

# 反応プロセス工学特論

前期木曜1限、131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。

# 進化する反応工学

## -持続可能社会に向けて-

## -第4章新しい反応場の工学-

- 4.1 反応場の工学とその新体系 p.142(尾上)
- 4.2 光反応場と環境の保全 (中野、大淵、ら)
- 4.3 光触媒による物質合成(吉田)
- 4.4 超音波反応場(宗宮、木村)
- 4.5 超音波を利用する物質分解(安田)
- 4.6 プラズマを利用した反応場 p.177(尾上)
- 4.7 電気反応場の反応工学(須藤)

# 反応場の工学：反応系へのエネルギーの付与

物質の3態（固体、液体、気体）

+プラズマ（気体を励起：電子+励起種）



イオン、ラジカル、励起分子

熱以外の外部エネルギー =

光，マイクロ波などの電磁波，超音波，

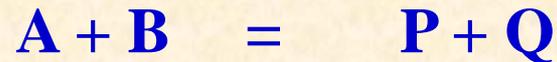


電気エネルギーの付与

新しい反応場

## 4.1.2 化学反応式に基づく反応場の応用分野

エネルギー



有価物質であるP成分をいかに効率的・持続的に生産するか、  
反応熱の有効利用を図るか **+**

代替資源の開発, エネルギーの有効利用, 環境保全  
A成分の代替として枯渇型から再生可能型資源への転換,  
未利用資源の有効利用などを目的とした新規なA成分の開発,  
物質変換のリサイクルによる熱エネルギーの輸送・貯蔵・変換,  
有害成分の無害化, P, Q成分の分離・固定化, Q成分を副生  
しない反応経路の開発 → **環境保全**

いずれの場合も, 化学反応を進行させるには原子・分子の活性化による化学結合の切断と安定化が重要である,

# 活性種の生成

化学結合の切断 →

成分間の衝突とエネルギーの付加

安定な化合物 →

ラジカル, イオン, 励起原子・分子などの活性種

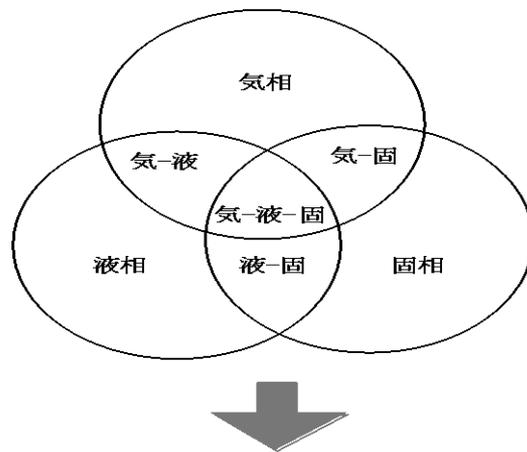
## 新しい反応場の創製と密接に関連

反応場では衝突やエネルギー状態は分布を有することから, 新規な反応場の創製に向けては, 分子間の原子交換, 系と外界とのエネルギー交換などにおいて局所的な非平衡論や反応速度論に基づく反応工学的な手法を取り入れる必要もある.

熱エネルギー以外の  
外部エネルギー付与

電磁波エネルギー  
音波エネルギー  
磁場エネルギー  
力学的エネルギー  
電気エネルギー

系の均一性・不均一性



主な応用分野

資源分野	新燃料油の開発 化学工業原料の転換	化学工業分野	物質合成 表面改質 成分分離
エネルギー	電子の運動エネルギーの 熱エネルギーへの変換	食品・農業分野	食品製造開発 栽培・養殖
環境	大気浄化 水質浄化 土壌・汚濁物質の浄化 化学分析 環境計測	医療分野	治療 医療診断

# 4.1.3 新しい 反応場の 工学 体系

図4.1.1 外部エネルギー付与の種類，系の均一・不均一性，応用分野に着目した  
新しい反応場の工学体系

## 4.1.3 新しい反応場の工学体系

外部エネルギー →

電磁波, 音波, 磁場, 力学的, 電気エネルギーの付与

均一相系反応 →

相内に反応性に富む活性種を効率的に生成する工学的手法の開発

不均一相系反応 → 異相界面を特異的な反応場として活用

微細化・微粒化した気相・固相を液相に滞留させた状態で外部エネルギーを付与する手法も効果的と考えられる。

# 4.1.3 新しい反応場の工学体系

## 光触媒

光触媒酸化 → 空気・水の浄化, 抗菌, 防汚, 防臭

固-気または固-液の不均一相系に

電磁波の一種である光エネルギーを付与

活性種 →

$O_2^-$  (スーパーオキシドアニオン) や  $\cdot OH$  ラジカル

→

これらのイオンやラジカルは触媒表面の正孔と反応し、より強い酸化活性種  $\cdot O$  (酸素ラジカル) や  $O^-$  (酸素アニオン) に転換されることが示唆されている。

# 4.1.3 新しい反応場の工学体系

## 超音波

超音波エネルギーを付与した化学反応 →  
気-液の不均一相系反応と見なす.

