

反応プロセス工学特論

前期木曜1限、144講義室

田川 智彦 教授

●本講座の目的およびねらい

具体的な化学反応プロセスについて、これを支援する反応工学の新展開について講述し、反応工学の将来的な展開や可能性についての理解を深める

- 達成目標
- 1) 触媒反応工学の体系を理解し応用できる。
 - 2) 反応分離工学の体系を理解し応用できる。
 - 3) 反応装置工学の体系を理解し応用できる。
 - 4) 反応場の工学の体系を理解し応用できる。

反応プロセス工学特論

●授業内容 前半

1. 講義概要の説明
2. プロセス開発と反応工学—
3. 触媒分子反応工学と触媒工学の体系
4. 反応分離工学の体系
5. 反応装置工学の体系
6. 反応場の工学とその体系
7. 中間試験
- 8 回目以降（後半）は小林敬幸准教授が担当

3. 触媒分子反応工学と触媒工学の体系

ISBN4-8375-0692-5

C3043 ¥440DE

定価(本体4,400円+税)



9784837506928



1923043044000

化学工学の進歩 40
進化する反応工学
—持続可能社会に向けて—

化学工学会編



編書店

化学工学の進歩 40

進化する反応工学

—持続可能社会に向けて—

化学工学会編

編書店

序

化学工学会東海支部が本シリーズで「触媒工学」を送り出したのは平成7年である。プロセスからの要求に即応する触媒を設計するための分子論的な背景を核とした工学の展開を取り上げた。その後、社会的要求としての環境調和への即応性が求められるにいたっている。こうした背景を踏まえ、持続可能社会へと急展開する化学プロセスを支援するための、反応工学の新しい進化をまとめることとなった。反応工学の各分野は、平成14年に化学工学会の反応工学部会へと団結した。この中で反応の「場」を解析し、新しいプロセス設計に繋げるわが国独自の考え方が醸成された。このような進展を見せる反応工学部会と化学工学会東海支部が共同して本書の編集に当たる意義は大きい。

本書ではこうした背景を念頭に、「持続可能社会」を共通のキーワードとし、1) 触媒反応工学、2) 反応分離工学、3) 反応装置工学、4) 新しい反応場の工学、の4章構成とした。内容の一部は科研費特定領域研究「触媒分子反応工学」(平成13～15年度、代表 服部 忠 名大教授)、同基盤研究(C)企画調査「高度反応制御を可能とする構造体触媒反応システムを目指した触媒分子反応工学」(平成18年度、代表 増田隆夫 北大教授)、同「持続可能社会に向けた化学工学の体系化」(平成17年度、代表 田川智彦 名大教授)の成果であることを付記したい。

本書は、化学工学会東海支部進歩講習会のテキストとして編纂されたものであるが、反応工学の基礎知識を持った皆さんが大学院レベルの教科書としても用いることができるような構成とした。日本の化学プロセスの将来を担う若い人たちが、本書により進化を続ける反応工学の先端に触れ、さらにその進化の担い手となっていただけることができれば、望外の幸せである。

末筆ながら、東海支部を代表して編集業務に当たられた岐阜大学上宮成之先生と出版に尽力いただいた横濱店佐藤恒雄氏に感謝申し上げます。

2006年10月

編者を代表して

名古屋大学大学院工学研究科 田川 智彦

3. 触媒分子反応工学と触媒工学の体系

目 次

1. 触媒反応工学

1.1 触媒分子反応工学 服部 忠, 田川 智彦	1.4.4 不飽和アルデヒドからの 不飽和アルコール合成 …… 22
1.1.1 はじめに …… 1	1.4.5 活性制御のための機能分離 型ハイブリッド触媒 …… 23
1.1.2 反応工学: 反応の場を制御する …… 1	1.4.6 ナノ反応場の高度な活性 制御 …… 24
1.1.3 工学的な触媒反応場の創出 …… 2	文 献 …… 25
1.1.4 反応場の工学への進化 …… 4	1.5 ゼオライト膜による反応制御 増田 隆夫
1.1.5 新しい反応工学へのアプ ローチ …… 6	1.5.1 はじめに …… 26
文 献 …… 6	1.5.2 ゼオライト膜を組み込んだ 構造体触媒・反応器の分 類 …… 27
1.2 触媒反応工学の新体系 増田 隆夫	1.5.3 Non-permelective membrane reactor (NMR) …… 29
1.2.1 はじめに …… 7	1.5.4 Packed bed membrane reactor (PBMR) …… 29
1.2.2 ナノレベルからマクロレベル の連続化 …… 8	1.5.5 Catalytic non-permelective membrane reactor (CNMR) …… 32
1.3 構造体触媒 五十嵐 哲, 堀原 長寿	1.5.6 Catalytic membrane reactor (CMR) …… 33
1.3.1 はじめに …… 13	1.5.7 Reactant-selective packed bed reactor (RSPBR) …… 34
1.3.2 構造体触媒の定義と種類 …… 14	文 献 …… 35
1.3.3 構造体触媒を用いた触媒 反応システムの展開 …… 17	1.6 グリーン化学プロセスのための 触媒工学 薩摩 篤
1.3.4 おわりに …… 19	
文 献 …… 19	
1.4 ナノ反応場の構築と活性制御 西山 寛, 岸田 昌彦	
1.4.1 はじめに …… 20	
1.4.2 シリカ被覆金属ナノ粒子の 構造制御 …… 20	
1.4.3 ナノ反応場周りの物質移動 …… 21	

触媒反応工学の体系

教科書p.1

1.1 触媒分子反応工学(服部、田川)

教科書p.7

1.2 触媒反応工学の新体系(増田)

