

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	マイクロ波照射下固体粒子充填層における局所高温領域形成メカニズム解明とその現象に起因する化学反応促進
Title(English)	
著者(和文)	羽石直人
Author(English)	Naoto Haneishi
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10777号, 授与年月日:2018年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:和田 雄二,鈴木 榮一,大友 明,一杉 太郎,山中 一郎,岡本 昌樹
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10777号, Conferred date:2018/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

論文題目

マイクロ波照射下固体粒子充填層における局所高温領域形成メカニズム解明とその現象に起因する化学反応促進

論文概要

産業全体のエネルギー消費の中で、化学や鉄鋼など素材系産業が占める割合は大きく、それらのプロセスのエネルギー消費を抑えることは、将来においても人類が繁栄するために必要な課題である。本論文では、この問題を解決するためのひとつのアプローチとして化学プロセスに対してマイクロ波照射を適用することを検討した。化学プロセスの中で重要な役割を果たす固定床流通式反応や金属酸化物の還元など、固体粒子充填層内で起こる化学反応に対するマイクロ波照射による影響について論じた。マイクロ波照射下においては固体粒子充填層内に、通常の加熱方法では実現し得ない温度分布を発生させることが、これらの化学反応の促進に強く寄与することを示した。

第1章

マイクロ波照射下における固体充填層内で発生する温度分布を解析する必要性を論じた。

第2章「マイクロ波照射下固定床流通式反応における触媒層全体のマクロな温度分布を反映した反応速度解析」

固定床流通式反応に対してマイクロ波照射を適用した際に生じる触媒層全体のマクロな領域における温度分布に着目し、検討を行った。モデル反応としてマグネタイト触媒を用いたエチルベンゼンの脱水素反応をマイクロ波照射下で行った。光ファイバー温度計および赤外放射温度計を用いた触媒層内の温度分布測定により、触媒層内に中心部分の温度が高く、外側に向かうにしたがって温度が低下する温度勾配が発生することを観測した。マイクロ波照射下エチルベンゼンの脱水素反応における、触媒充填層の全ての座標における温度分布を知る目的で、COMSOL

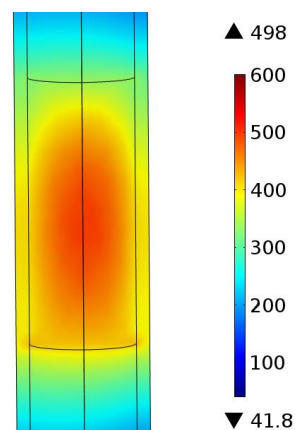


Figure 1 触媒層中心部分の温度が 500°C の時の触媒層断面における温度分布シミュレーション結果

Multiphysics のソフトウェアによる、有限要素法を用いたシミュレーションを行った。触媒層を円柱の形に近似したモデルにおいて、実測の温度分布と一致するような、中心部分の温度が最大で外表面に向かって温度が低下してゆくような温度分布をシミュレーションにより得た。(Fig. 1) その温度分布および通常の加熱方法で求めたアレニウスパラメーターを用いて、反応速度の解析を行った。触媒層中心部分 500°C の温度分布を再現したシミュレーション結果を用いた分析では、計算上の反応速度は、 $0.94 \times 10^{-2} \text{ L}/(\text{kg} \cdot \text{s})$ であった。しかし、実際にマイクロ波加熱下で得られていた反応速度は $1.28 \times 10^{-2} \text{ L}/(\text{kg} \cdot \text{s})$ であり、計算で得られていた反応速度を 36% 超えていた。本シミュレーションでは、触媒層を均一な円柱で表現していた。そのため、このシミュレーションで得られた温度分布は、触媒粒子やガスをひとまとまりに含んだ温度であり、実際の触媒層に存在する粒子の充填状態を反映していない。粒子が充填されている状態では、触媒層内に更に細かく電磁場が分布し、より複雑な温度分布が形成されてい

ると考えられる。

第3章「マイクロ波照射下固定床流通式反応における触媒粒子スケールの電磁場分布に着目した温度分布の解析」

第2章で議論しきれなかった、粒子が充填されている状態における電磁場分布および温度分布を解析することで、固体粒子充填層内に対するマイクロ波照射を、粒子ひとつひとつに着目して、さらに詳細に議論した。本章では新たに、モデル反応としてマグネタイト触媒を用いて2-プロパノールの脱水素反応をマイクロ波照射下で行った。マイクロ波照射下のマグネタイト触媒において、触媒層側面部分の温度が225°Cの時の2-プロパノールの脱水素反応の反応速度は、225°Cの反応温度での通常加熱の場合よりも22倍高かった。通常加熱のアレニウスプロットを参照すると、マイクロ波加熱による触