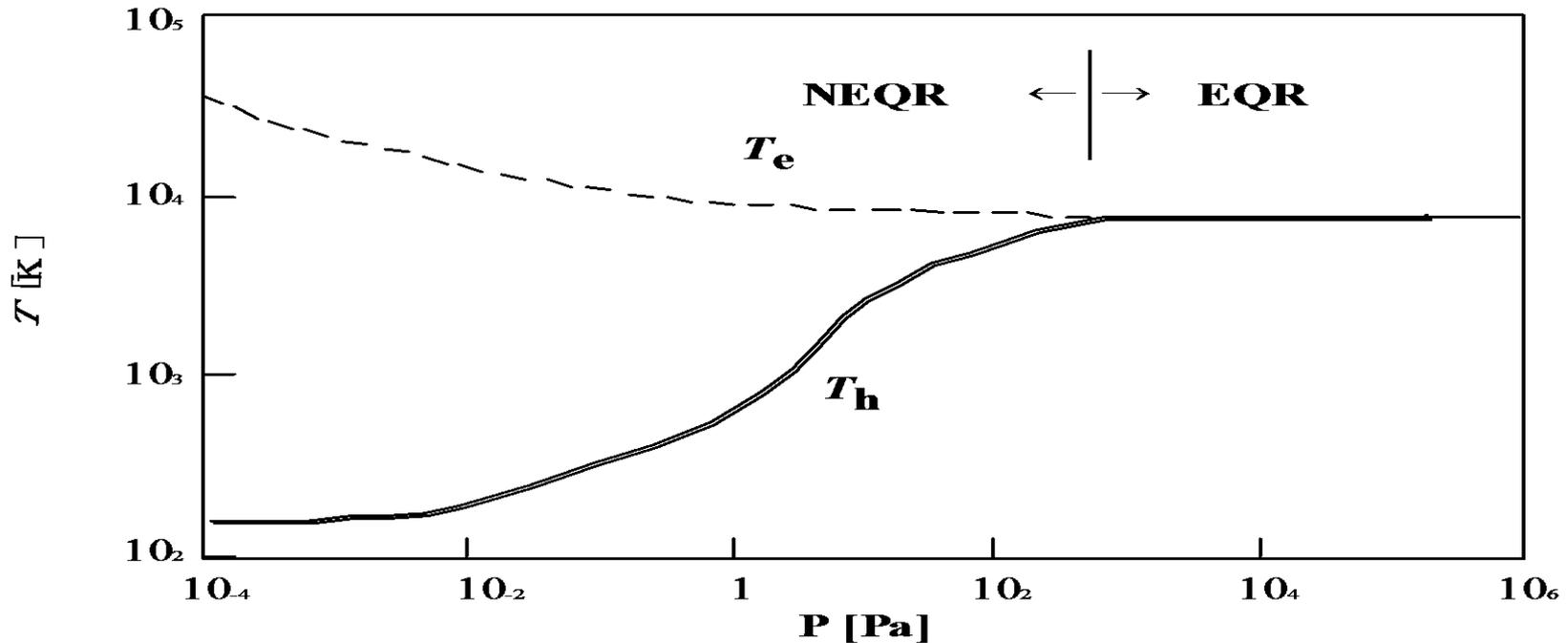
**キャビテーション**(空洞現象)により生じた多数の気泡  
が圧壊する際に局所高温・高圧環境であるホット・スポットを発生 →

・OHラジカル, ・Oラジカルなどの活性種が生成.  
液相に固体触媒を懸濁させれば気-液-固の不均一相系反応となる.

## 4.1.3 新しい反応場の工学体系 プラズマ

プラズマを電子温度 $T_e$ と重い粒子(イオン, 中性原子)の温度 $T_h$ の関係から見ると, 図4.12に示すように $T_e$ と $T_h$ がほぼ等しい**高温プラズマ**(平衡プラズマとも呼ばれる)と $T_e \gg T_h$ である**低温プラズマ**(非平衡プラズマとも呼ばれ, 通常では $T_h$ が1500K以下である)に分けられる<sup>2)</sup>. イオン化の際に放出される電子の運動エネルギーを熱エネルギーに換算すると数万度に達することが特徴として挙げられる. **高温プラズマ**は主に**熱源**として, **低温プラズマ**は**固体表面改質**や**ガス合成**などの**化学反応**に用いられている<sup>3)</sup>. **プラズマ反応では不活性ガスをプラズマ源として利用できる.**

# 4.1.3 新しい反応場の工学体系 プラズマ



$T_e$  : 電子温度

EQR : 平衡プラズマ

$T_h$  : 重い粒子の温度

NEQR : 非平衡プラズマ

図4.1.2 圧力を広く変えた場合のプラズマの電子温度  $T_e$  と重い粒子（イオンと中性粒子）の温度  $T_h$

# 4.1.3 新しい反応場の工学体系 電気エネルギー

電気エネルギーの付与による反応 →

固相としての電極、  
液相である電解質溶液、  
生成気体を含む気相

気-液-固の不均一相系反応.

電極電位をエネルギー源とし、界面反応速度を直接的に制御できることが特徴である.

## 4.1.4 外部エネルギーの付与により創製される反応場の特徴 光反応場

「広義の光化学反応」 → 光が関与するすべての化学反応

「光触媒反応」 → 「狭義の光化学反応」や「光増感反応」と反応の原理が異なるので区別

「狭義の光化学反応」 → 均一相系で反応物が光エネルギーを吸収して励起状態となり生成物に転換する。

「光増感反応」 → 特殊な不均一相反応：増感剤のエネルギーが反応物と衝突した際に反応物に移行する

増感剤と反応物の間には一般に結合が生じない。

「光触媒反応」 → 原点は不均一相系固体触媒反応

触媒には反応物の吸着と光エネルギーの吸収による電子、正孔の生成の二つの役割が必要である。吸着成分は触媒表面の電子、正孔との反応により活性化する。

## 4.1.4 外部エネルギーの付与により創製される反応場の特徴 音反応場

「広義の音波」 → 弾性体三態を伝播する弾性波の総称.

「狭義の音波」

「超音波」 → 人間の可聴周波数(20 Hz ~ 20 kHz 程度)以上,

「超低周波音」 → 可聴周波数以下

音波の伝搬速度 → 物質の状態や湿度, 圧力などで変化する,  
空気, 水, 鉄中ではそれぞれ340, 1530、5000 m/s,  
電波や光(30万km/s)に比べきわめて遅い.

超音波を液相に照射 → 超高温・超高压場や超急速加熱・  
超急速冷却といった特殊反応場.

洗浄器 → 超音波によるキャビテーション・振動加速度・直進流などの効果を利用.

超音波霧化 → 液体内に放射すると, 液体を加熱することなく液面から霧化粒子が発生する.