教科書p.13 以降

構造体触媒、ナノ反応場、ゼオライト膜、
グリーン化学プロセス、VOC触媒酸化、
活性劣化抑制

持続可能社会に向けた新しい化学反応プロセス

高難度反応

触媒化学 + 反応工学

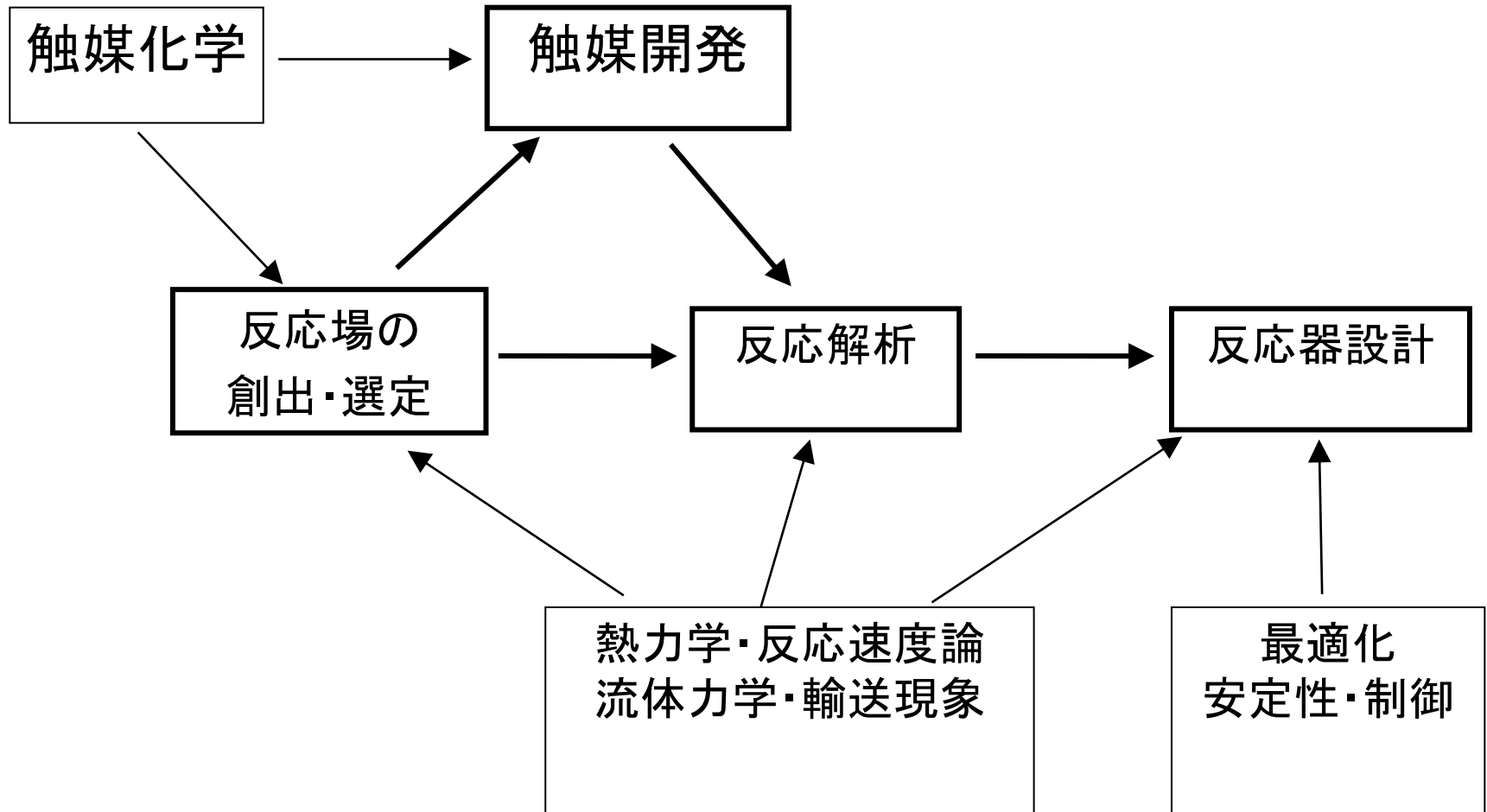
触媒 反応工学 ← グリーン化学プロセス
分子

反応工学: 反応場の制御

工学的な触媒反応場の創出 : 触媒化学
反応場の工学

構造体触媒、反応場による触媒機能制御、
グリーンプロセスのための触媒反応場設計

反応場の創出を鍵とする新たな反応工学のイメージ



触媒反応工学の体系

教科書p.1

1.1 触媒分子反応工学

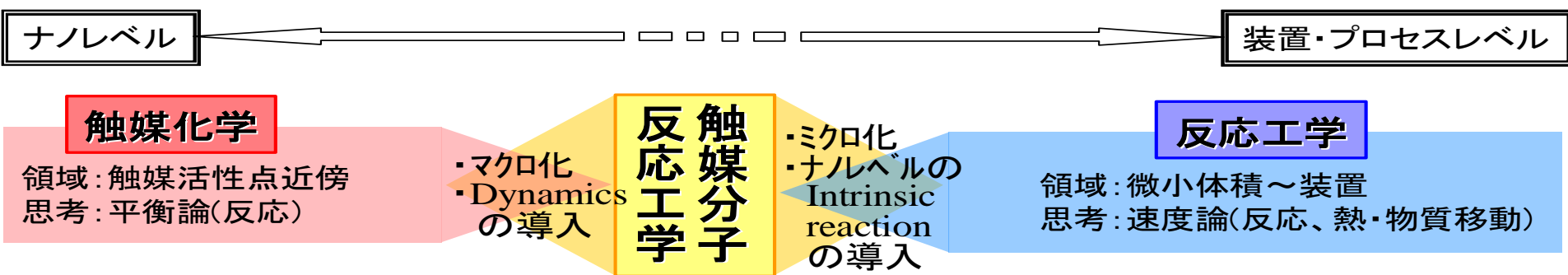
教科書p.7

1.2 触媒反応工学の新体系

教科書p.13 以降

構造体触媒、ナノ反応場、ゼオライト膜、
グリーン化学プロセス、VOC触媒酸化、
活性劣化抑制

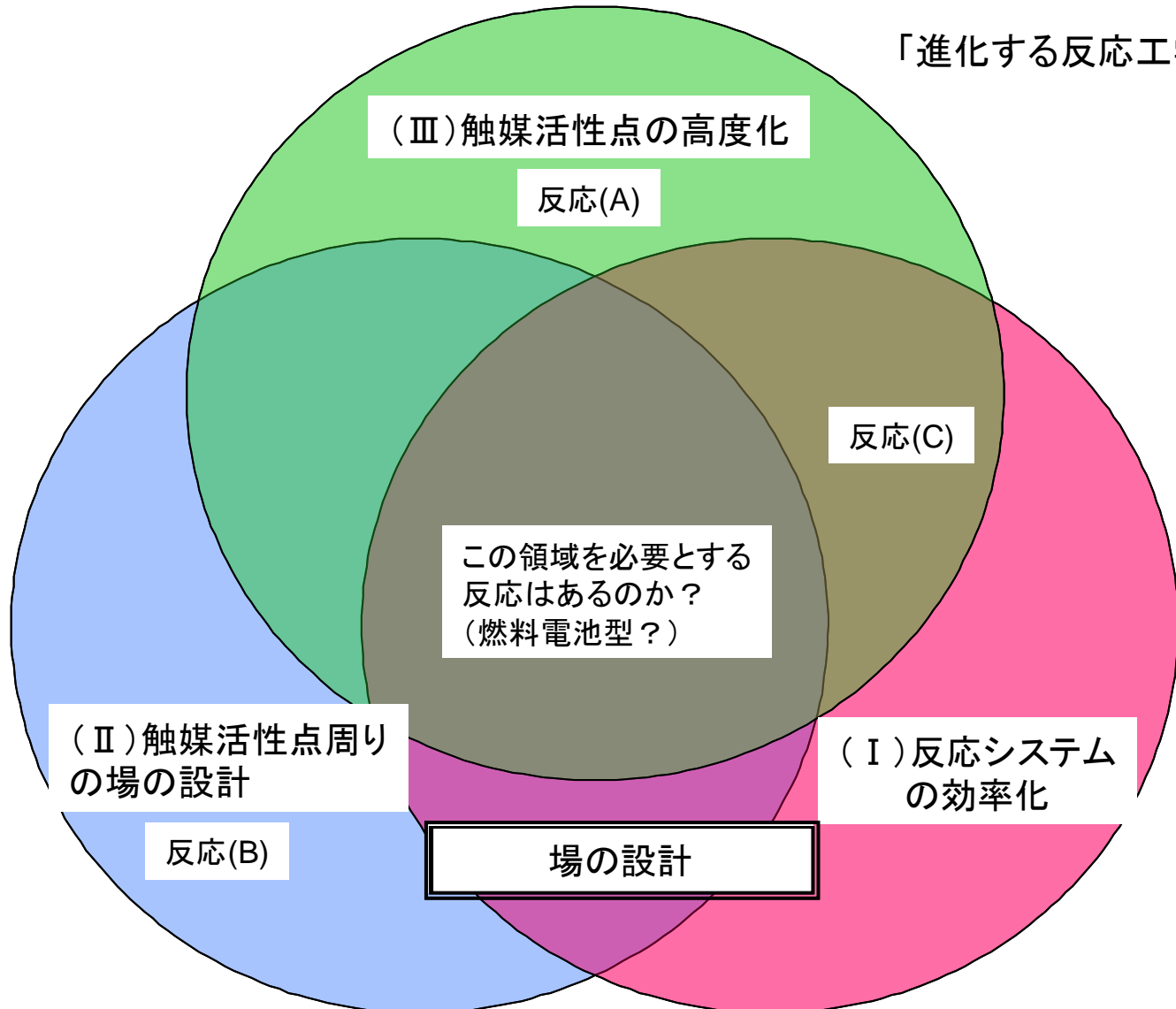
ナノからマクロレベルの連続化に対する触媒化学と反応工学の寄与



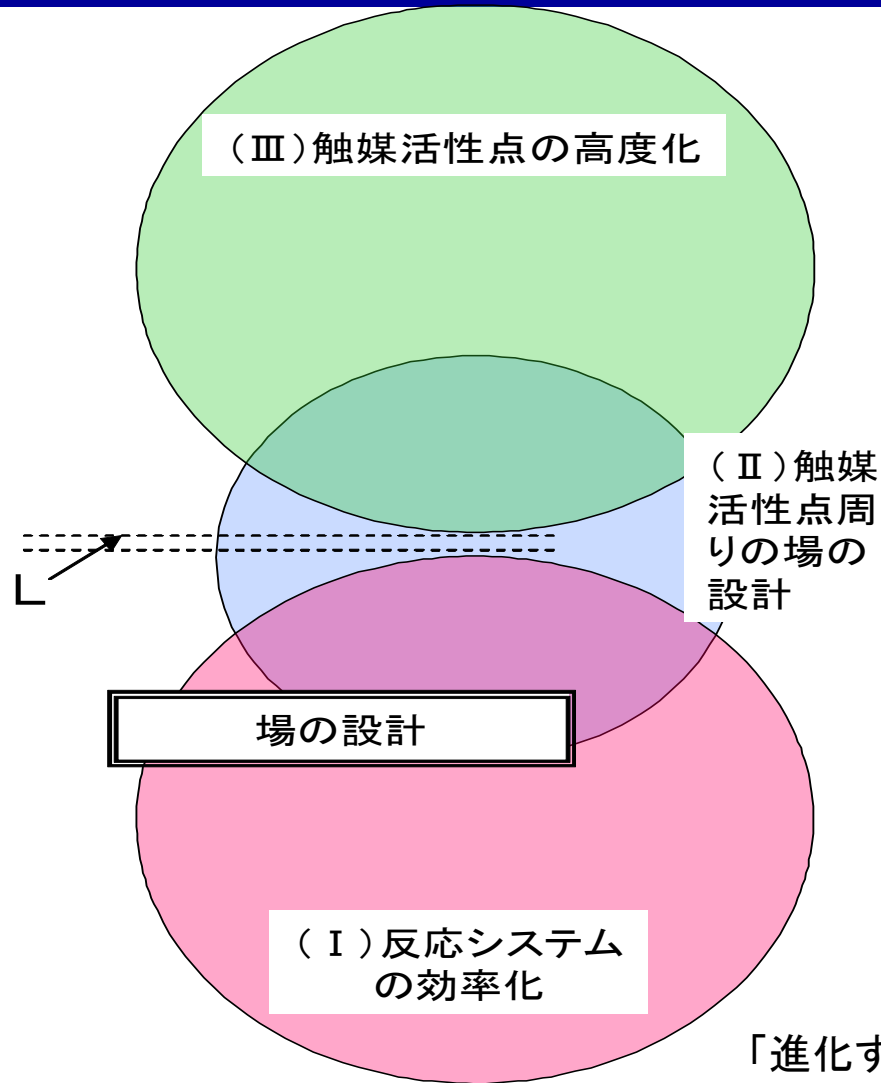
「進化する反応工学」p.8

反応器のPerformanceの向上

「進化する反応工学」p.9



反応器の効率化



構造体触媒

教科書p.13

1.3 構造体触媒(五十嵐、福原)

教科書p.20

1.4 ナノ反応場の構築と活性制御

(西山、岸田)

教科書p.26

1.5 ゼオライト膜による反応制御(増田)

1.3 構造体触媒

テキストp.13

1.3.1 はじめに

1.3.2 構造体触媒の定義と種類

モノリス、ガーゼ型、発泡状

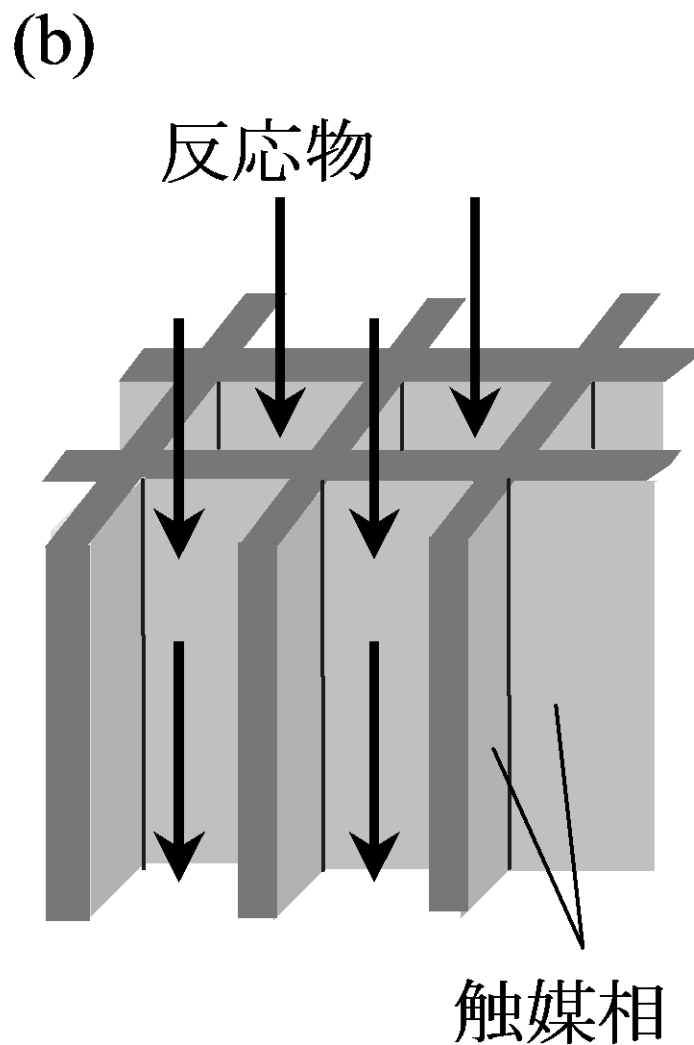
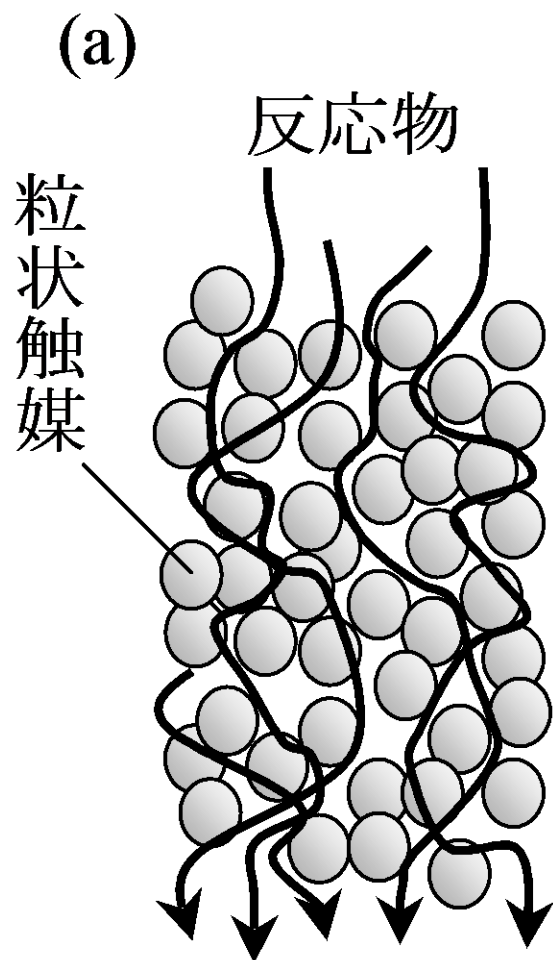
1.3.3 構造体触媒を用いた

触媒反応システムの展開

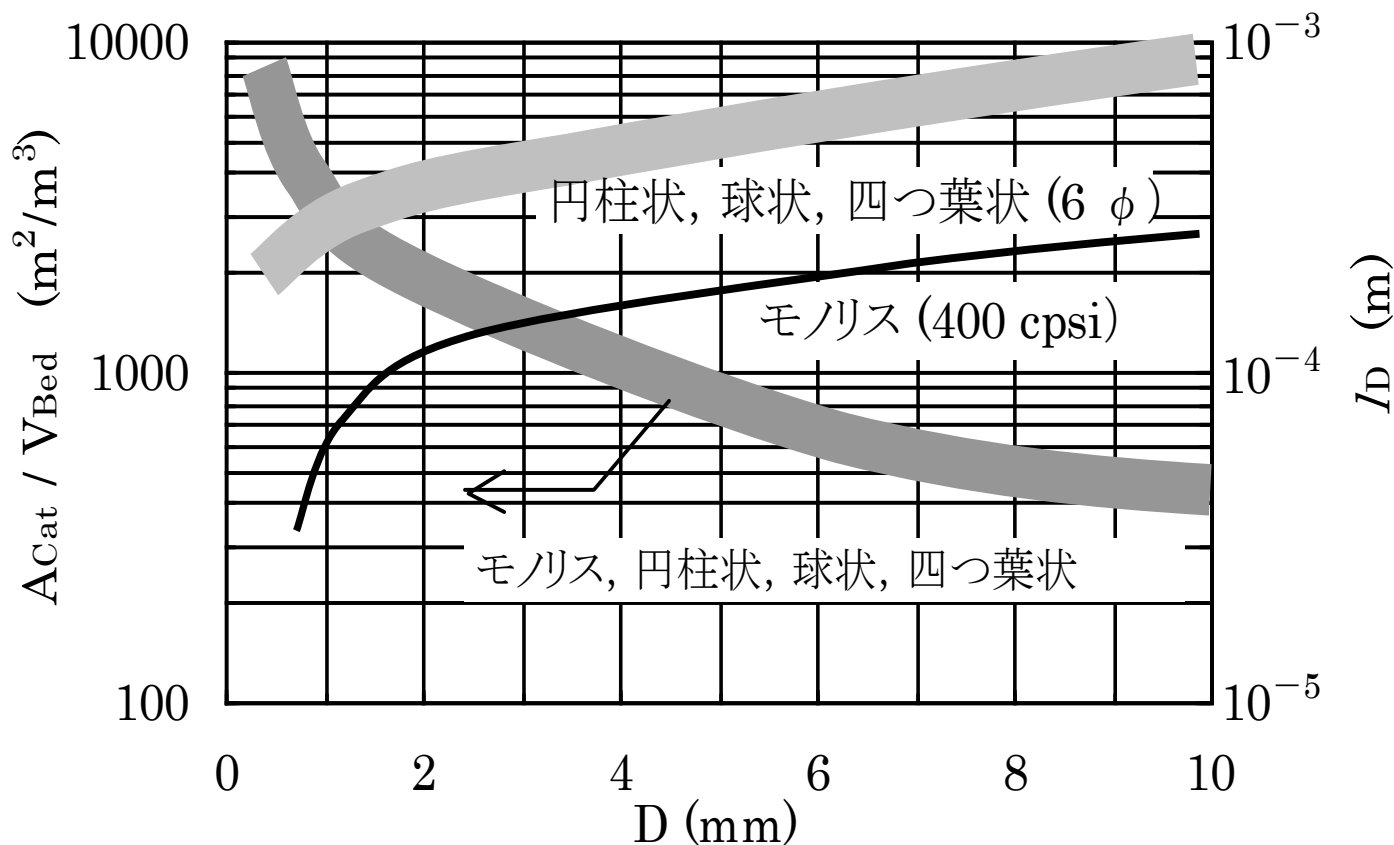
気液固三相反応器、

高伝熱性触媒反応器

(a) 充填層触媒と(b)モノリス型触媒



種々の形状の触媒のDと A_{Cat} / V_{Bed} および l_D の関係



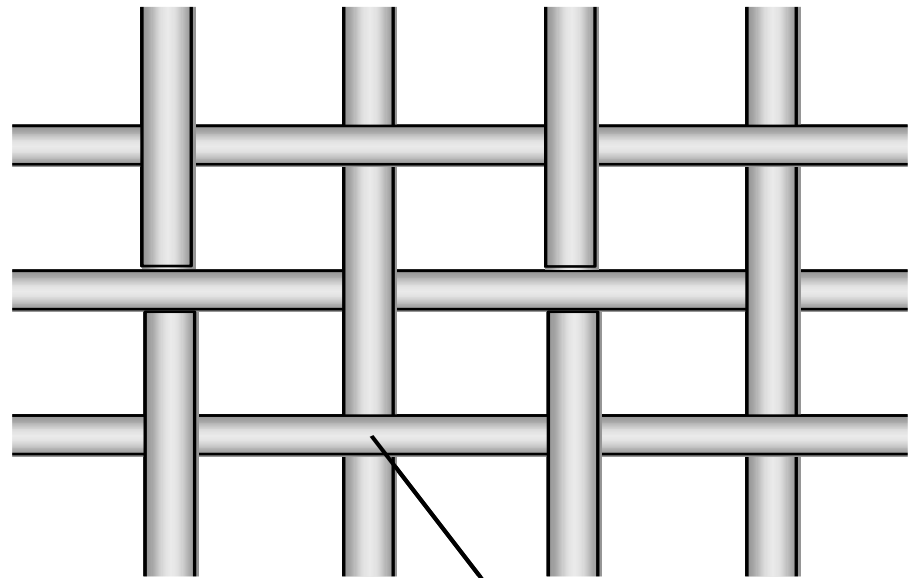
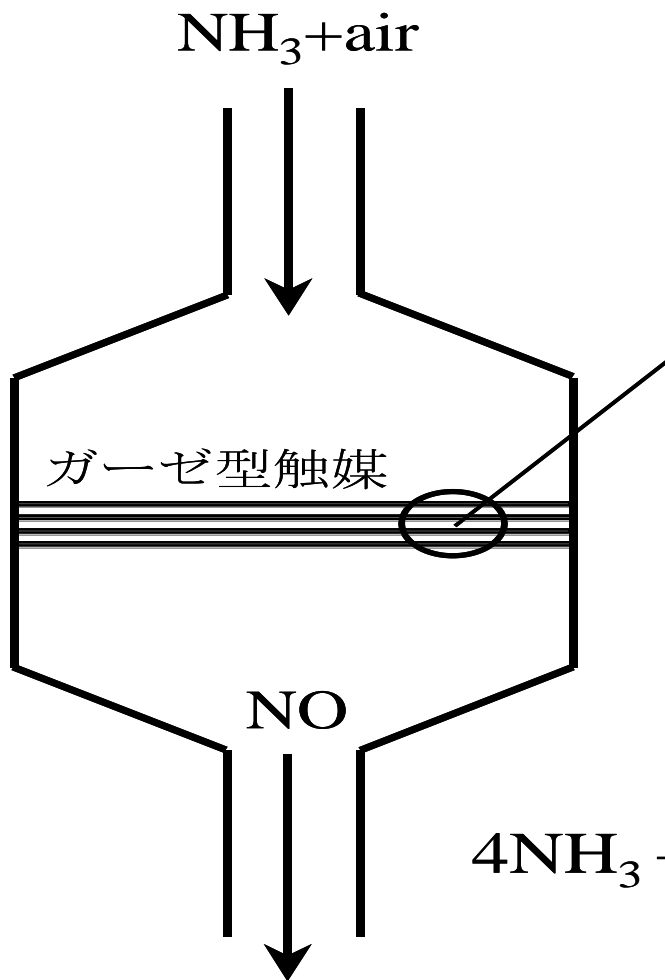
D : 相当直径

A_{Cat} / V_{Bed} : 反応器体積あたりの触媒の幾何表面積

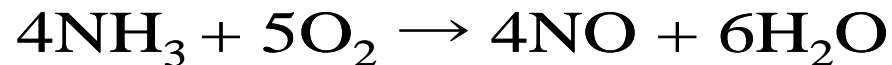
l_D : 拡散長

ガーゼ型触媒によるアンモニア酸化反応器

白金ガーゼ型触媒(上面図)



