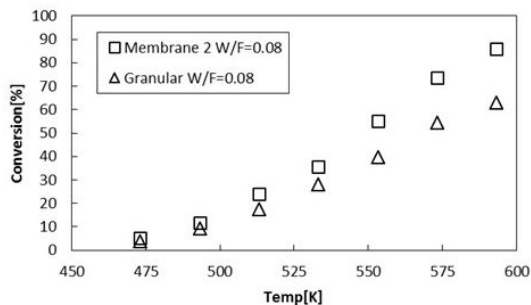


図11 粒状触媒との反応性の比較

(2) シミュレーションによる検討

表面に凹凸状構造を持ったエッチングアルミニウム基板材料についてシミュレータを用いてシミュレーションモデルを構築して、反応挙動と構造との関係を検討したところ、さらに凹凸の高さが大きな構造にすると反応流体の挙動の乱れが大きくなることがわかり、凹凸の高さを大きくすることで反応性が向上する可能性を見出した。

フィン状構造を持つ材料においては構造体内の流体の挙動について、対流による流束と拡散による流束の合計に対する対流による流束の割合を対流混合度として定義して、その度合いから対流の影響を評価した。その結果、図12に示すように低温において対流による流束の影響は相対的に大きくなることわかった。

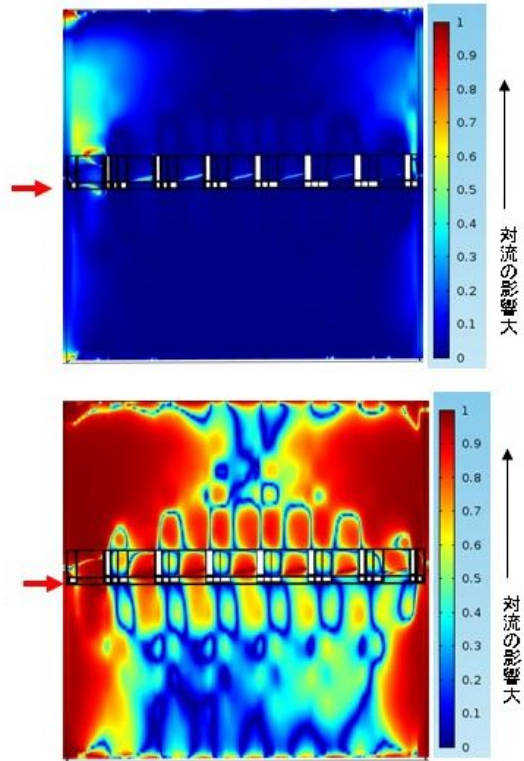


図12 対流の影響の評価
(上: 320、下: 200)

フィン状の構造については対流の影響が大きくなるとフィンを起こした穴の部分から流体が構造体触媒の上下に移動し、触媒との接触の効率が向上するために反応性が向上したものと考えられる。また、フィン状構造体触媒の反応器内への充填方法を変えることで反応性に影響が出てくることについてもシミュレーションにより検討した結果、図13に示すようにフィンを内向きに充填した方が外向きに充填した場合と比べて対流による流束の影響が大きくなることわかった。

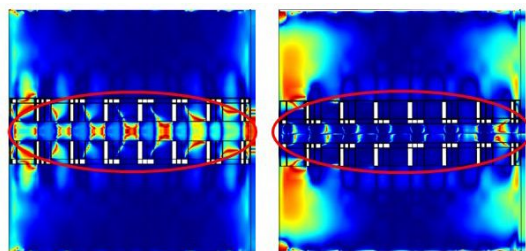


図13 充填方法に対する対流の影響
(左: フィン内向き、右: フィン外向き)

実験の結果においては、対流の影響が最も大きくなる充填方法によるものが、反応性が最も向上することが示され、フィン状構造体触媒においては対流の効果を大きく引き出す構造、充填方法、操作方法等により気相反応の反応性を向上させることができること

がわかった。さらに、シミュレーションによる検討においては、フィンの構造と反応転化率の間の関係を考察し、必要な転化率を得るためのフィンの縦横の数を求める方法を提案した。シミュレーションモデルをさらに精密なものにできれば構造体の構造、充填法、サイズ等を様々な反応系について評価することができるようになり、構造体マイクロリアクター設計法の確立に発展していくものと考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

Hiroimi Hiramatsu, Makoto Sakurai, Hideo Kameyama, Application of etched aluminum flow-through membrane as catalyst support Original Research Article, International Journal of Hydrogen Energy, 査読有, 41 巻, 2016, 10161-10169
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.04.232>

〔学会発表〕(計7件)

平松宏美、松井 薫、桜井 誠、亀山秀雄、エッチングアルミニウムワイヤーの触媒担体への応用、化学工学会第 82 年会、2017 年 3 月 6 日、芝浦工業大学(東京都江東区)

Hiroimi Hiramatsu, Makoto Sakurai, Hironari Sasagawa, Hideo Kameyama, Application of etched aluminum flow-through membrane as a catalyst support, The 5th Asian Conference on Innovative Energy and Environmental Chemical Engineering, 2016 年 11 月 16 日、ホテルニューグランド(神奈川県横浜市)

Makoto Sakurai, Hiroimi Hiramatsu, Hiromu Sasaki, Yuhei Sakai, Masashi Uehara, Hironari Sasagawa, Process intensification using the micro reactor with a structured catalyst, International Workshop on Process Intensification 2016, 2016 年 9 月 29 日、マンチェスター(英国)

桜井 誠、佐々木浩允、構造体触媒マイクロリアクターによる反応性向上、化学工学会第 48 回秋季大会、2016 年 9 月 7 日、徳島大学(徳島県徳島市)

平松宏美、小山芳未、酒井悠平、桜井 誠、亀山秀雄、エッチングアルミニウム材料を用いたマイクロリアクターの開発、化学工学会第 80 年会、2015 年 3 月 20 日、芝浦工業大学(東京)

〔その他〕
ホームページ等
<http://web.tuat.ac.jp/~kameyama/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

桜井 誠 (SAKURAI, Makoto)
東京農工大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号：60262052