## 4.1.4 外部エネルギーの付与により創製される反応場の特徴 プラズマ反応場

原料にマイクロ波を照射 → プラズマ化

触媒表面への到達前に活性種に変換,

触媒活性の高機能化による新たな反応プロセスの開発

従来の固体触媒反応は原料がそのまま触媒表面に到達するが、マイクロ波プラズマ反応器を用いてメタンにマイクロ波照射し活性種に変換したものをPt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒に接触させると、活性種濃度が高い条件で接触させることでエチレンが高収率で得られる<sup>5)</sup>。

H-ZSM-5を固体触媒に選定した場合も活性種濃度が高い条件で反応を行うことにより油状物収率が増す。

メタン/酸素混合ガスプラズマをPt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒に接触させた場合には、水蒸気の生成が抑制されメタンの炭素の酸化を促進する。

## 4.1.4 外部エネルギーの付与により創製される反応場の特徴 電気反応場

電気反応場を利用したオンサイト処理プロセス → 燃料電池システムの酸化反応器, 電解合成、廃水処理プロセスなどへの応用が検討されている<sup>6)</sup>.

燃料電池はカルノーサイクルの制約を受けないので発電効率が低い → 化学エネルギーから電気エネルギーに変換する際に熱エネルギーの形態を経由しないことによる.

## 4.1.4 外部エネルギーの付与により創製される反応場の特徴 電気膜反応場

燃料電池型反応器

酸素透過膜型反応器 → 酸化物イオン導電体イットリア安定化ジルコニア (YSZ) を用い、両面に電極兼触媒を積層した酸素選択透過膜反応器

固相晶析法で調製した担持Ni触媒を積層させると、900°Cでのメタンの部分酸化による合成ガスの製造に高い活性と安定性:

空気からの酸素分離とメタン部分酸化反応の一体化

## 4.1.4 外部エネルギーの付与により創製される反応場の特徴

### プレート触媒反応場

外部エネルギーの付与は伴わないが、新規な反応場を利用した**エネルギーの回収法**として、プレート触媒と膜の複合による反応分離法が挙げられる。メタンの水蒸気改質や燃焼反応などの大きな吸熱あるいは発熱を伴う反応・伝熱特性について、プレート型触媒反応器は充填層型触媒反応器と比較してはるかにすぐれた性能をもつ

## 4.1.5 電磁波エネルギーの分類と マイクロ波の特徴

電磁波 → 「電場」と「磁場」という性質の異なるものが  
交互に発生している電気の流れを表す。

電磁波のうち、マイクロ波より長い波長を持つものを電波  
放送・通信を担う媒体(テレビ, ラジオ, 衛星通信, 携帯電話等)

電波の金属など特定物質での反射を利用する分野

(レーダー、金属探知機、資源探査衛星など),

電磁波の物質への作用を利用する分野

(電子レンジ、電子デバイスの製造工程のリソグラフィーなど)

医用分野(レントゲン, X線CT, 放射線療法)など

光は電磁波の一種であるが,

音波は気体, 液体, 固体などの弾性波であり電磁波とは呼ばない

周波数	波長	呼称				用途		
3 kHz	100 km	VLF	超長波	RF	電 波	AM ラジオ 短波ラジオ NMR, テレビ FM ラジオ  EAR, 携帯電話 電子レンジ		
30	10	LF	長波					
300	1	MF	中波					
3 MHz	100 m	HF	短波					
30	10	VHF	超短波					
300	1	UHF	極超短波					
3 GHz	10 cm	SHF	センチ波	マイクロ波			L-O バンド	
30	1 cm	EHF	ミリ波					
300	1 mm		サブミリ波					
3 THz	100 μm	遠赤外線 赤外線 可視光 紫外線  X線 γ線					IR  蛍光, 化学発光 電気発光, UV-VIS X線回折, 医療	
30	10							
300	1							
3 PHz	100 nm							
30	10							
300	1							
3 EHz	100 pm							

VLF: very low frequency

LF: low frequency

MF: medium frequency

HF: high frequency

VHF: very high frequency

UHF: ultra high frequency

SHF: super high frequency

EHF: extremely high frequency

Lバンド: 300~1500 [MHz]

Sバンド: 1.5~3.9 [GHz]

Cバンド: 3.9~6.2 [GHz]

Xバンド: 6.2~10.9 [GHz]

Kバンド: 10.9~36 [GHz]

Kuバンド: 15.2~17.2 [GHz]

Kaバンド: 33~35 [GHz]

Oバンド: 35~46 [GHz]

## 4.1.5 電磁波エネルギーの分類と マイクロ波の特徴

電磁波 → マイクロ波の加熱現象を利用

化学反応, 材料合成, 医療, 環境浄化への適用.

マイクロ波加熱 → マイクロ波によって発生する分子内での双極子の回転, 振動による内部発熱を利用した加熱法, 電子レンジに使用されるマイクロ波の周波数は日本では2.45 GHz が一般的であるが, アメリカなどでは915 MHz 帯も使用されている.

一般的な熱伝導による加熱とは発熱原理が異なる.

マイクロ波加熱は水分を多く含む材料やゴムなどの熱伝導性が低い絶縁体の加熱に適する.

## 4.1.6 おわりに

「反応速度および生成物の選択性が著しく高まる」 >  
「外部エネルギーの付与が必要である」

新規な反応場を創生できる可能性.

系内に酸素を含まない炭化水素(C-H系)の転換反応では, 生成物が熱力学的な制約を受けやすい. たとえば, メタンは次世代炭素資源として非常に注目されているが, 化学的に安定な分子であり, 低級または長鎖の炭化水素に転化するのには困難である. さらに, 過剰な脱水素による炭素質析出の抑制も重要課題である. 炭化水素の転換反応に酸素を導入した場合(C-H-O系), 目的生成物の高収率化に加え, 過剰酸化による二酸化炭素や水蒸気生成の抑制が課題であり, 非平衡反応場の複合による反応系全体としての触媒機能の向上を図る必要がある.