白金ワイヤー



発泡状触媒の形状

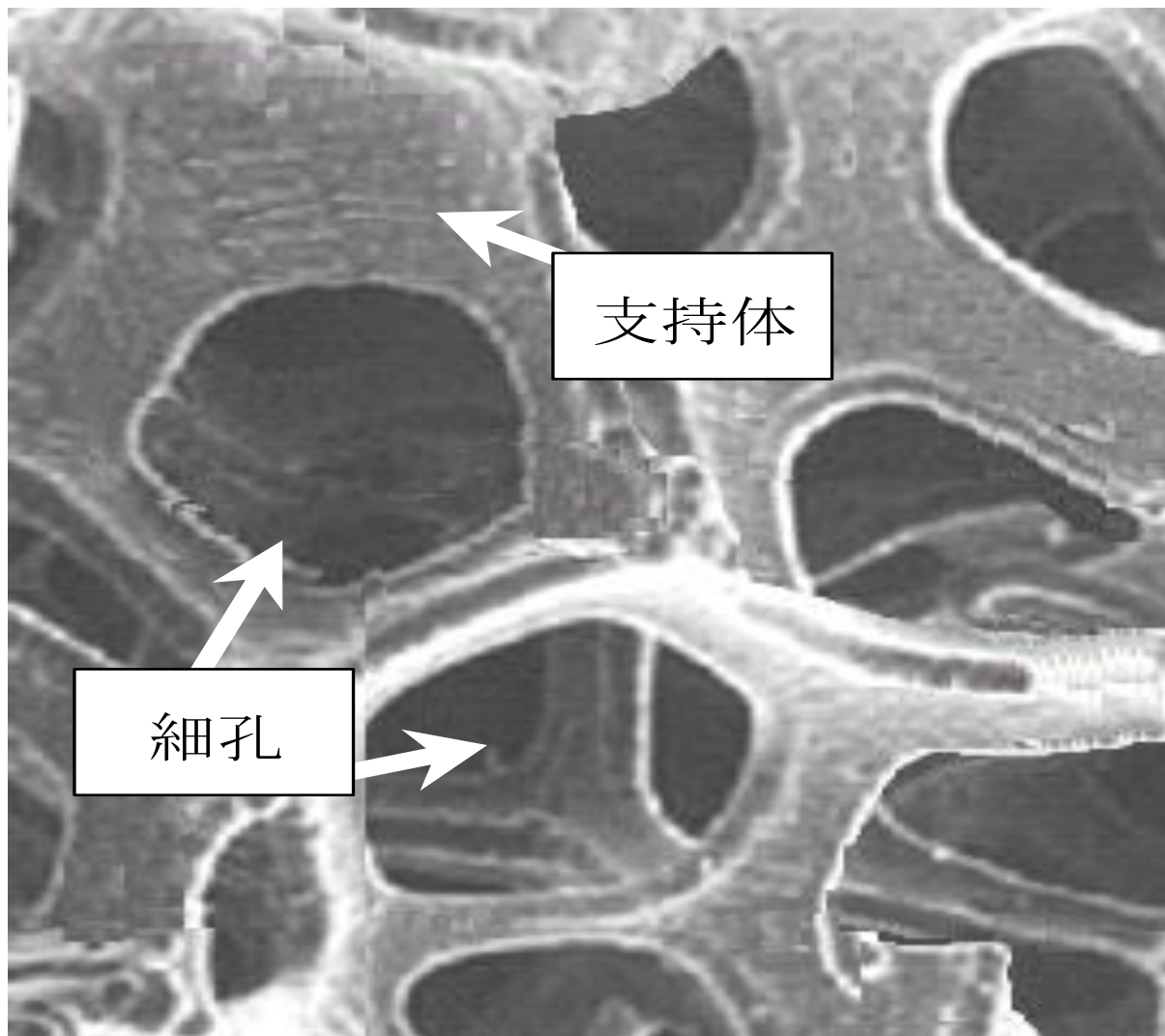
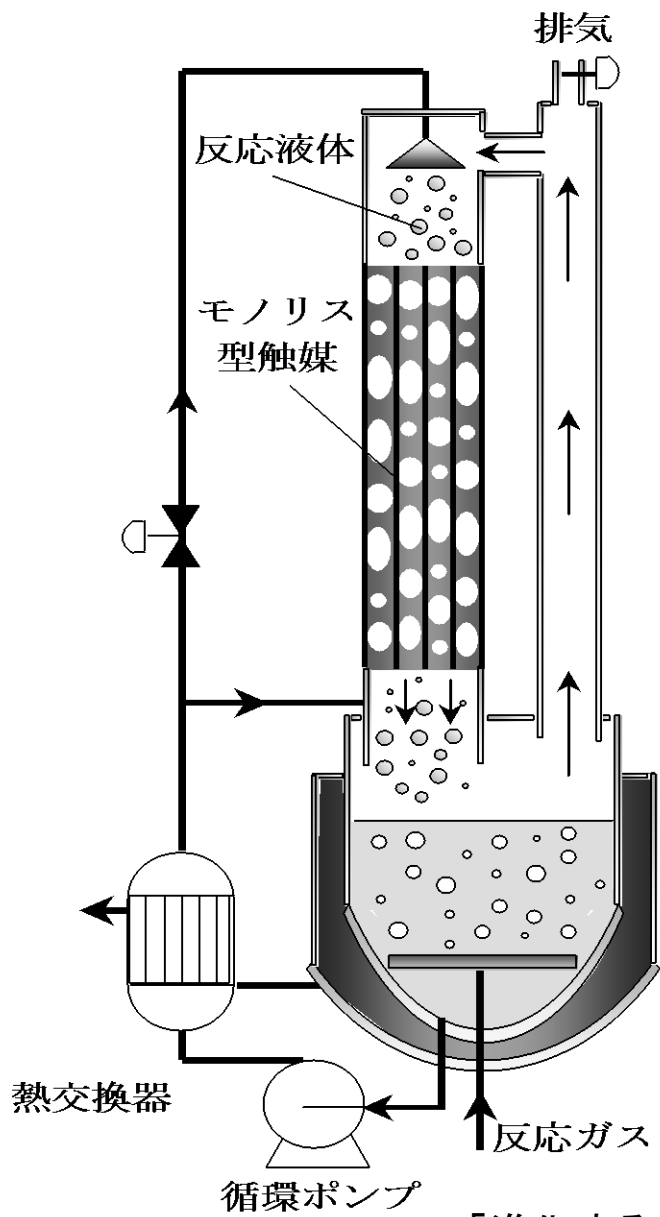


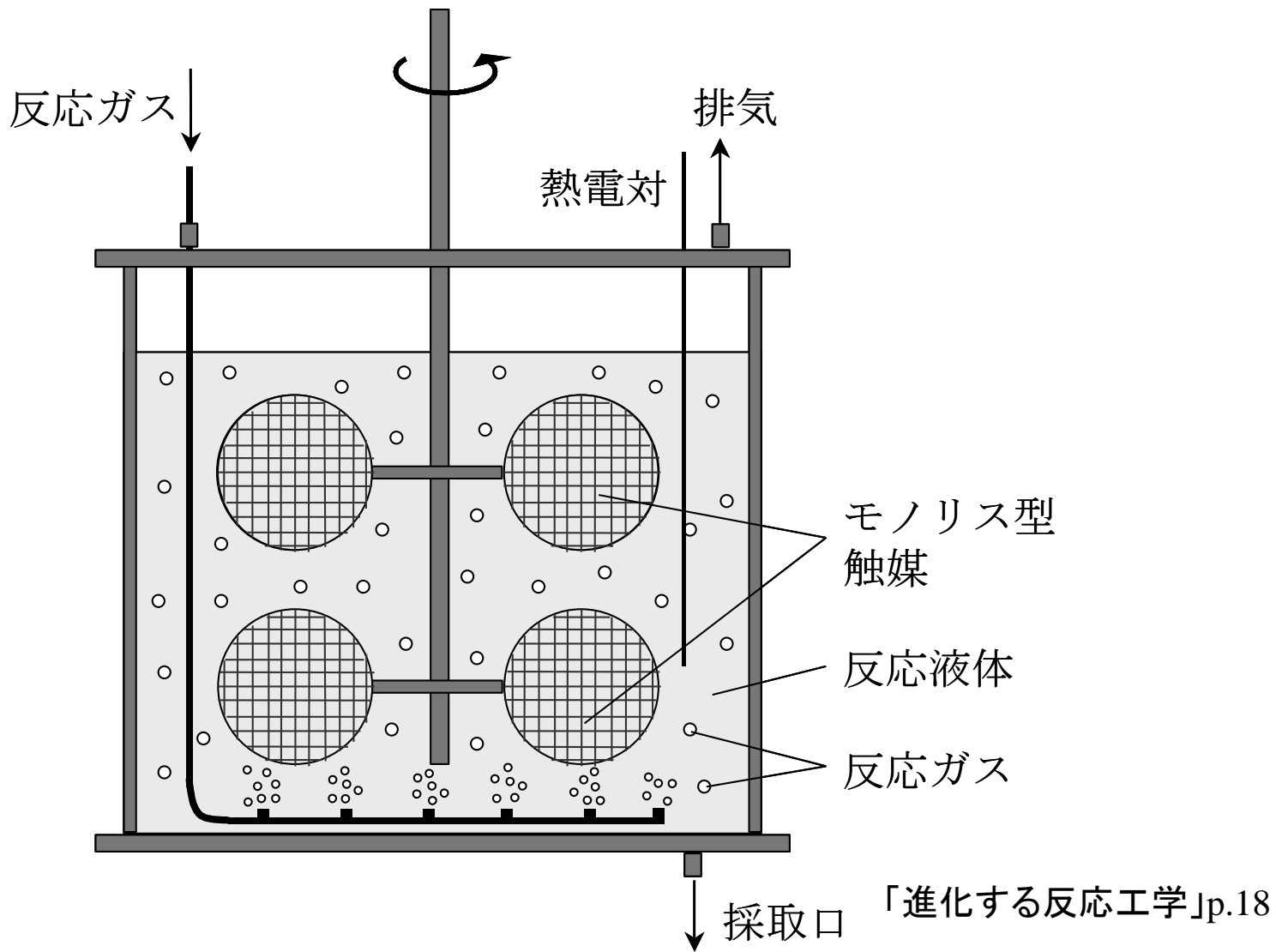
表 1.3.1 四角状モノリスチャンネル内の
断面方向の拡散時間 (τ_D)

成分	拡散係数 D (m^2/s)	$\tau_D = \frac{(L-t)^2}{2D}$		
		セル内径 (= $L-t$)		
		5 mm	1 mm	0.5 mm
気体	$\sim 10^{-5}$	1.25s	50ms	12.5ms
液体	$\sim 10^{-9}$	12500s	500s	125s

気液固反応用の ループ型モノリス ス反応器



攪拌型モノリス反応器



1.4 ナノ反応場の構築 と活性制御

p.20

1.4.1 はじめに

1.4.2 シリカ被覆金属ナノ粒子の構造制御

1.4.3 ナノ反応場周りの物質移動

1.4.4 不飽和アルデヒドからの

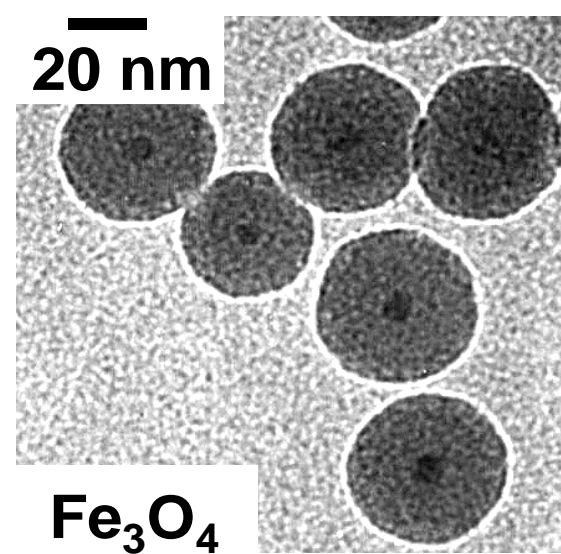
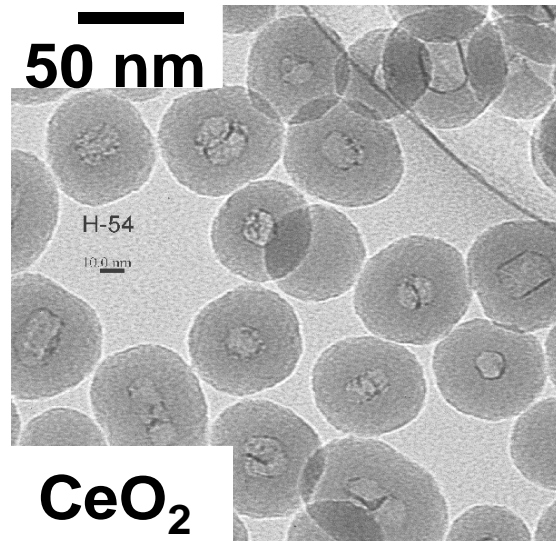
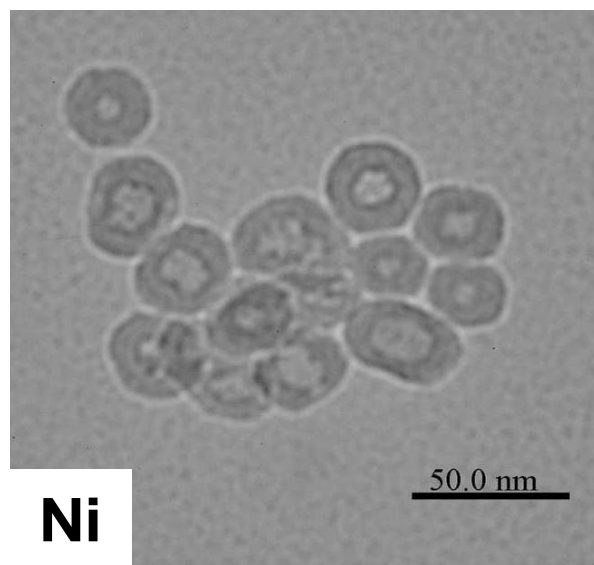
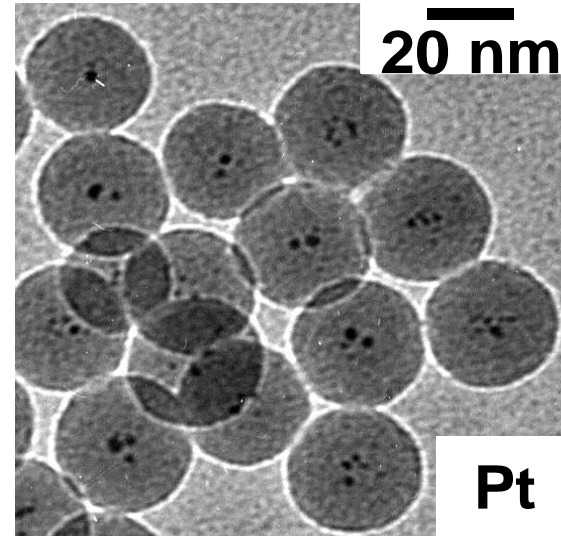
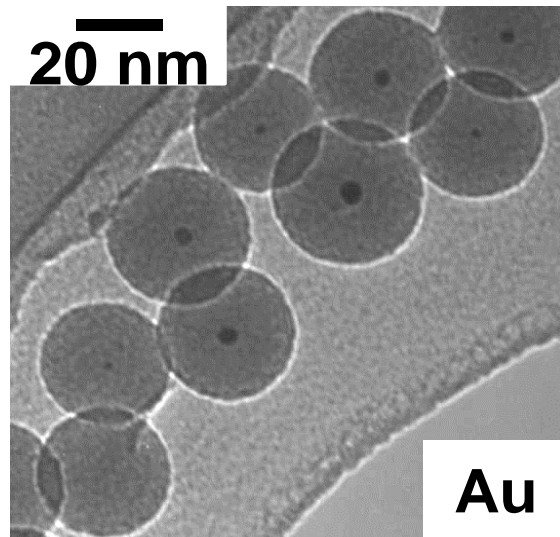
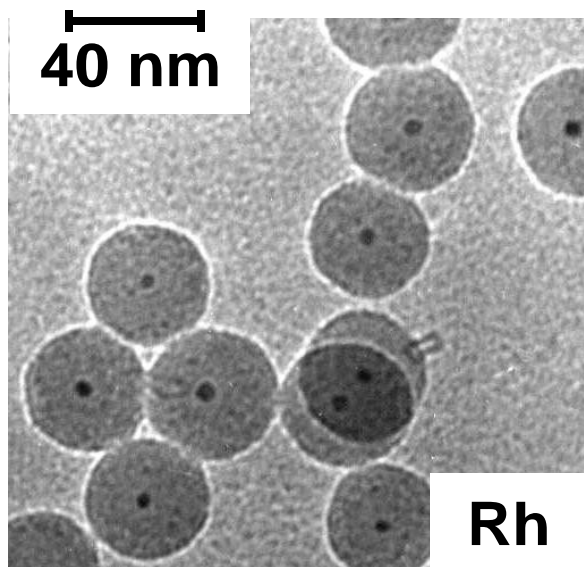
不飽和アルコール合成