媒層側面の温度が225°Cである場合の反応速度は、通常加熱である場合の279°Cの反応速度と一致する。したがって、マイクロ波照射下の固体粒子の充填層において形成される温度分布は、見かけの平均温度がマイクロ波加熱下での触媒層側面の温度よりも54°C高いことが反応速度から見積もられた。第2章で検討したように、マイクロ波照射下の触媒層には中心部分の温度が高くなるような温度勾配が発生することが予測される。しかし、実際に測定した触媒層内の中心部分の温度は260~268°Cであり、その見積もられた温度279°Cよりも低かった。これは、マイクロ波照射による反応促進が、触媒層全体のマクロな温度分布のみでは説明できないことを表しており、さらに粒子サイズのミクロな温度分布まで検討する必要性があることを示している。

そこで、球状触媒粒子を規則的に配列することで触媒層として表現した真球充填モデル触媒層を含む、電磁場分布と伝熱の連成シミュレーションを実行することにより、粒子サイズの電磁場分布および温度分布を検討した。その結果、球状触媒粒子同士の接触点に電場が集中することで、マイクロ波のエネルギーの大半は、粒子同士の接触点において熱に変換されている事が示され、その結果、接触点で局所的に高温状態が形成されていることがわかった。(Fig. 2) これらの局所高温領域の形成は、出力の増加、直径の増大、または圧粉体などのより低い熱伝導率を有する物質の使用により顕著になった。この局所高温領域が触媒粒子内において発生することで、化学反応の活性が向上したと考えられ、この現象はマイクロ波照射が、通常の加熱方法では達成し得ない温度分布を反応系内において生じさせているという点で重要である。これらの研究は、マイクロ波加熱の電場集中によって誘起される局所高温領域を応用した新規な固定床流通式反応器の設計につながるであろう。

第4章「接触点発熱現象を利用したマイクロ波照射下金属酸化物還元反応の解析」

粒子同士の接触点が反応点となるような化学反応に対して、第3章で観測された接触点における局所高温領域の形成が有効に働くことを示した。検証したモデルは、接触点が反応点となるような金属酸化物の炭素還元反応であり、具体的には酸化銅(I)あるいはマグネタイトのグラファイト還元を熱重量分析により行い、マイクロ波照射下の還元反応開始温度を調べた。酸化銅(I)と比較してマグネタイトの

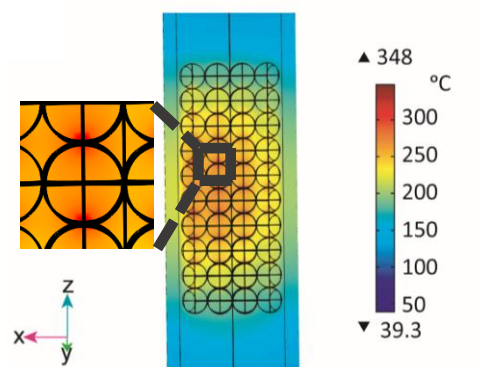


Figure 2 真球充填モデル触媒層における温度分布シミュレーションおよびその拡大図

方が、その誘電率が高いために、両者の結果を比較することで、この反応のマイクロ波照射における効果の誘電率依存性を調べた。

金属酸化物の炭素還元に対して、マイクロ波照射を適用することで、酸化銅 (I) およびマグネタイトの両者とも通常加熱の場合よりも大きく還元反応開始温度が低下した。(Fig. 3) これは、マイクロ波照射中のサンプル内に温度分布が発生しており、赤外放射温度計で測定した温度測定位置の温度よりも、反応点における温度が高いためであると考えられる。また、マイクロ波照射中のどちらの金属酸化物の還元実験においても、粒径を小さくすることで、通常加熱以上に還元反応開始温度が低下した。粒径を小さくすることで、単位重量当たりの粒子の数は増し、接点の数も増加する。この結果は、マイクロ波加熱の場合、接点が反応に対してより重要であることを示唆する。

ペレットする際の圧力に変化を加えたところ、ペレットする際に圧力をかけない場合において還元反応開始温度の低下が観測された。これは、全体の熱伝導による影響に起因すると考えられる。