## 4.1.3 新しい反応場の工学体系

### 4.6 プラズマ反応場 (p177)

プラズマを電子温度 $T_e$ と重い粒子(イオン, 中性原子)の温度 $T_h$ の関係から見ると, 図4.12に示すように $T_e$ と $T_h$ がほぼ等しい**高温プラズマ**(平衡プラズマとも呼ばれる)と $T_e \gg T_h$ である**低温プラズマ**(非平衡プラズマとも呼ばれ, 通常では $T_h$ が1500K以下である)に分けられる<sup>2)</sup>. イオン化の際に放出される電子の運動エネルギーを熱エネルギーに換算すると数万度に達することが特徴として挙げられる. **高温プラズマ**は主に**熱源**として, **低温プラズマ**は**固体表面改質**や**ガス合成**などの**化学反応**に用いられている<sup>3)</sup>. プラズマ反応では**不活性ガスをプラズマ源として利用できる**. **マイクロ波プラズマ(低温プラズマ)の利用**

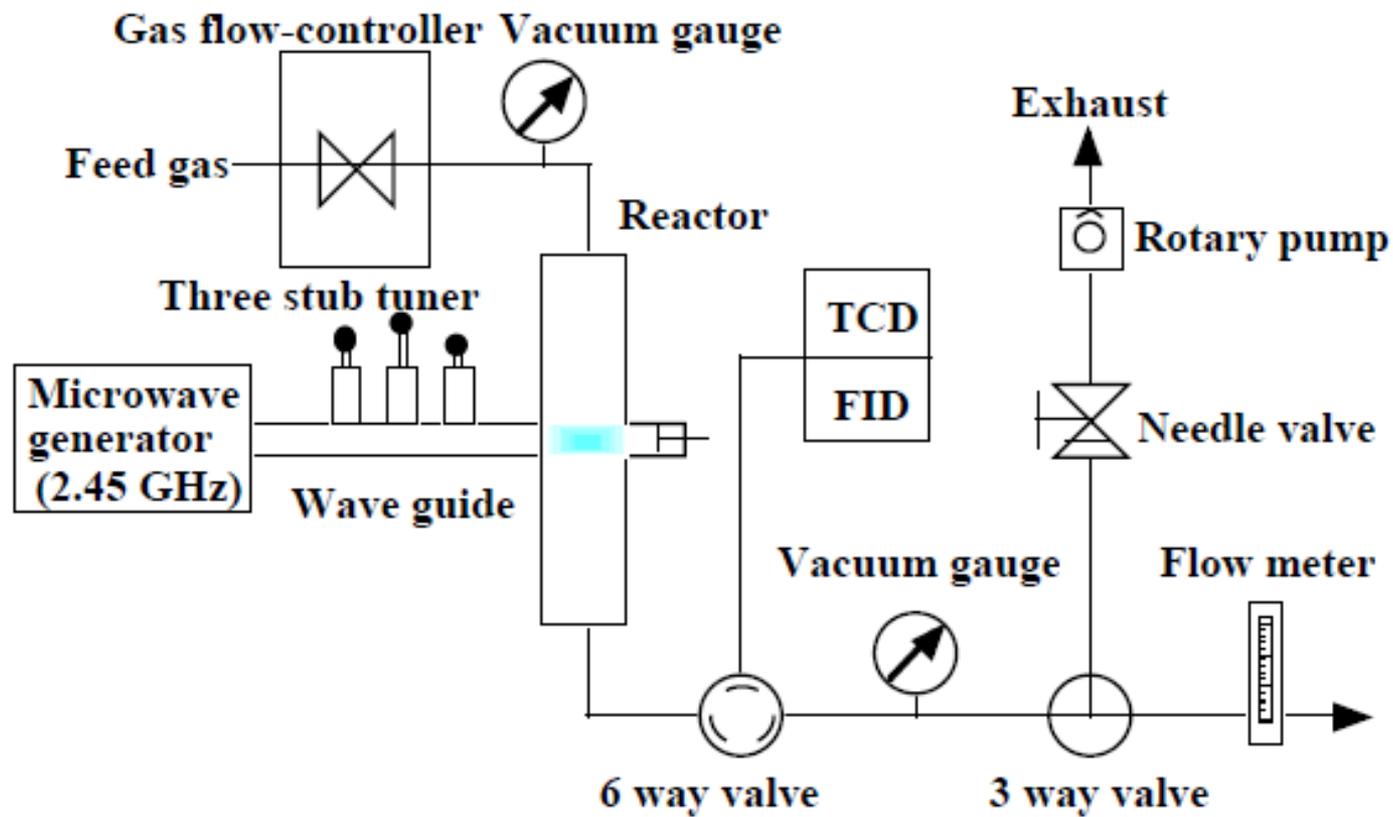


図 4.6.1 減圧流通式マイクロ波プラズマ反応装置

# プラズマが関与する3つの反応場

## 第一反応場

供給ガスが活性種へと転換される

## 第二反応場

活性種が安定分子へと転換される

## 第三反応場

触媒を充填、活性種+分子が固相

表面で接触反応

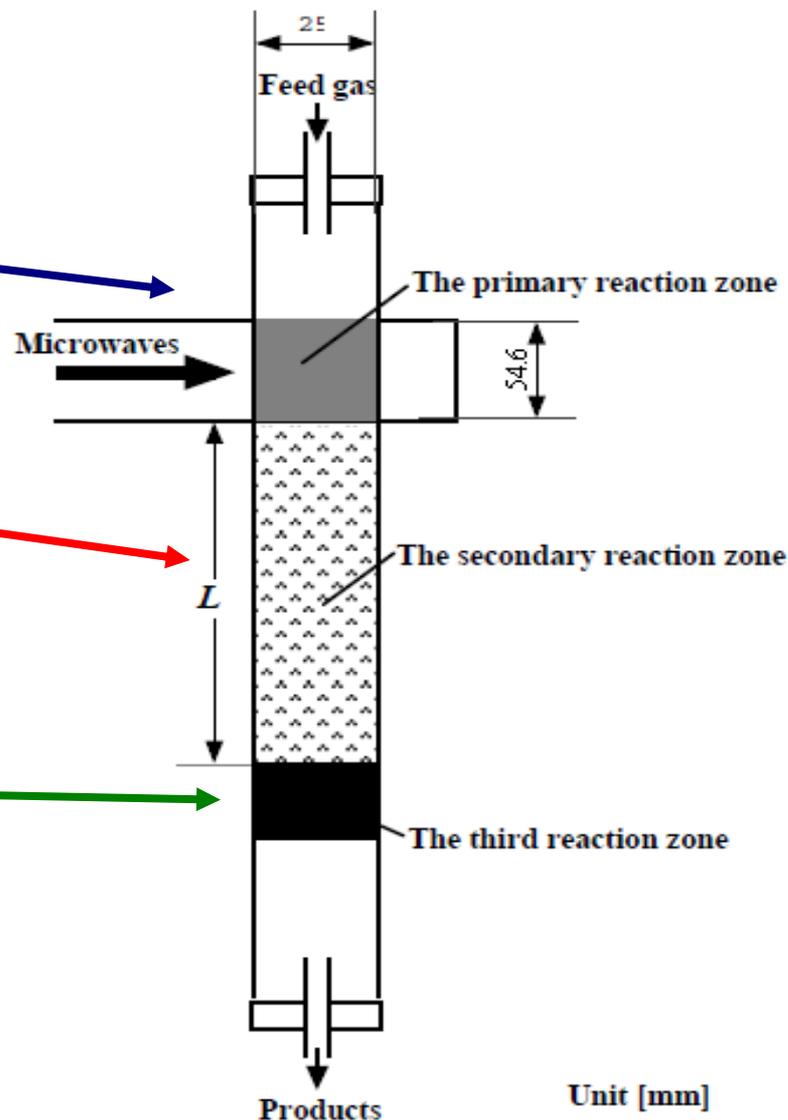