1.4.5 活性制御のための

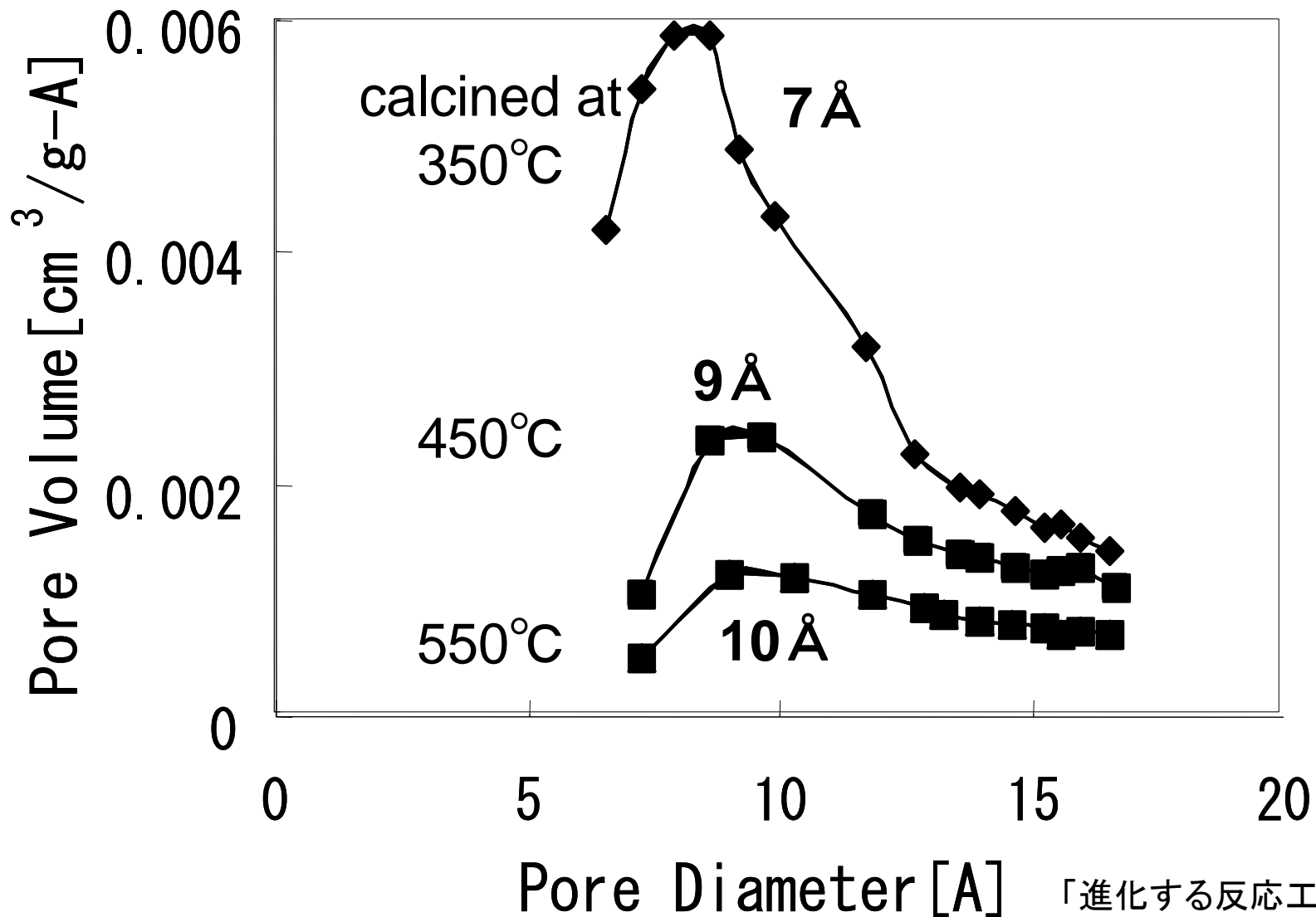
機能分離型ハイブリッド触媒

1.4.6 ナノ反応場の高度な活性制御

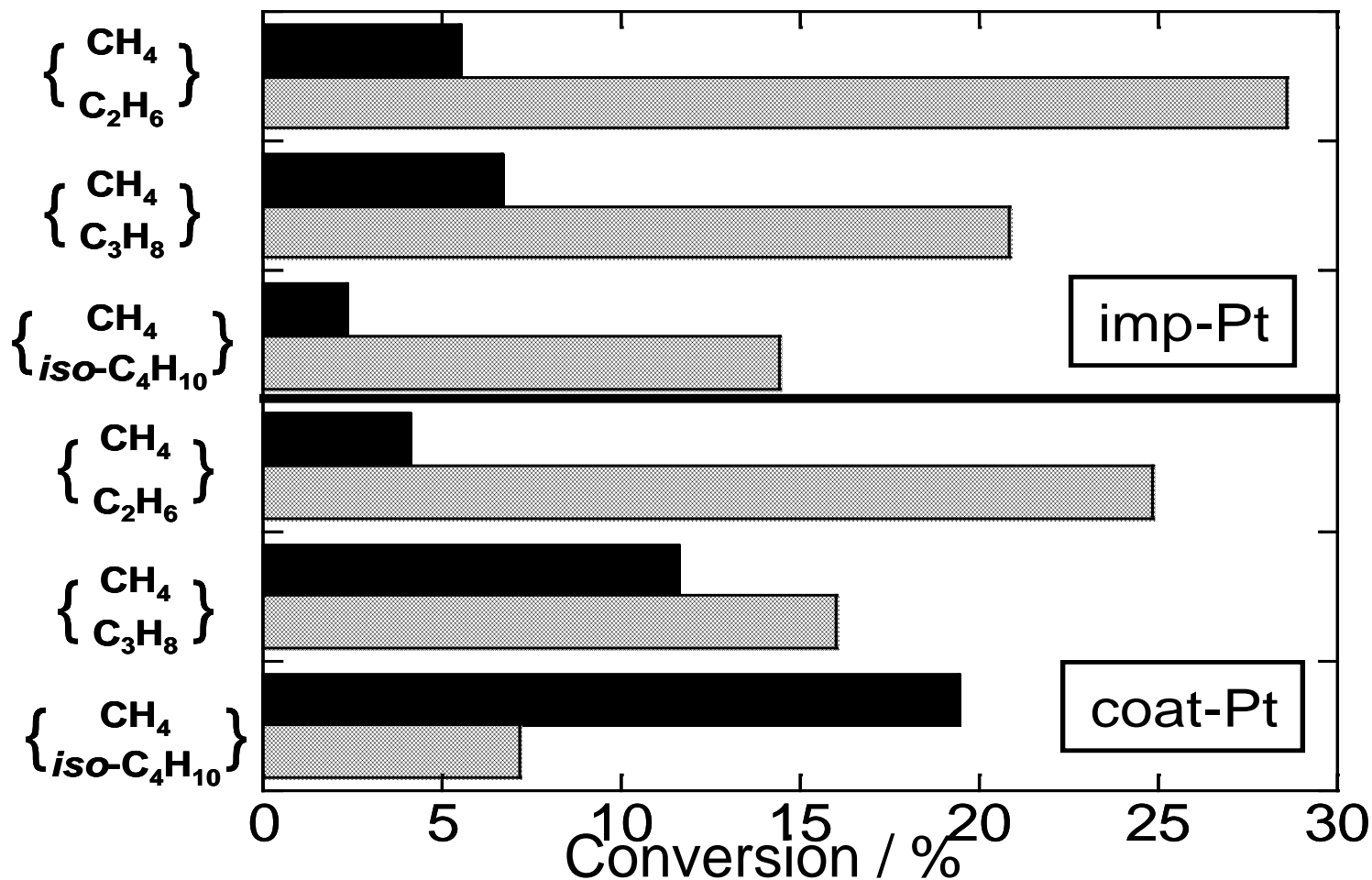
種々のシリカ被覆ナノ粒子のTEM写真



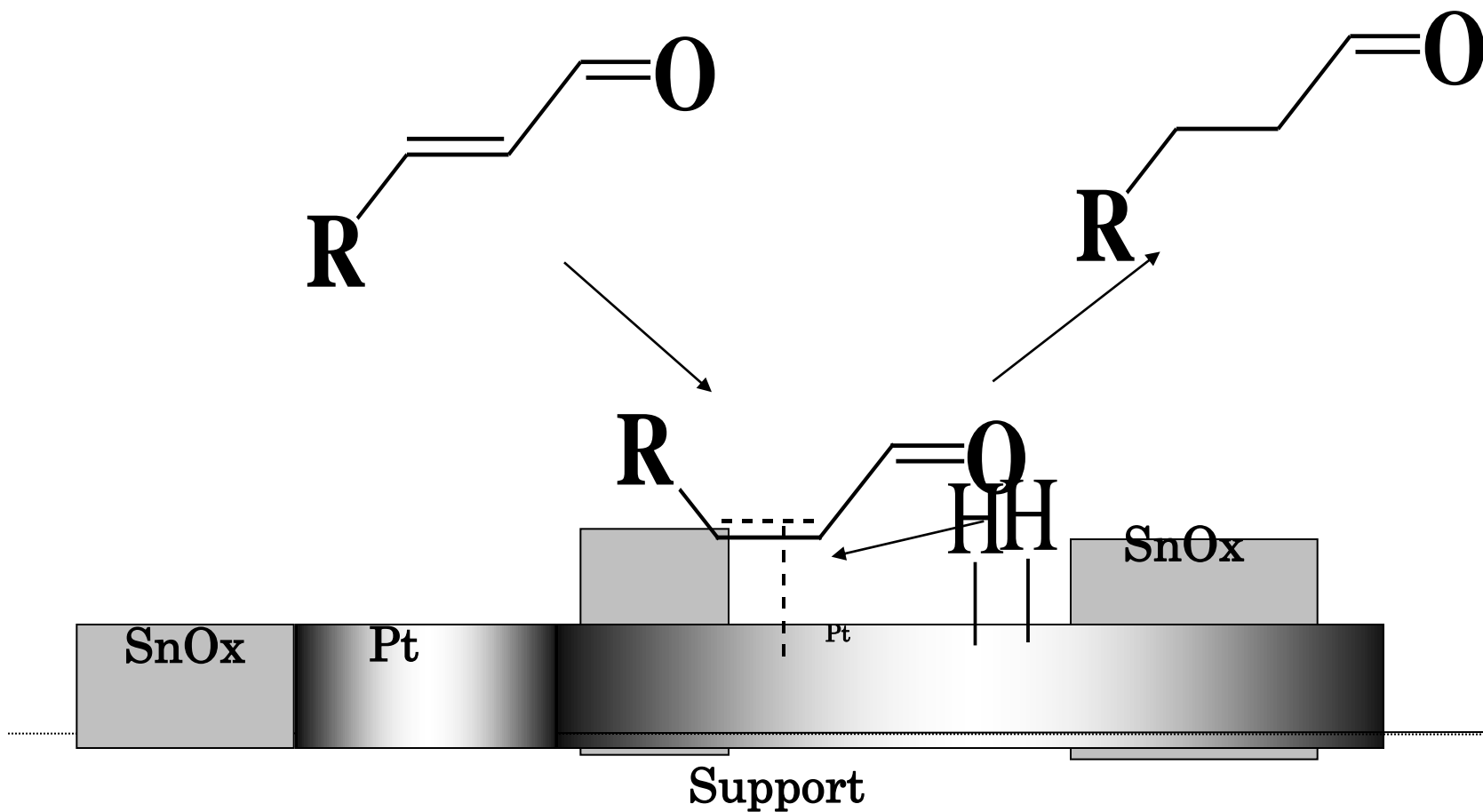
焼成温度を変えたシリカ被覆Ptナノ粒子の細孔径分布



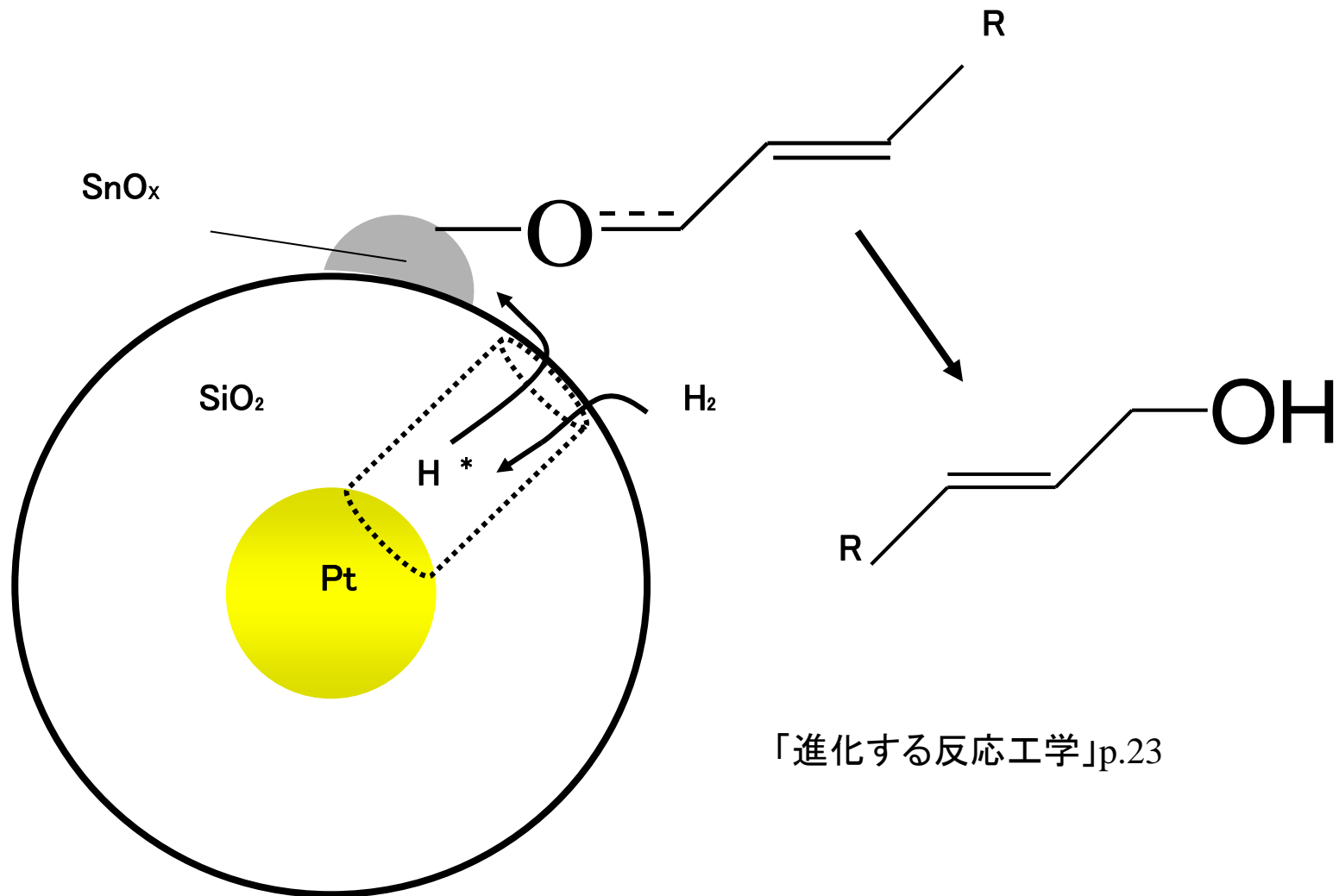
含浸法 (imp-Pt) およびシリカ被覆Pt (coat-Pt) 触媒上におけるメタンと他の炭化水素の競争酸化反応の転化率