金属酸化物と炭素の異種物質間の接触においても接点による発熱が発生するかどうかを確認するために、赤外線サーモグラフィでの観測が可能なサイズ、温度域において、マイクロ波照射中の固体加熱挙動を観測した。粉体試料を圧粉してペレット化した金属酸化物およびグラファイト試料を、二つそれぞれ接触させてマイクロ波による加熱を行ったところ、そのペレット同士の接触点において局所高温領域が形成されることを実証した。また、その実験を再現したシミュレーションを行い、電磁場分布を検証したところ、グラファイトの高い電気伝導率によって、グラファイト自体には電場が浸透しないが、金属酸化物との接触点に強い電場を付与し、局所高温領域が形成することを示した。これらの検討により、接点が反応点となるような反応には、反応点を選択的に加熱できるマイクロ波照射が顕著に有効であることを示し、この技術を応用することで、反応プロセスの大幅な省エネルギー化に繋がる。

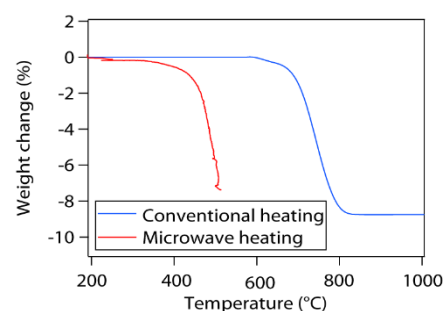


Figure 3 酸化銅の炭素還元における熱重量分析結果のマイクロ波加熱と通常加熱の比較

第5章「粉体試料内部及び試料間の温度解析シミュレーションの開発」

実際の反応系における $\text{nm}, \mu\text{m}$ サイズの粒子径で、マイクロ波照射下の温度分布を予測するようなシミュレーションシステムを構築した。マイクロ波照射下の固体粒子充填層における $\text{nm}, \mu\text{m}$ サイズの更に詳細な電場分布および温度分布を検討することで、2次粒子に含まれる粒子内の電場分布および温度分布の反応への寄与を議論できるようになる。

$\text{nm}, \mu\text{m}$ サイズはマイクロ波の波長に対して十分に小さいために、静電場近似を行うことが出来る。静電場近似を行うことで、第2章～第4章までで求めたマイクロ波キャビティ全体の電場分布を前提とした、試料内部の $\text{nm}, \mu\text{m}$ サイズにおける電場分布を検討することが出来る。シミュレーションモデルは、粒子が単純立方格子のように配列していると仮定して、その一単位の格子内の電場分布および温度分布を計算する。その格子内にはさらにもう一つのサイズやパラメーターの異なる粒子を導入することが出来る。

このシミュレーションを用いて、グラファイトと酸化銅（I）あるいはマグネタイトの混合物の μm サイズの電場分布を計算したところ、グラファイト粒子同士あるいはグラファイトと金属酸化物の接触点に電場が集中し、それぞれの金属酸化物から強く発熱が発生しているという、前章までに検討してきた cm , mm サイズでの現象と同じ現象を μm サイズでも発生することが示された。(Fig. 4) しかし、その発熱量から温度に変換する計算を実行した場合、局所高温領域の発生は認められず、計算対象内において全て均一な温度分布が形成された。それは、粒子が μm サイズの場合、発生した熱が素早く全体に拡散することで、一部が高温にはならないためであると考えられる。ただし、実際の実験では、 μm サイズの粒子においても局所高温領域の発生と思われる現象が確認されており、追加の計算過程をこのシミュレーションシステムに組み込む必要がある。

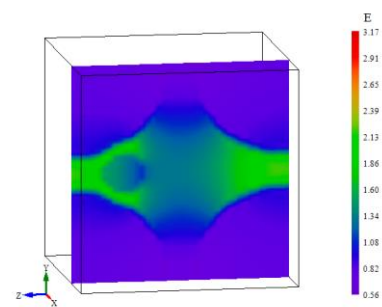


Figure 4 酸化銅の炭素還元をモデルにした粒子スケールシミュレーションの電場分布結果

このように本研究では、試料内部の nm , μm サイズにおける電場分布までは、十分に議論できていないが、 cm , mm サイズにおける試料のマクロな領域においては、マイクロ波照射下の固体粒子充填層における特異的な現象についてシミュレーションおよび、モデル加熱実験により検討を重ねた。また、それらの現象に起因して化学反応が促進されることも実証した。本研究は、固体粒子充填層内反応に外場としてマイクロ波照射を適用することで、それらの反応プロセスを大幅に革新できる可能性を拓いた。

第6章「総括」では、本研究の成果をまとめた。