図 4.62 マイクロ波プラズマ反応における三種の反応場

# 第一反応場(メタン分解を例に)

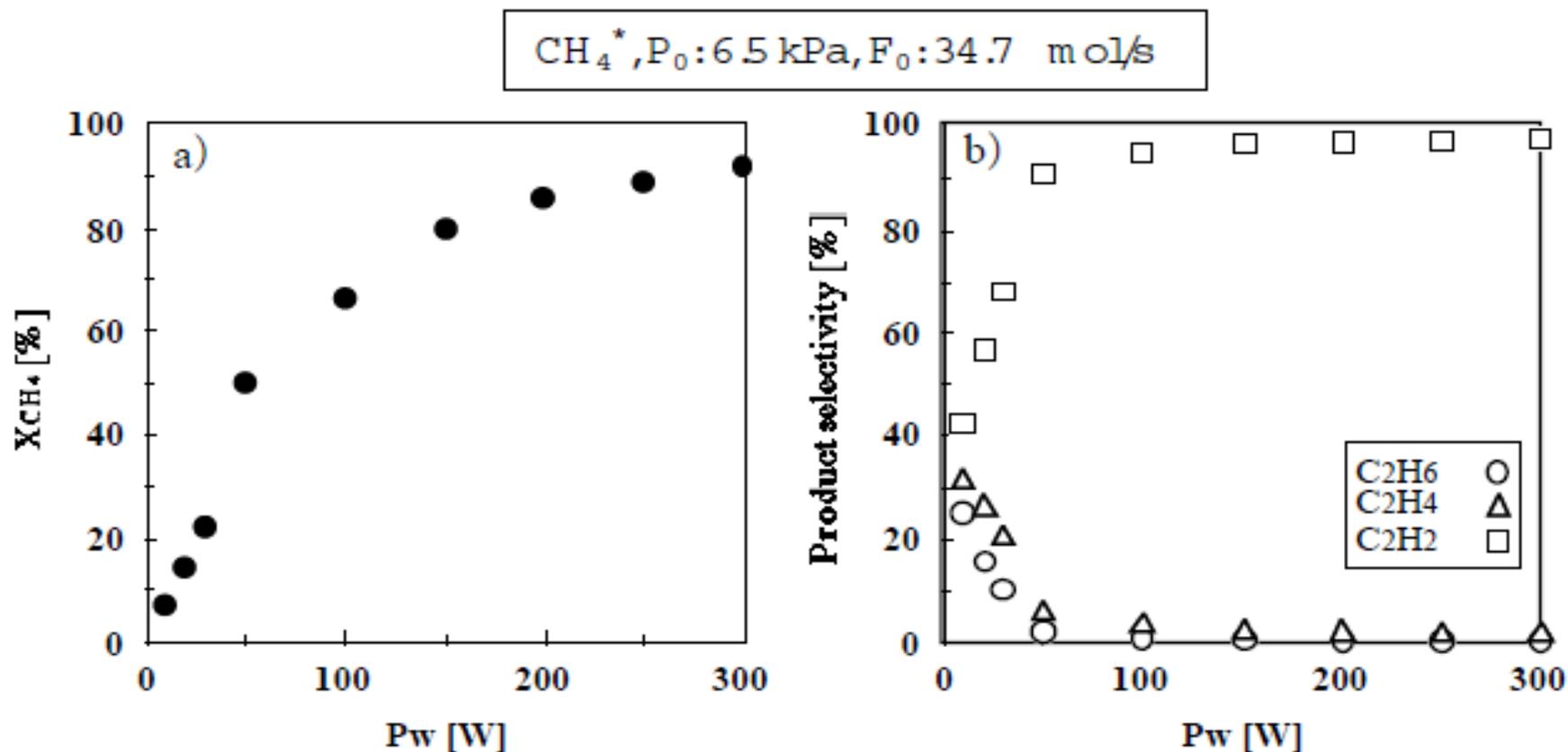


図 4.63 第一反応場でのマイクロ波照射出力が a)メタン転化率, b)生成物選択率に及ぼす影響

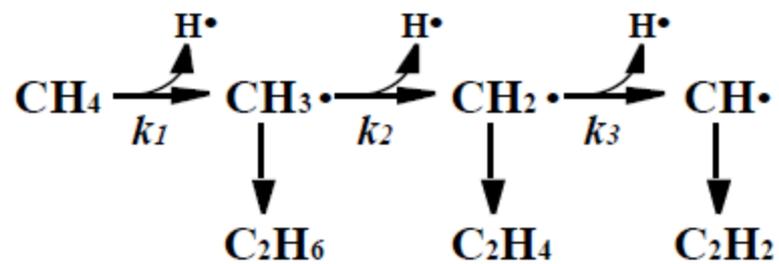
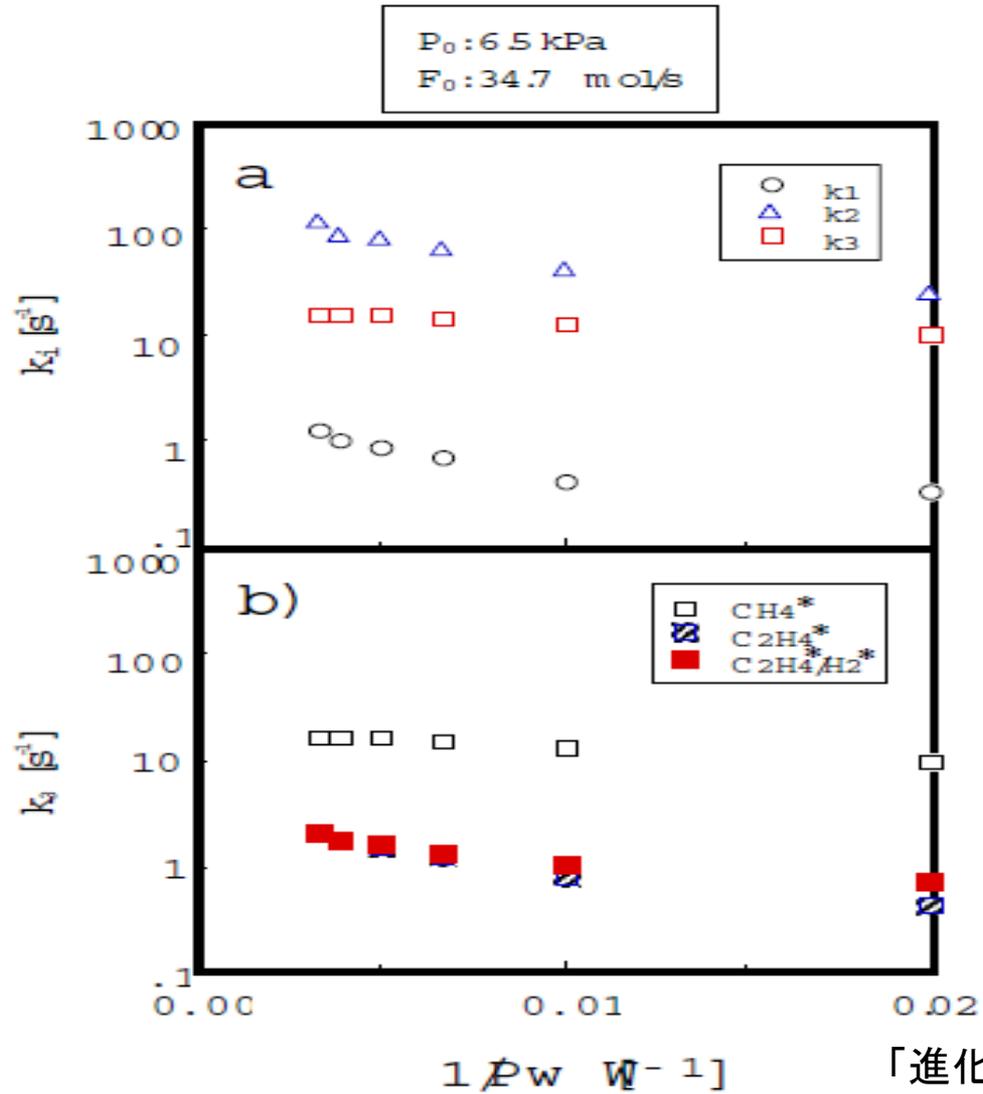


図 4.64 マイクロ波プラズマ法におけるメタン分解の反応機構の推定

「進化する反応工学」p.180



「進化する反応工学」p.180

図 4.65 マイクロ波照射出力を変化させた場合の反応速度定数の比較 (無触媒系)