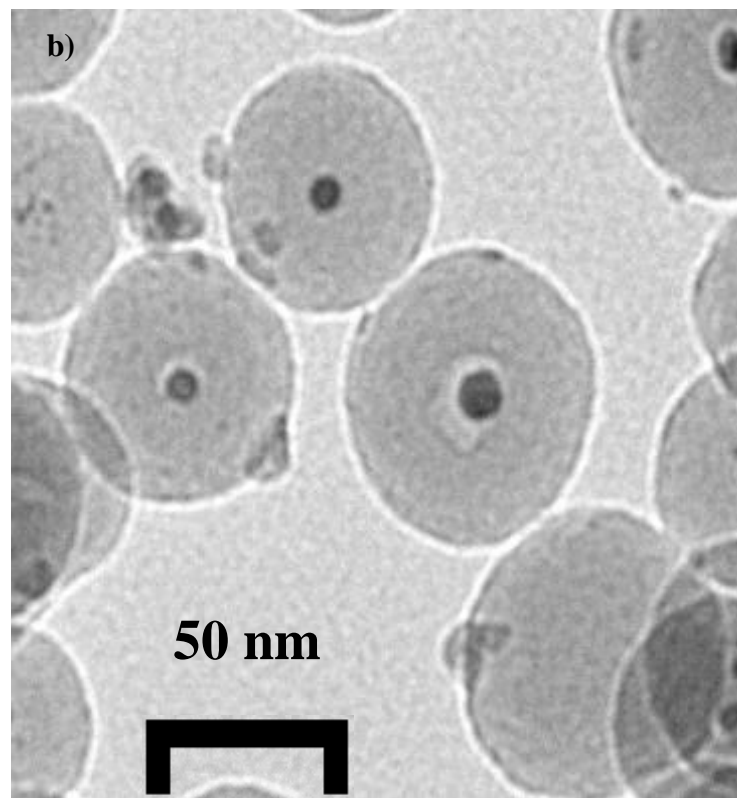
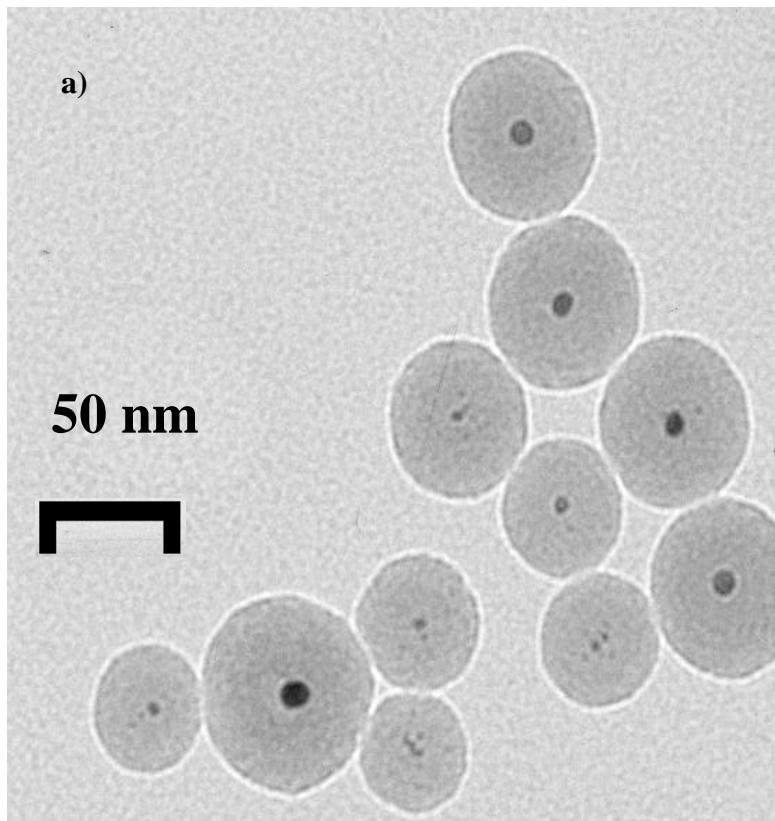
Pt-Sn二元系触媒上での好ましくない飽和化合物の生成経路



機能分離型ハイブリッド触媒のコンセプト



「進化する反応工学」p.23



Sn/SP上でのシナムアルデヒドの水素化反応

Catalyst	Calcination Temperature (K)	Conversion (%)	Selectivity of UOL (%)	Yield (%)		
				UOL	SAL	SOL
Pt/SiO ₂	823	41.7	26.8	11.2	30.5	0.0
Pt-Sn/SiO ₂	823	100.0	0.0	0.0	0.0	100.0
Sn/SiO ₂	823	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
SP	823	24.3	24.8	6.0	16.7	1.6
Sn/SP	823	1.5	100.0	1.5	0.0	0.0
Sn/SP	723	26.8	85.0	22.8	2.1	1.9
Sn/SP	623	36.2	79.3	28.8	5.5	1.9

Reactant: t-cinnamylaldehyde 0.2 ml, Solvent: t-amylalcohol 4.0 ml

Catalyst weight: 100 mg for SP and Sn/SP, 50 mg for the others

Reaction temperature: 423 K, Pressure of H₂: 2.0 MPa (gauge)

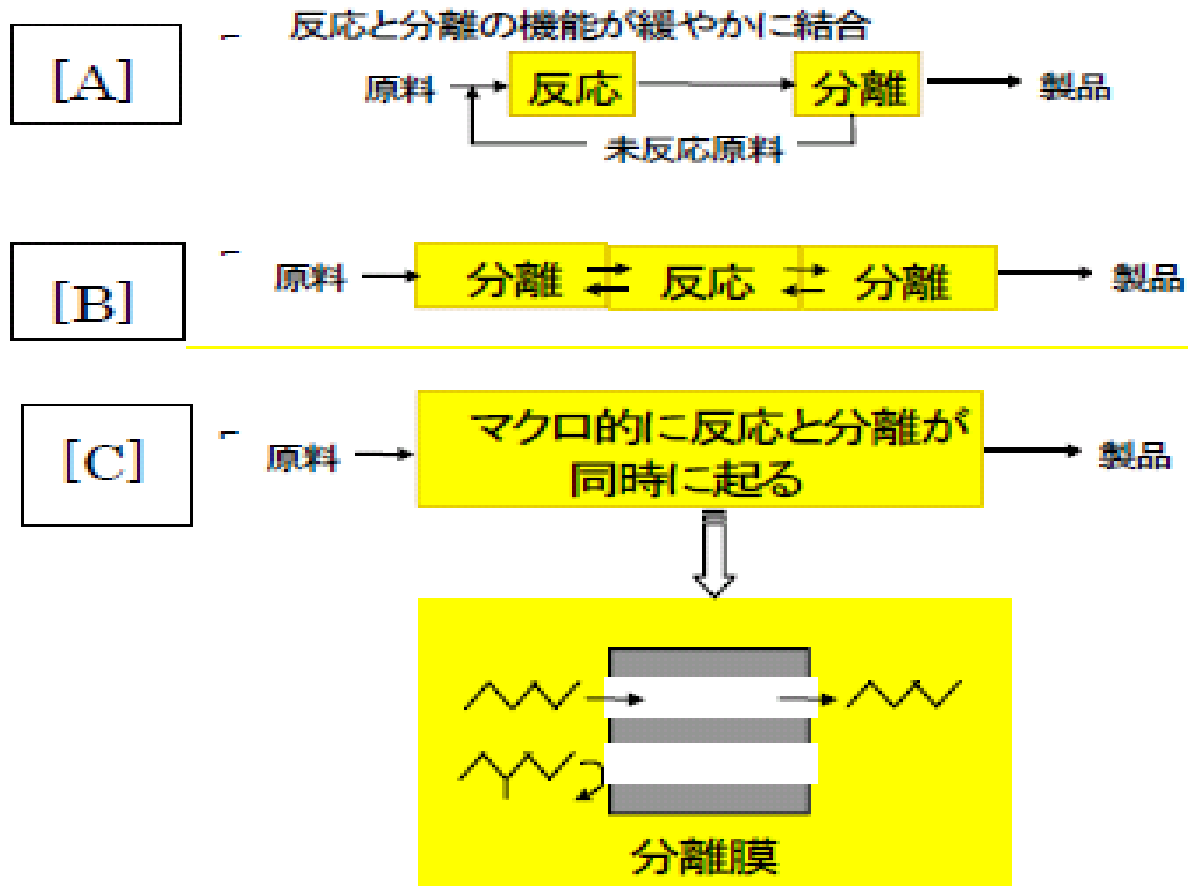
Reaction time: 70 h for SP and Sn/SP, 20 h for the others

ゼオライト膜による反応制御

教科書p.26

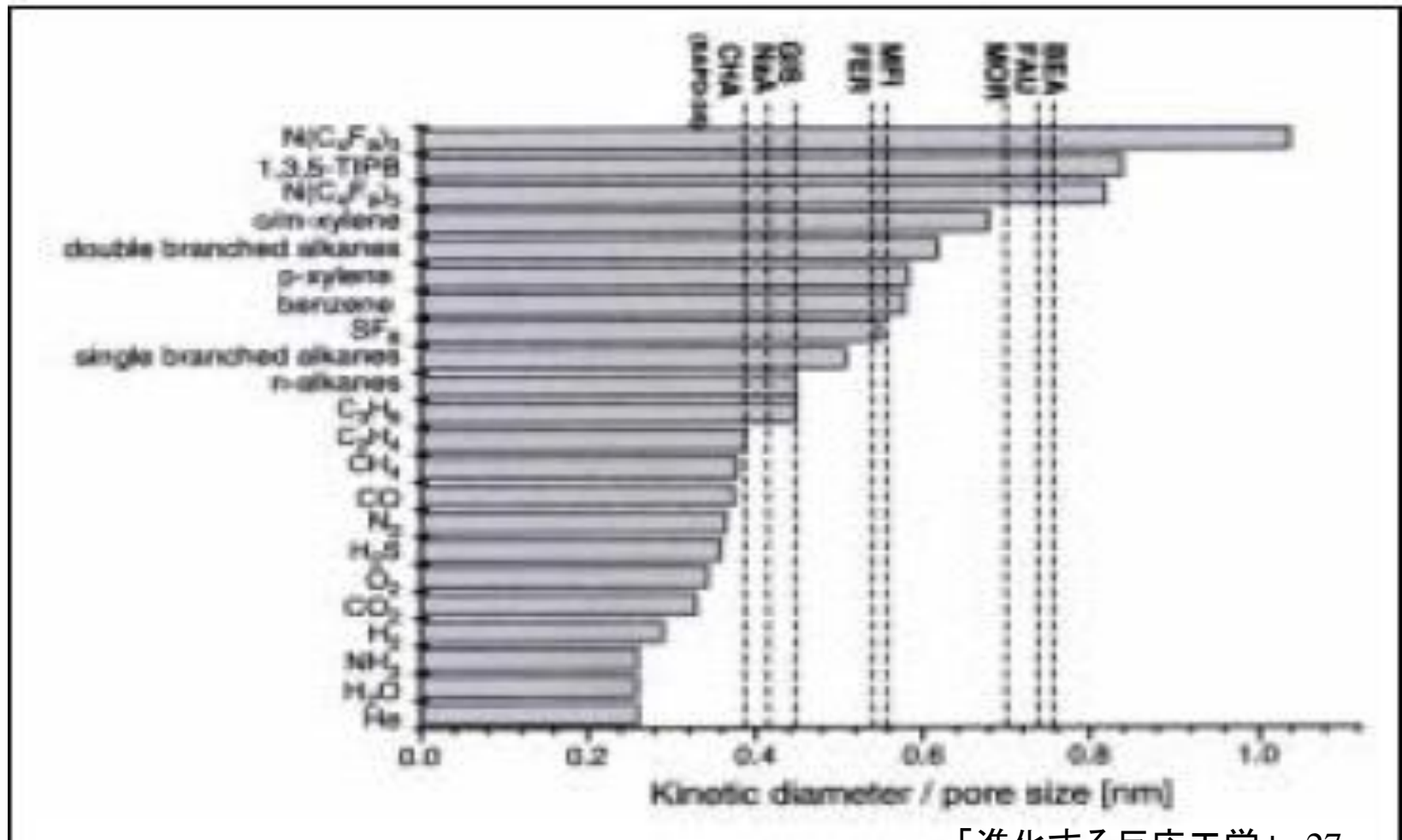
1.5 ゼオライト膜による反応制御 分類と各論

1. 5ゼオライト膜による反応制御



(理想的には装置としての分離操作が不要)

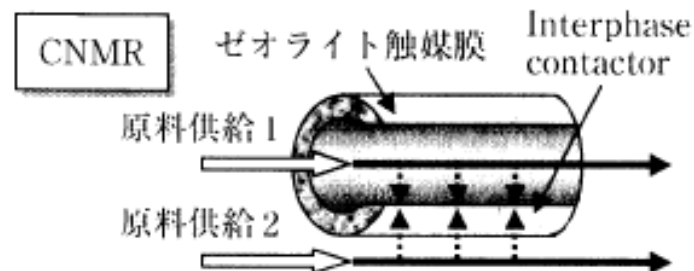
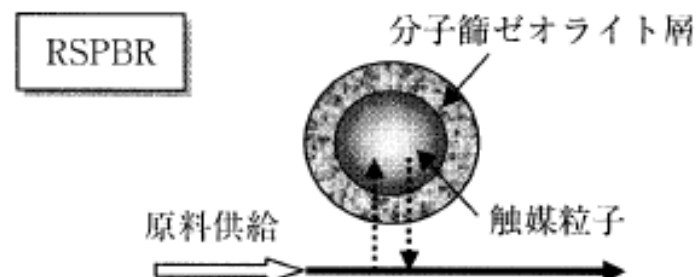
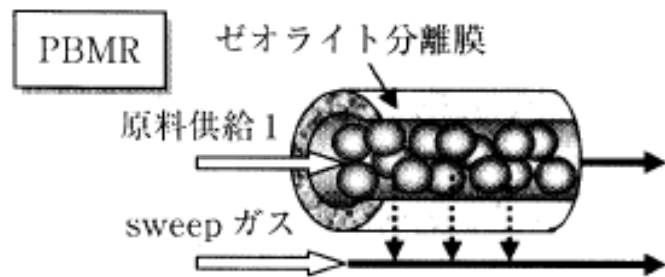
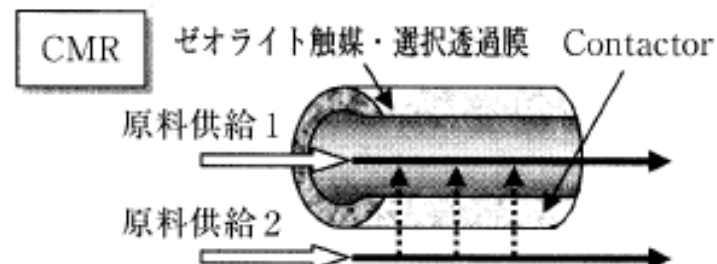
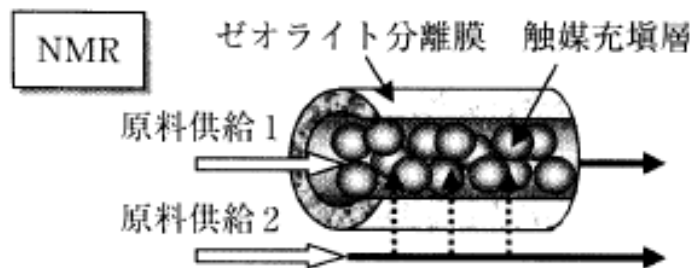
1. 5ゼオライト膜による反応制御



1.5ゼオライト膜による反応制御

28

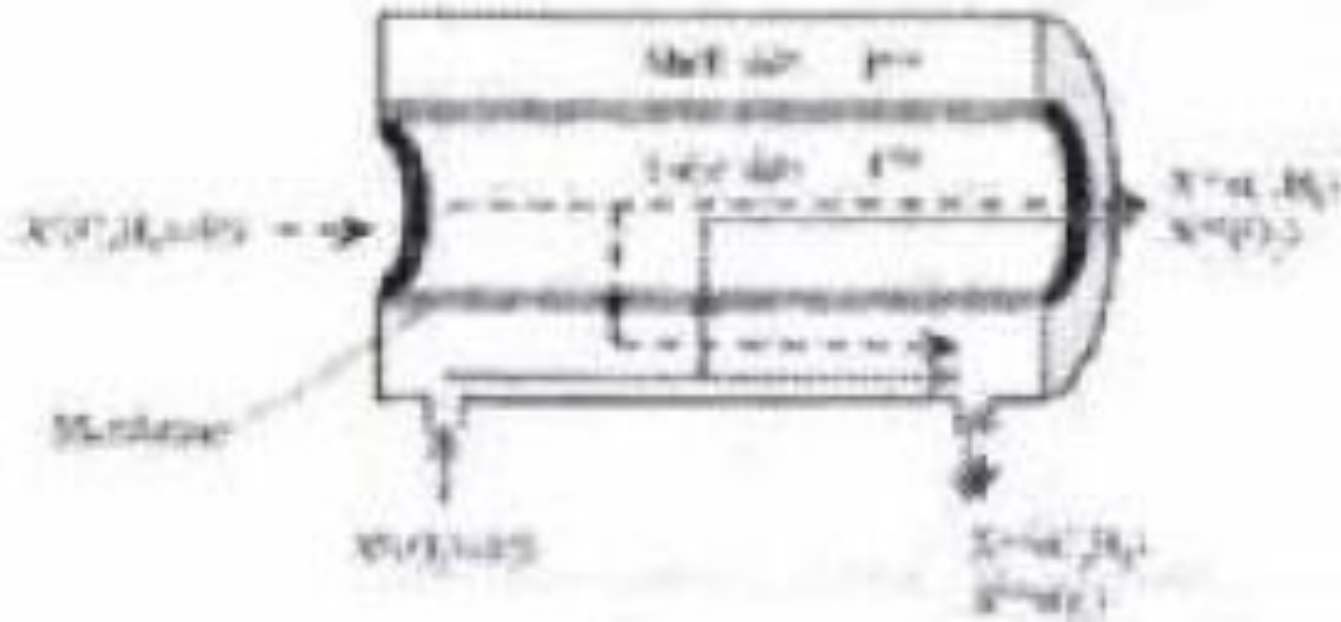
1. 触媒反応工学



「進化する反応工学」p.28

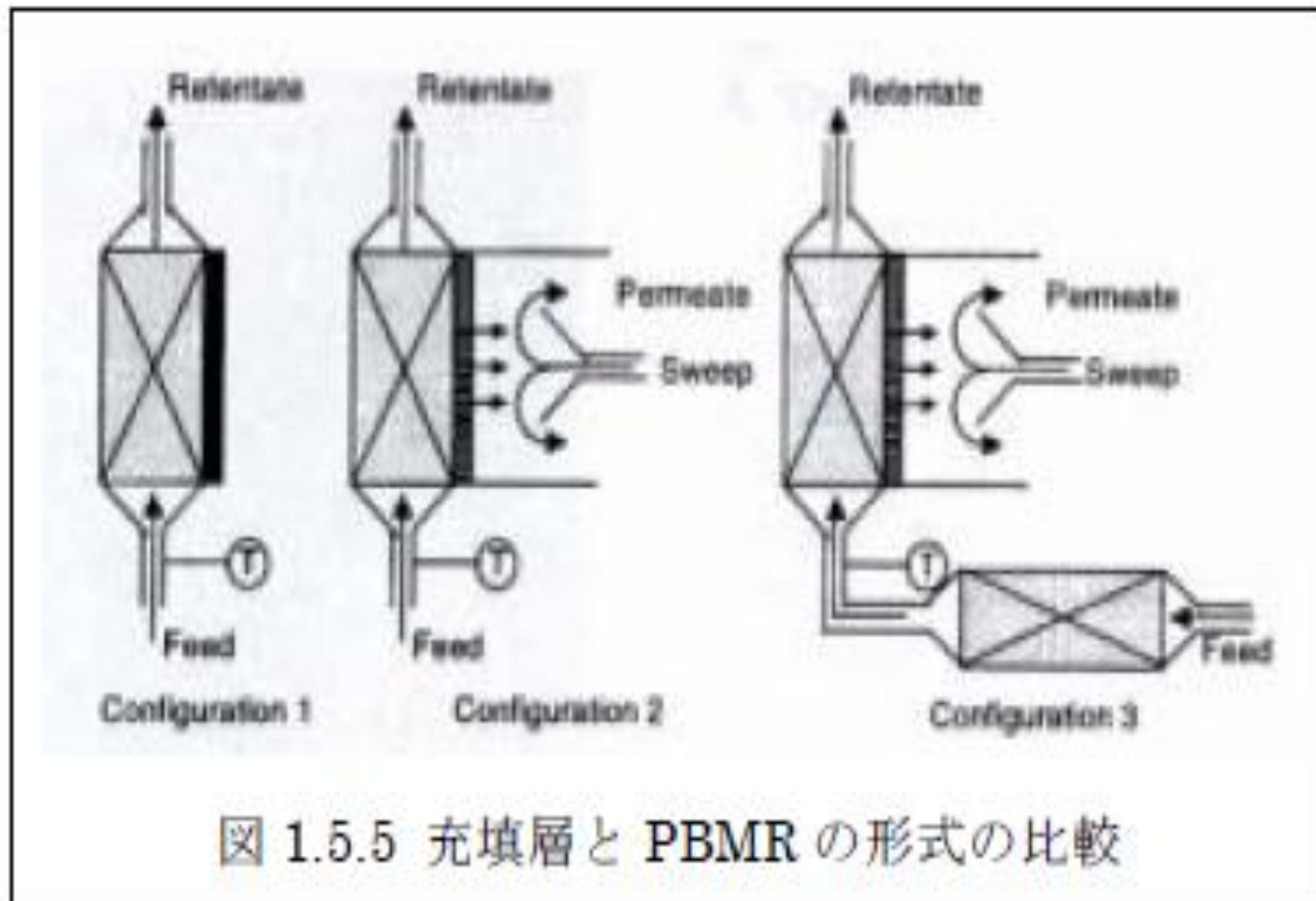
図 1.5.3 ゼオライト膜を利用した構造
体触媒・反応器の分類

1. 5ゼオライト膜による反応制御



「進化する反応工学」p.29

1. 5ゼオライト膜による反応制御



1. 5ゼオライト膜による反応制御

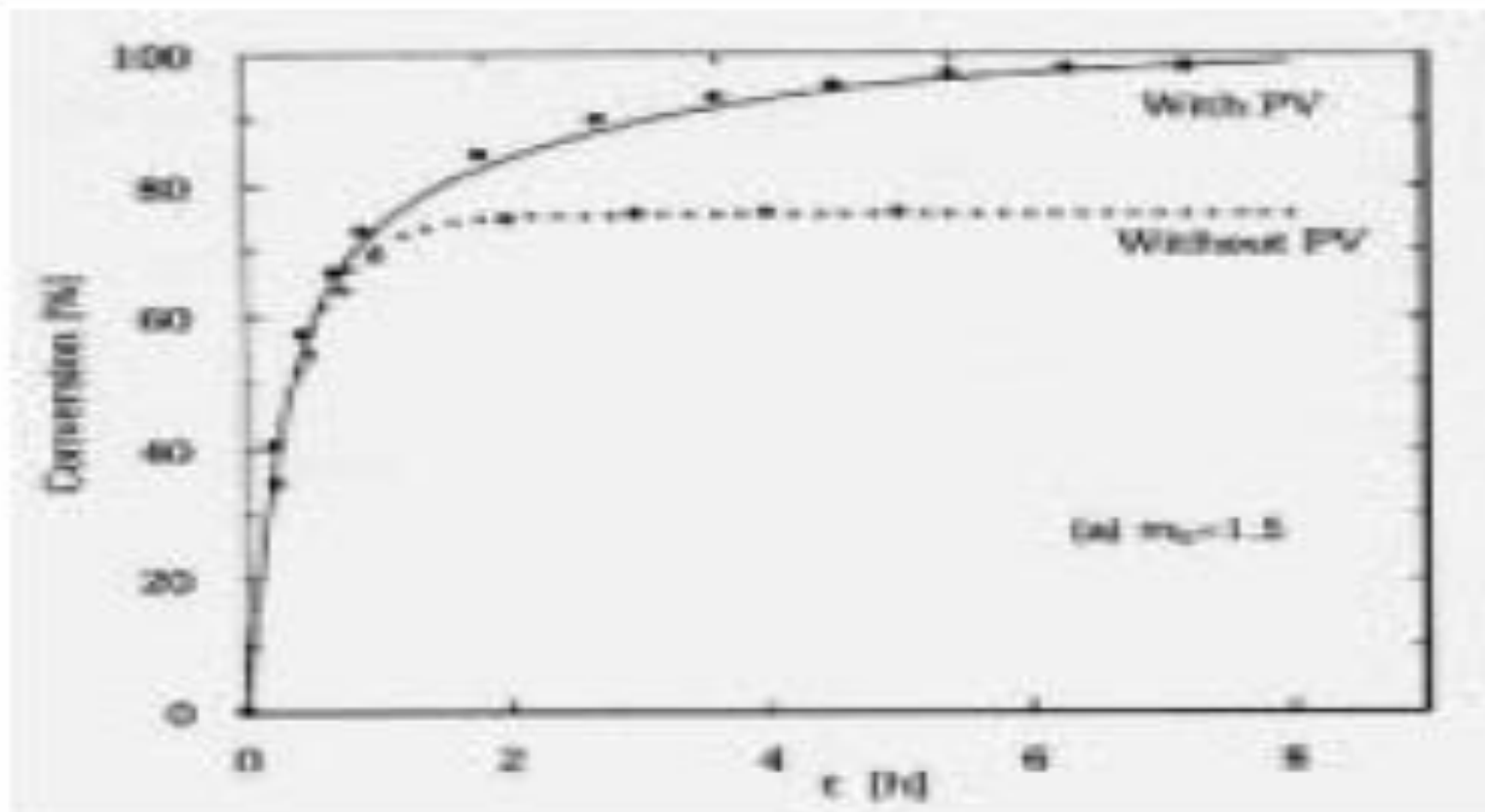


図 1.5.6 酢酸の反応率経時変化

($m_0 = \text{EtOH}/\text{AcH}$)

1. 5ゼオライト膜による反応制御

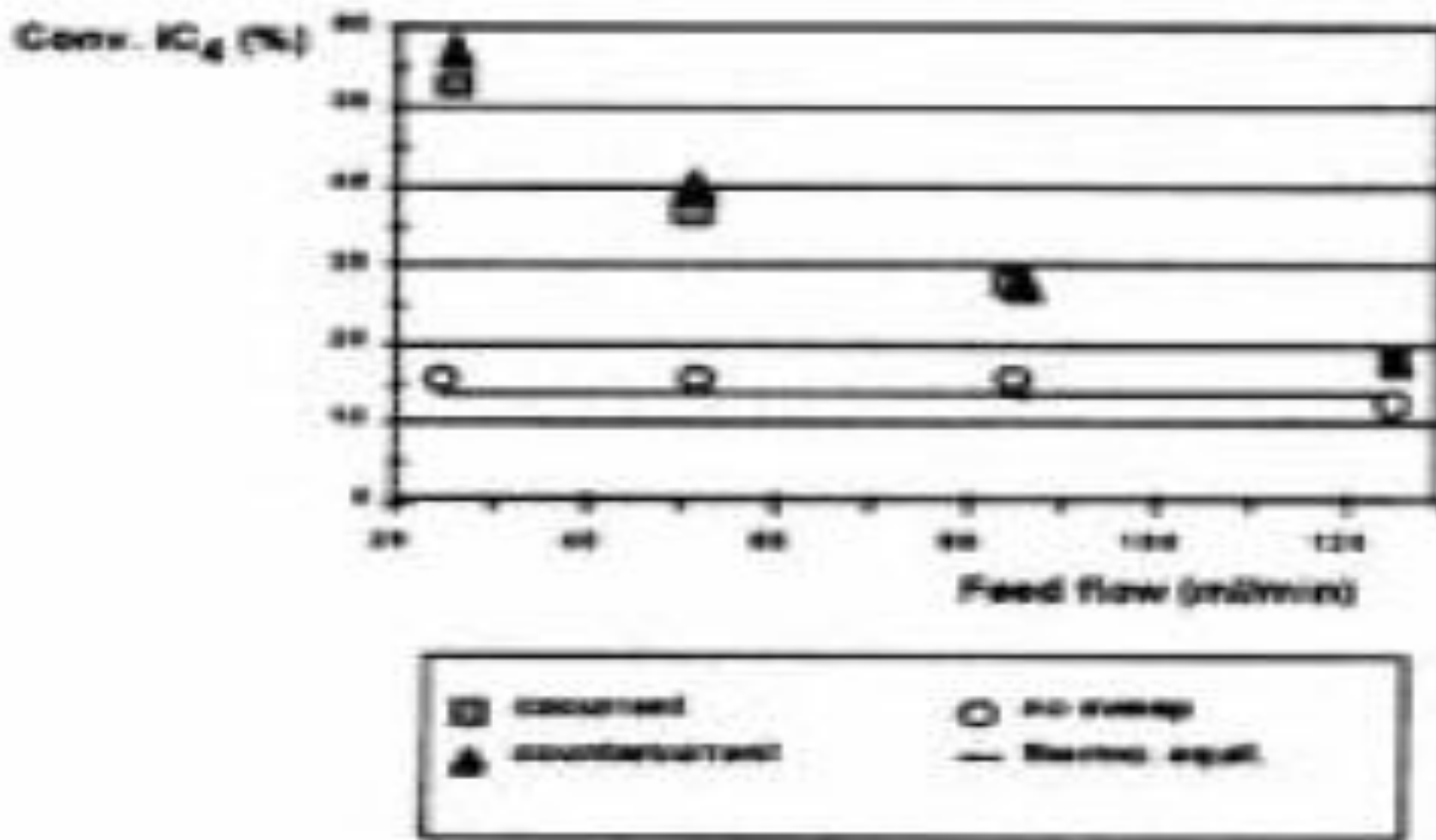
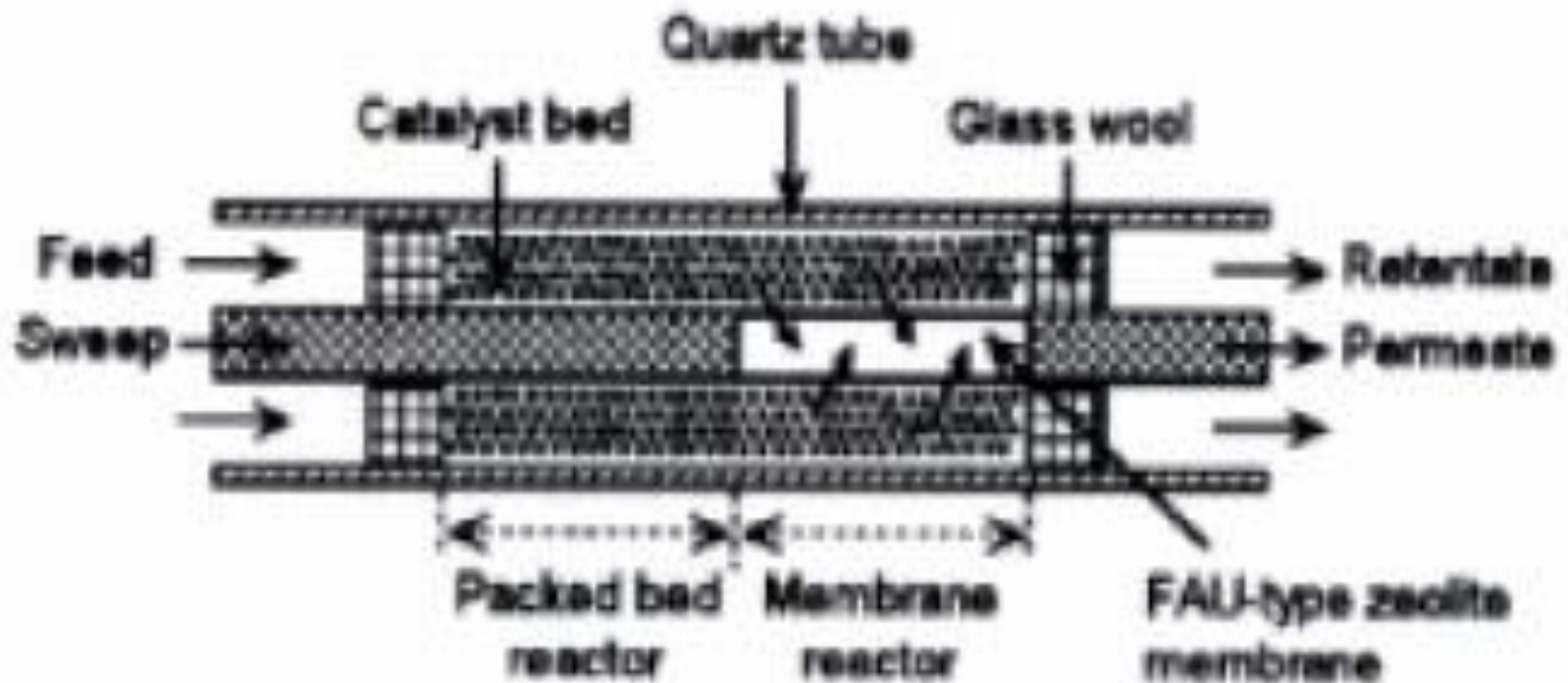