# 第二反応場(メタン分解を例に)

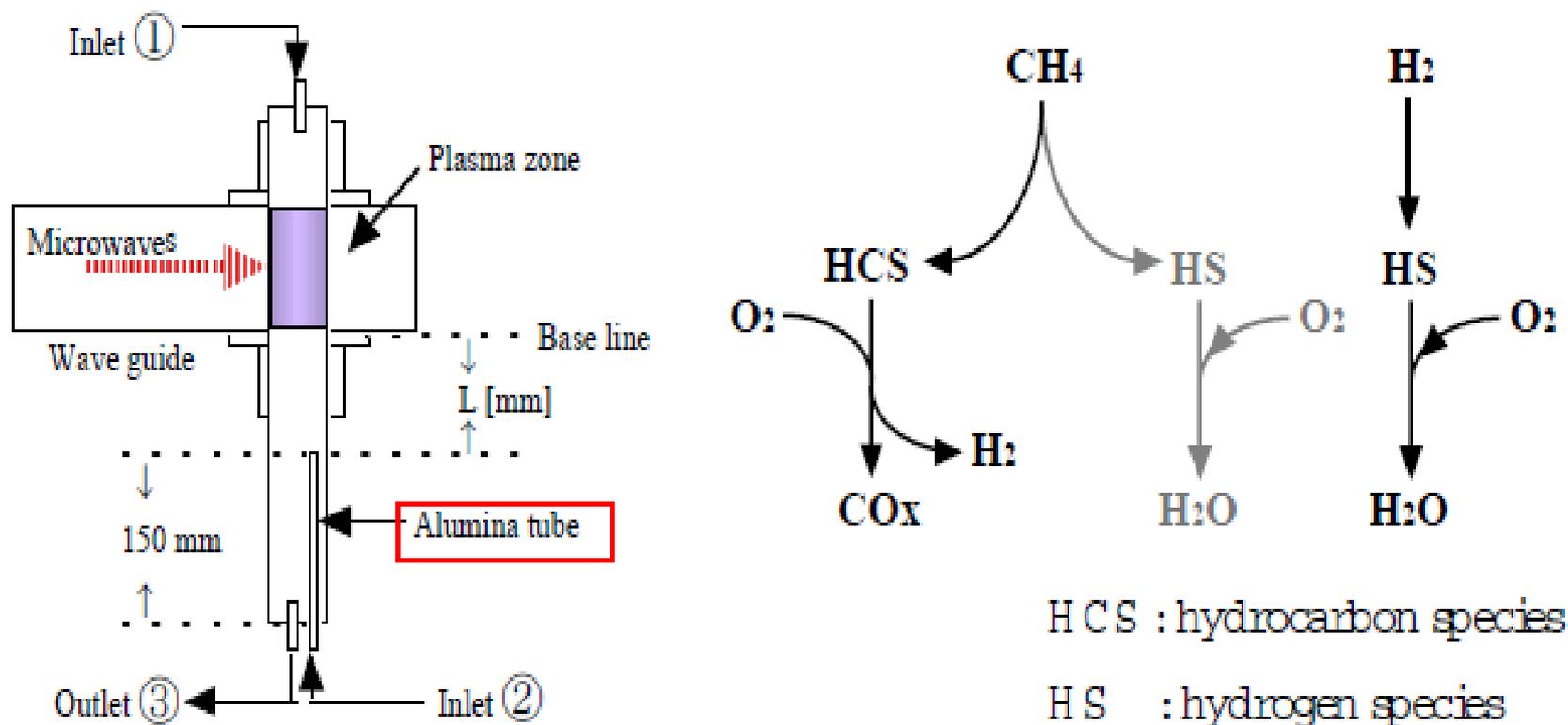
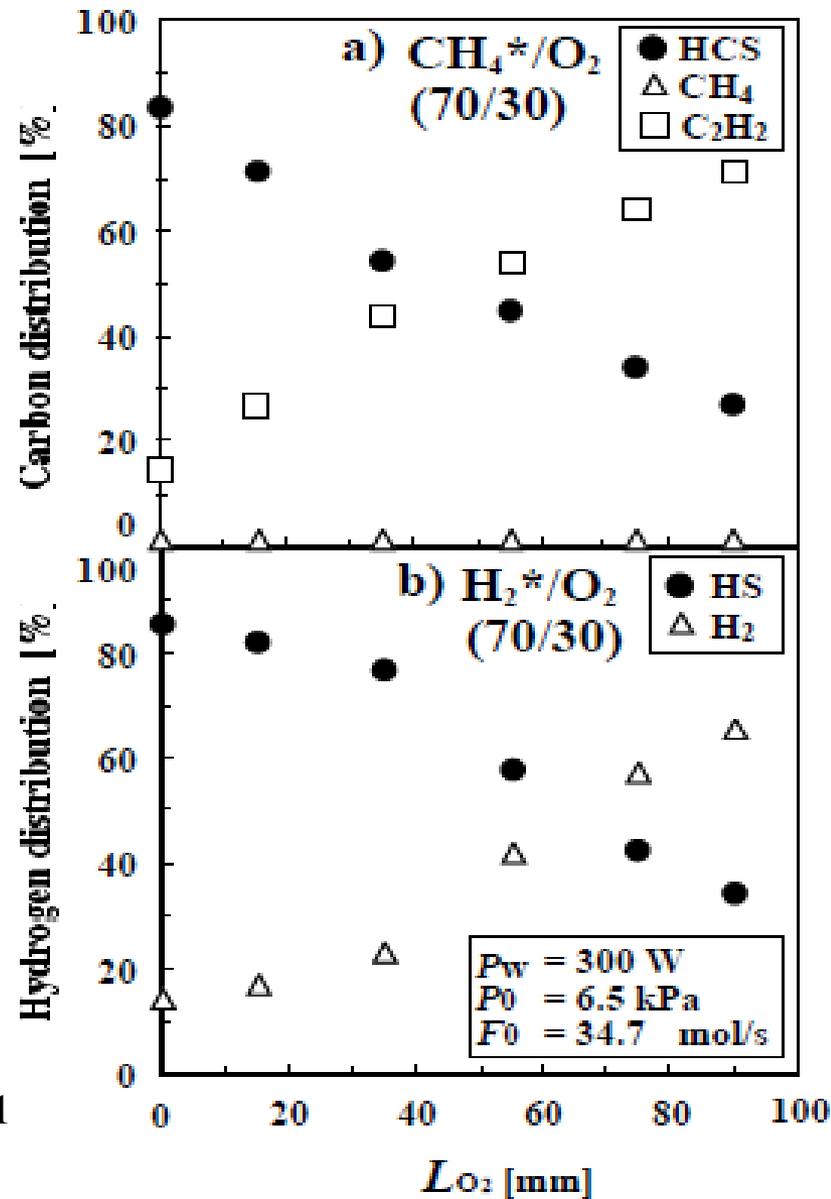