図 1.5.7 イソブタン反応率と原料供給

速度の関係

「進化する反応工学」p.31

1.5ゼオライト膜による反応制御



「進化する反応工学」p.31

図 1.5.8 シクロヘキサン脱水素用膜型反応器

1.5ゼオライト膜による反応制御

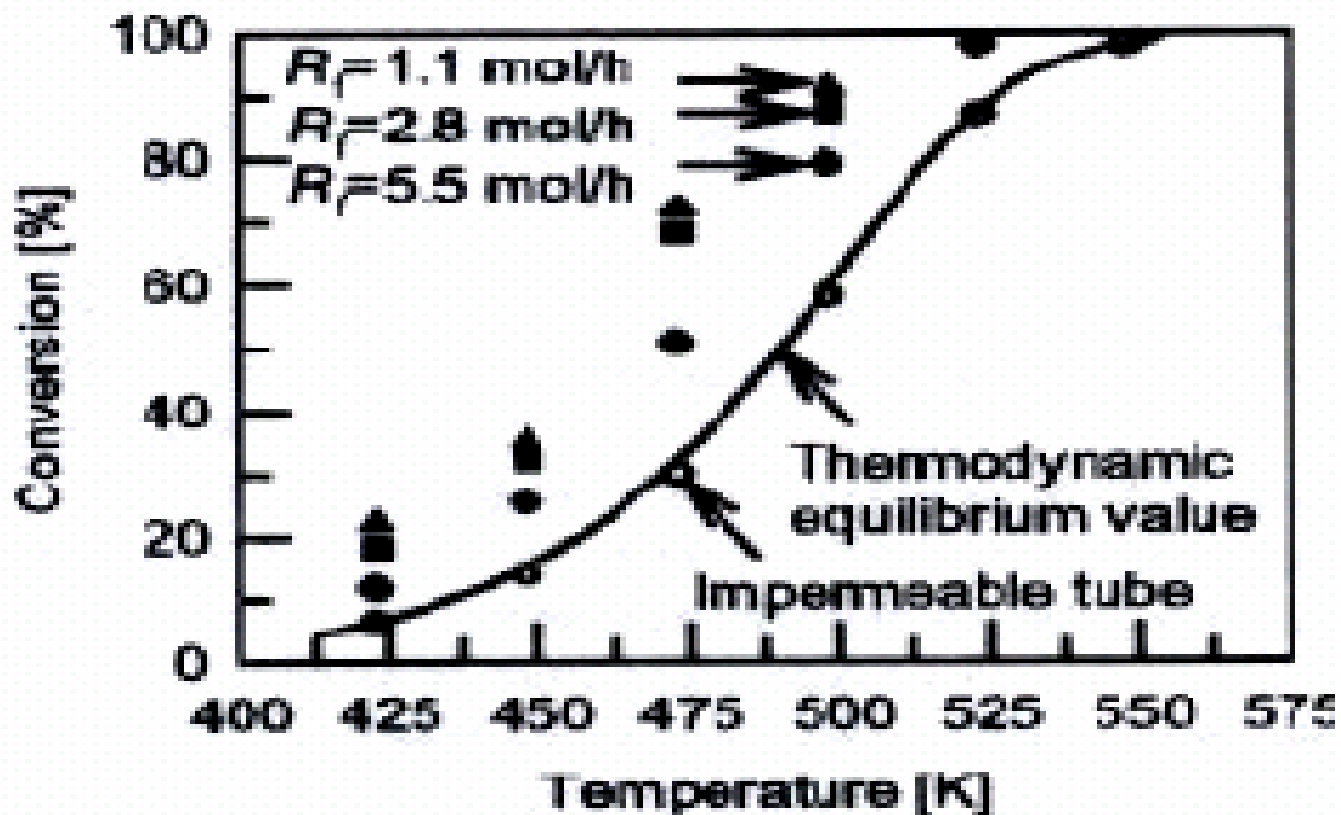


図 1.5.9 反応率と温度の関係

1. 5ゼオライト膜による反応制御

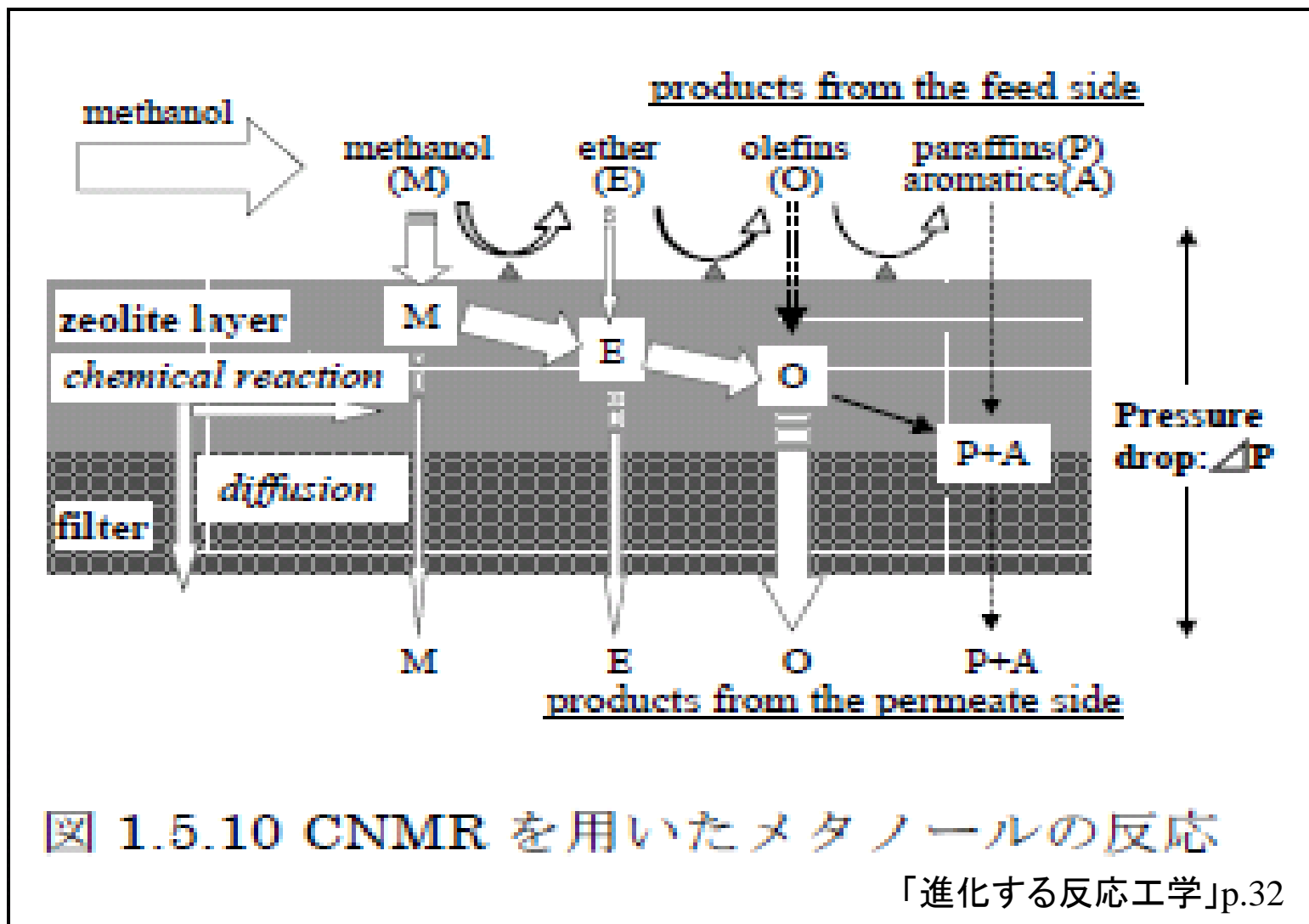


図 1.5.10 CNMR を用いたメタノールの反応

グリーン化学プロセス のための触媒工学(薩摩) p.36

1.6.1 はじめに

1.6.2 グリーン化学プロセスの概念

1.6.3 プロセス転換 ～液相法から気相法へ

1.6.4 原料転換 ～より毒性の低い原料へ

1.6.5 新規反応場

～新規プロセスと触媒反応場

グリーン・ケミストリーの概念

AnastasとWarner：12か条のガイドライン

- ①廃棄物排出量の最小化,
- ②資源の有効利用,
- ③人体・環境に無害,
- ④毒性の小さい物質の合成,
- ⑤補助物質の使用削減,
- ⑥省エネルギー,
- ⑦枯渇資源よりも再生資源の有効利用,
- ⑧反応経路の単純化,
- ⑨触媒反応の応用,
- ⑩生分解性製品の製造,
- ⑪プロセス計測,
- ⑫化学事故をおこさない安全な物質の使用.

種々の化学産業分野におけるEファクター

産業分野	生産量(トン)	$\frac{\text{廃棄物(kg)}}{\text{製品(kg)}}$
石油精製	$10^6 \sim 10^8$	< 0.1
大量生産型化学品	$10^4 \sim 10^6$	$< 1 \sim 5$
ファインケミカル	$10^2 \sim 10^4$	$5 \sim > 50$
医薬品	$10 \sim 10^3$	$25 \sim > 100$

図1.6.1 ポリプロピレン製造のブロックダイアグラム

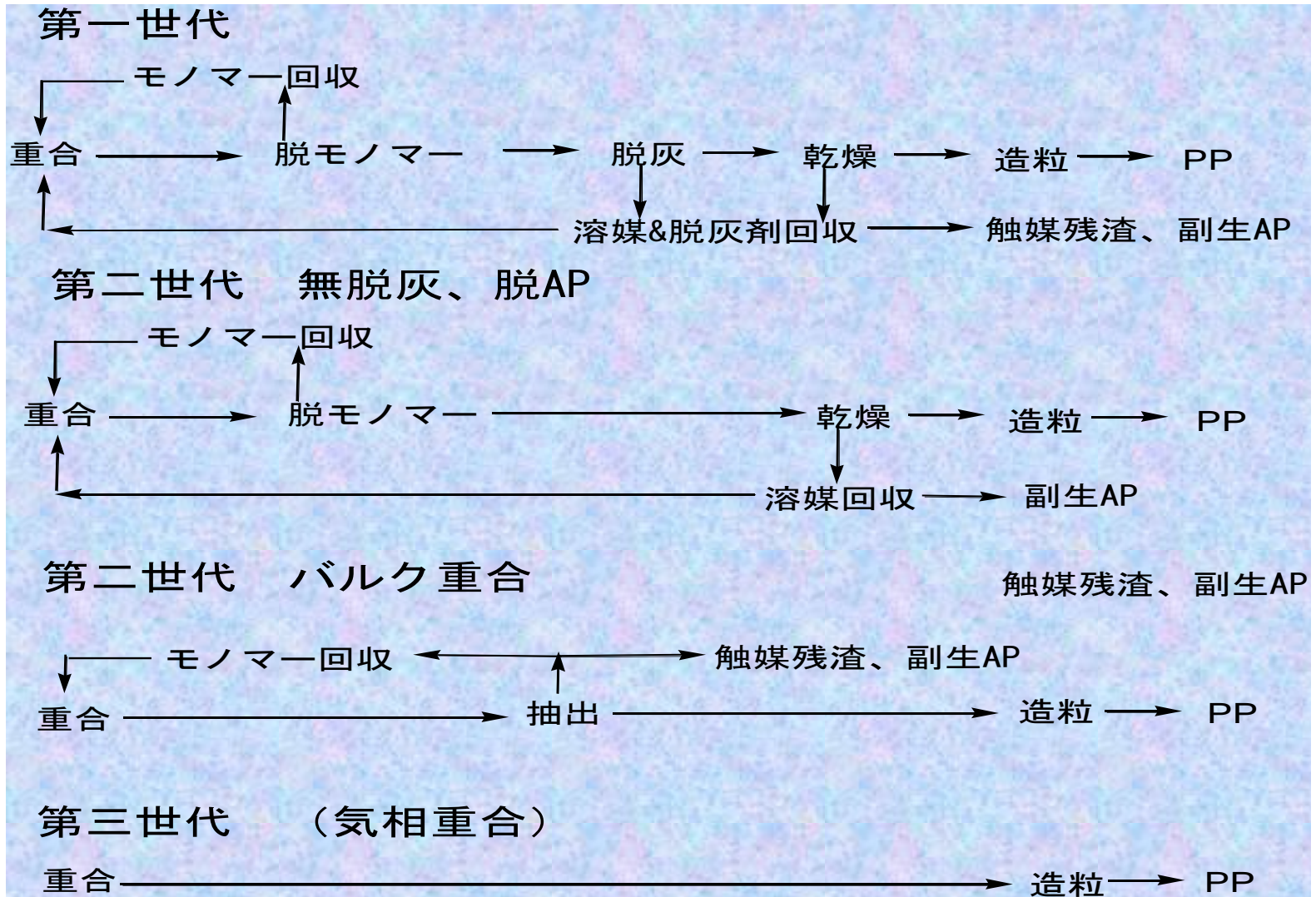


表1.6.2 ポリプロピレン製造用触媒の変遷

触媒	活性	立体規則性
$\text{TiCl}_3\text{-Et}_2\text{AlCl}$	約4	90%
初期型Mg/Ti触媒	約1,000	92~94%
現行Mg/Ti触媒	1,000~3,000	98%以上