図 4.6.6 第二反応場における炭化水素種および水素活性種の濃度測定法

# 第二反応場(活性種の変化)



「進化する反応工学」p.181

図 4.6.7 第二反応場における活性種の減少割合

# 第三反応場(メタン分解を例に)

Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒

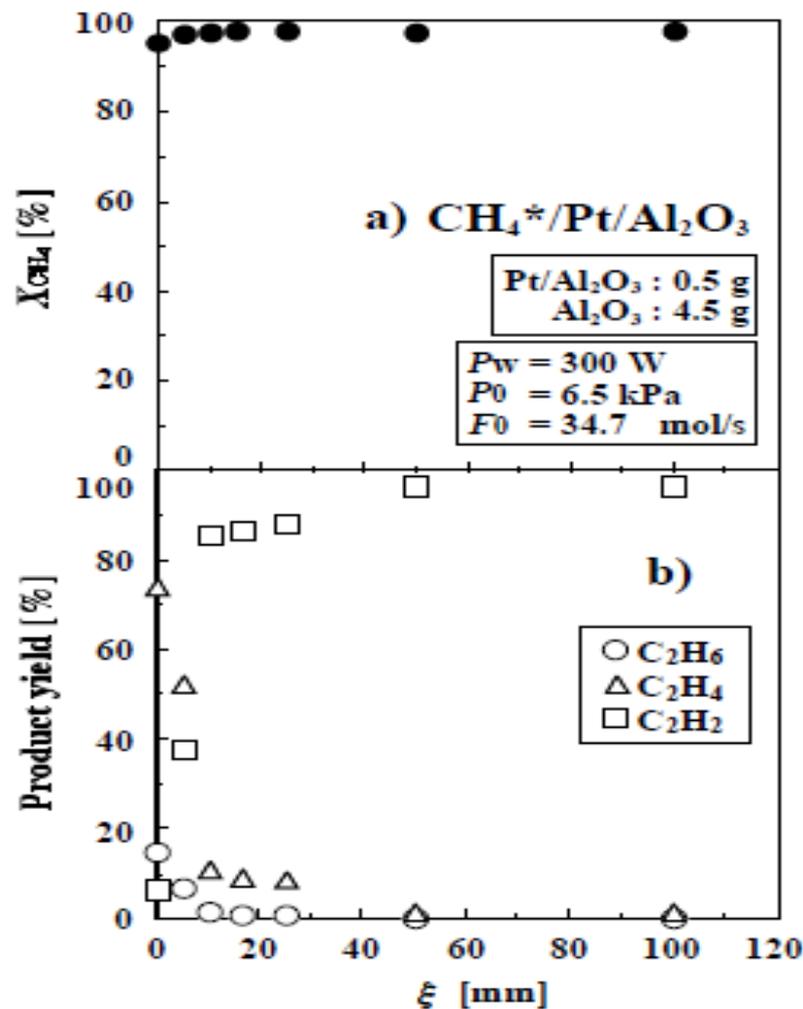


図 4.6.8 第三反応場 (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) までの距離 ξ と a)メタン転化率および b)生成物収率の相関

Molar fraction of component [ % ]			
System	CH <sub>4</sub> * (ξ = 15 mm)	CH <sub>4</sub> */H <sub>2</sub> (ξ = 15 mm)	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>
H <sub>2</sub>	6.8	40.3	75.0
H•	69.2	44.3	—
CH•	20.3	13.0	—
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	3.7	2.4	25.0
Y C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> [ % ]	10.1 (T = 455 K)	72.6 (T = 479 K)	38.2 (T = 473 K)

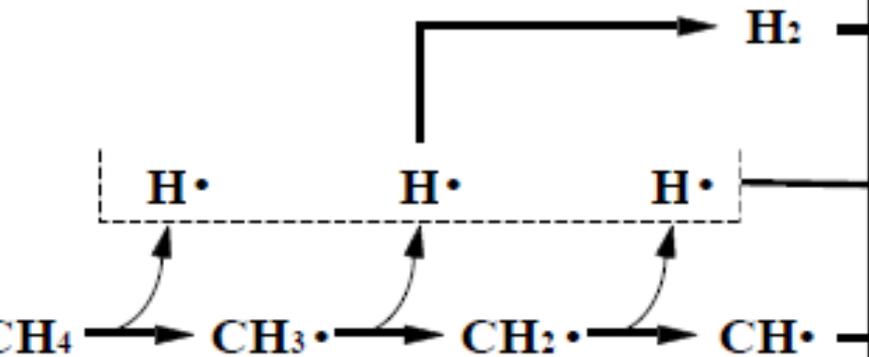


図 4.6.9 CH<sub>4</sub>\*系, CH<sub>4</sub>\*/H<sub>2</sub>系および C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>系での固体触媒に到達する反応原料のモル分率とエチレン収率の相関

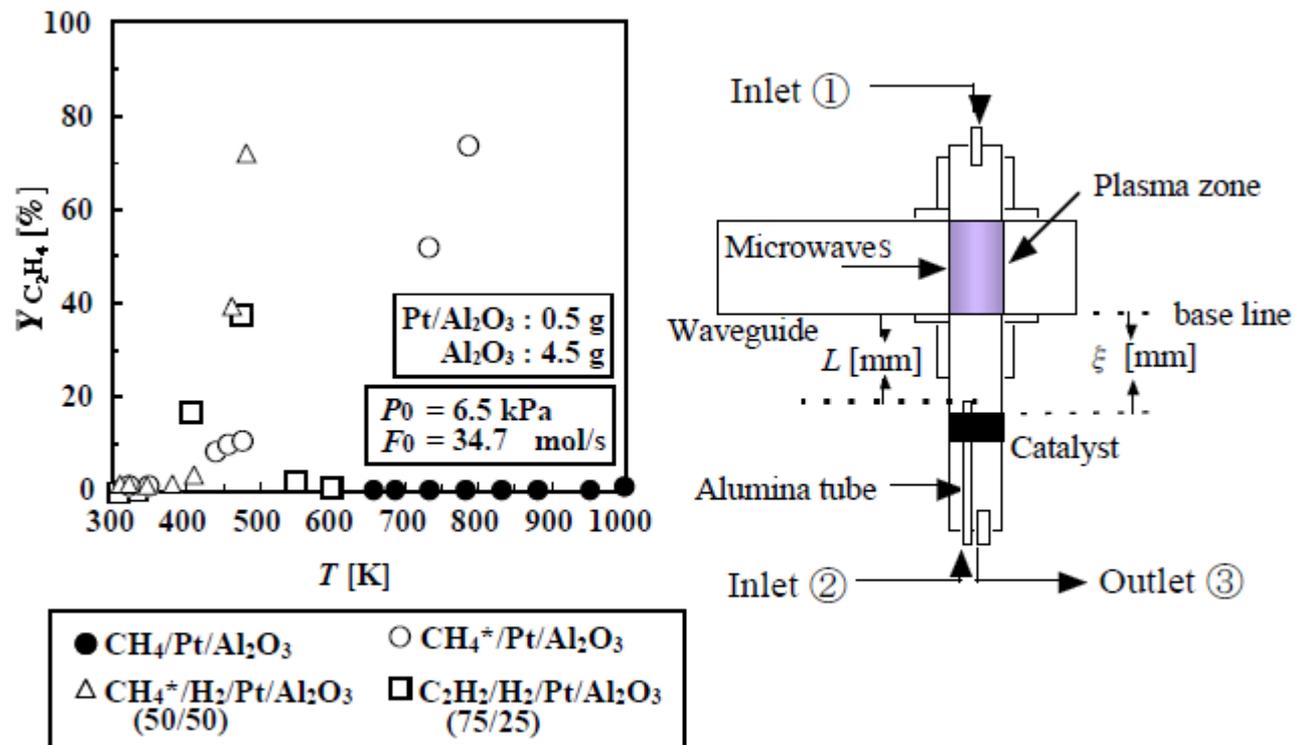


図 4.6.10 触媒層温度に対するエチレン収率の温度依存性