図1.6.2 世界初の硫安を副生しない カプロラクタム製造プロセス

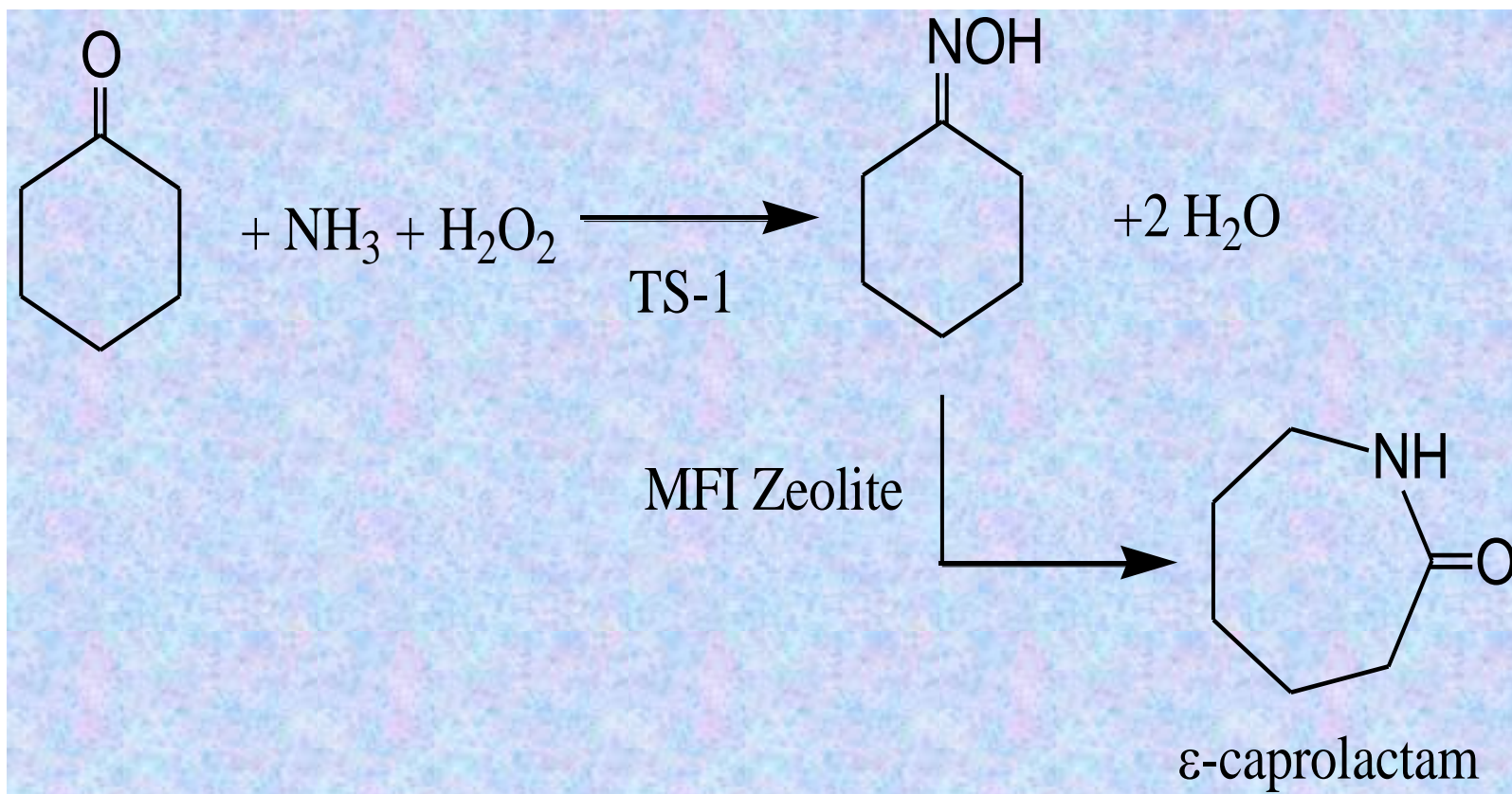
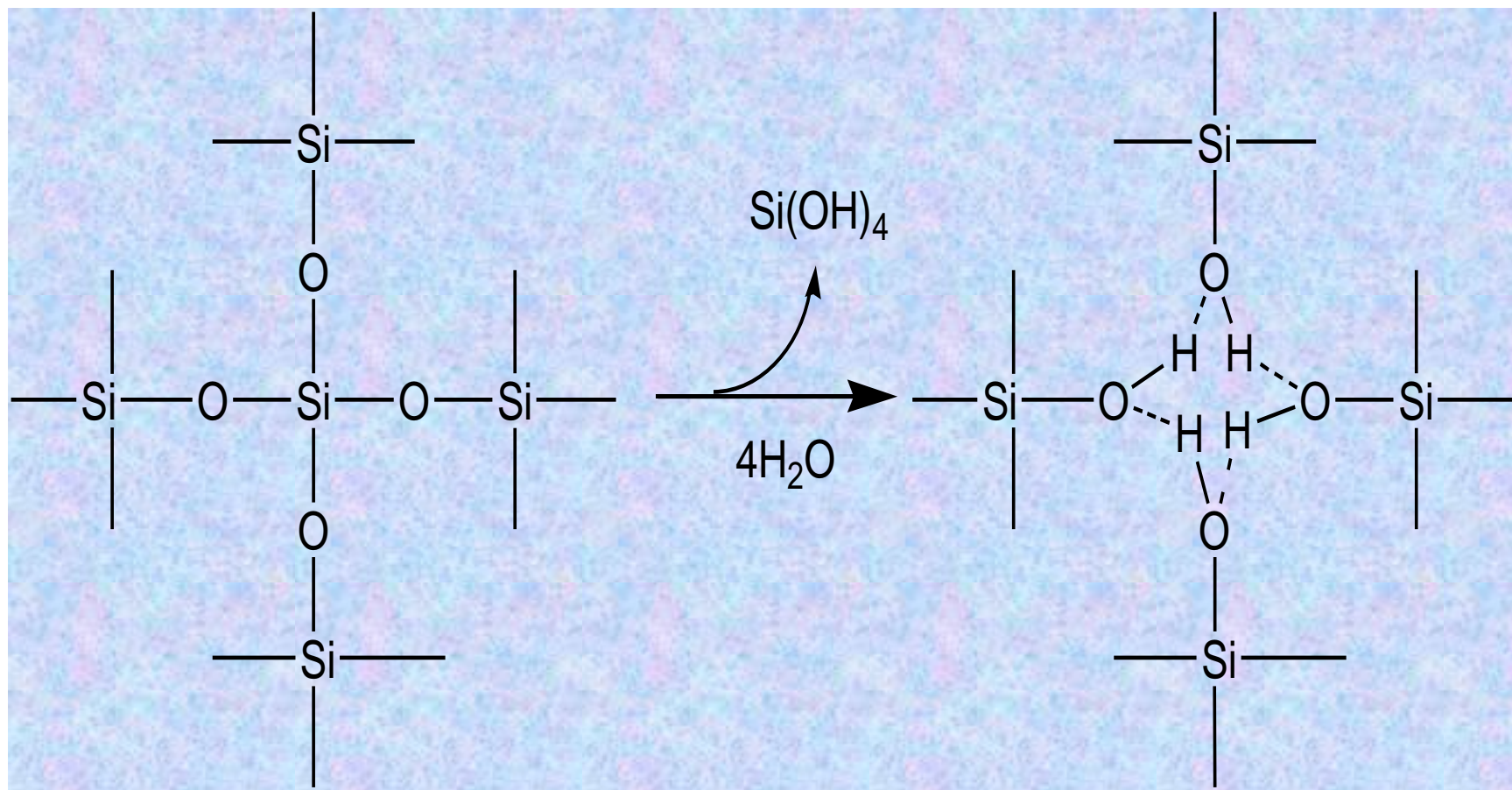
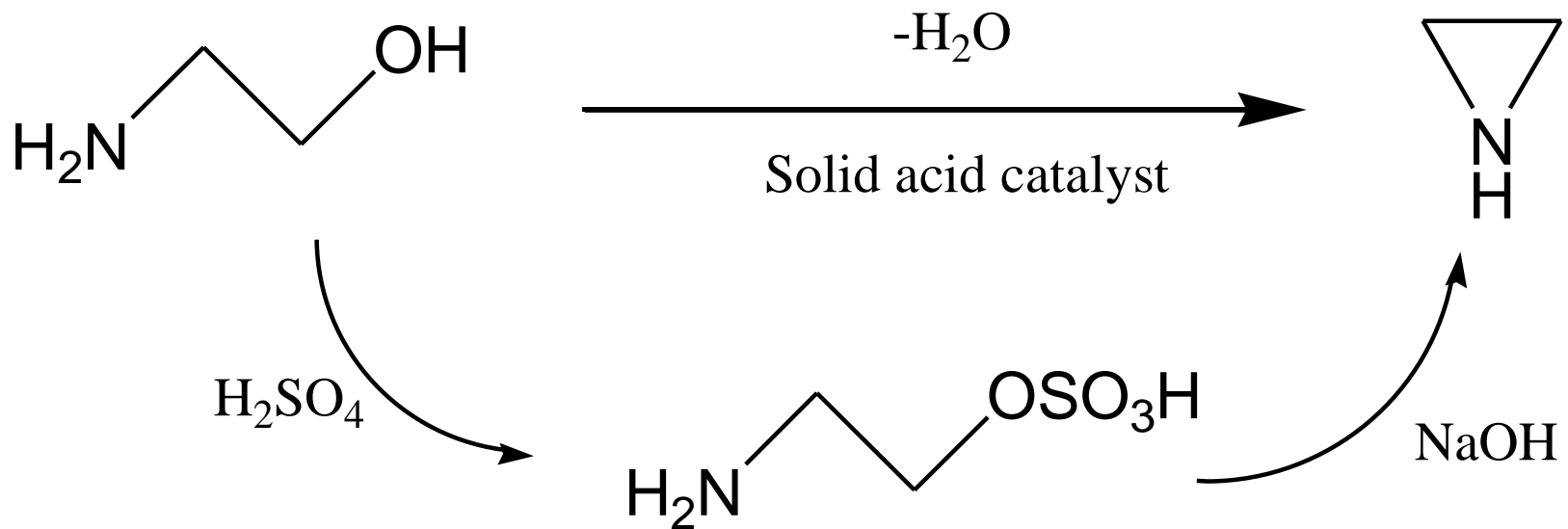


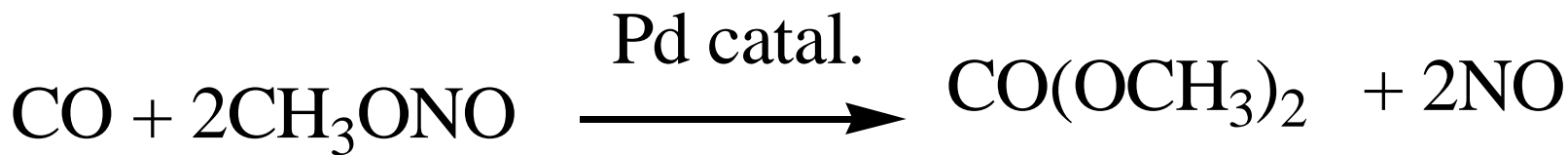
図1.6.3 ハイシリカMFI中のゼオライト格子内に形成するシラノールネスト



エチレンジイミン合成

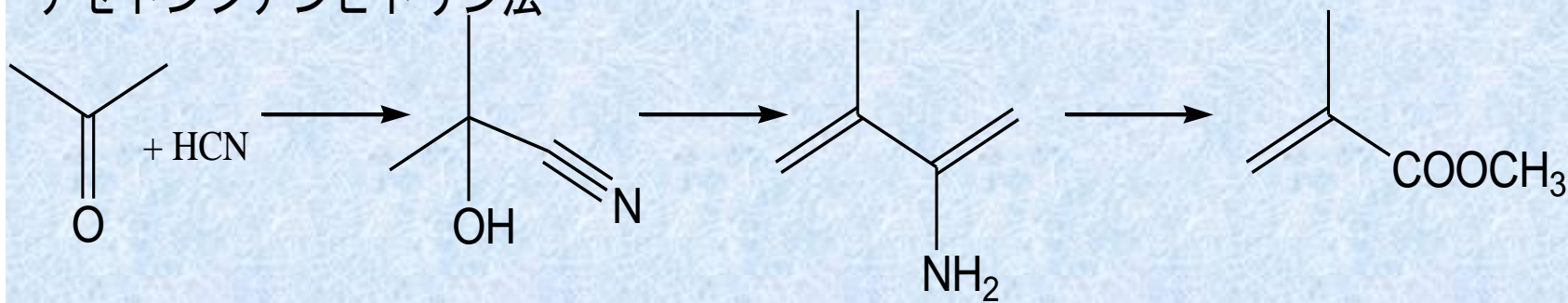


DMC:炭酸ジメチル合成

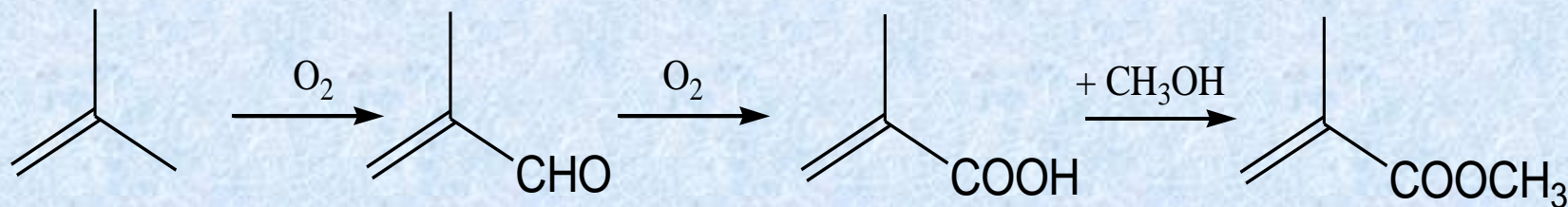


メタクリル酸メチル製造法

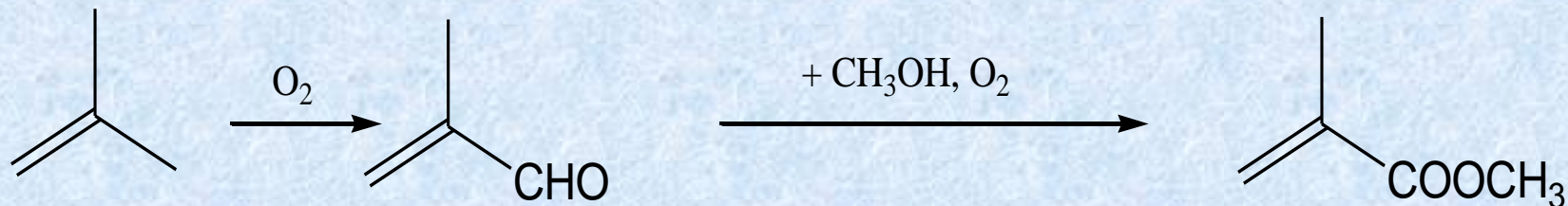
アセトンシアンヒドリン法



直酸法



直メタ法



新しい反応場の利用

THFの重合：高濃度ヘテロポリ酸の特殊反応場

固体酸(Zr-Si-O)スラリー

アクリルアミド：酵素反応場

(1)ニトリラーゼ活性菌の探索,

(2)酵素反応条件の検討

及びバイオリアクターの設計,

(3)高転化率化による

回収生成操作の簡略化

芳香族塩素化：形状選択性による高選択プロセス

ハイシリカZSM-5による炭素抑制