

マイクロ波照射下粉体充填層のモデル化と加熱温度分布 ：触媒反応の解析

和田 雄二^{1,2,3}

1. 一般社団法人 ZeroC, 〒181-0013 東京都三鷹市下連雀.
2. L-TRiSE 株式会社, 〒101-0047 東京都千代田区内神田.
3. 東京工業大学 (現東京科学大学) 名誉教授.

概要

マイクロ波照射下の、固体触媒充填層内の電磁場分布ならびに温度分布を、RF ならびに伝熱モジュールを用いてマルチフィジックス解析を行った。触媒層内に侵入した電磁波は、誘電損失により発生した熱は、伝熱により拡散し、触媒層内中央を極大値をとる逆放物線型の温度分布を形成する。微視的な解析では、触媒粒子の接触点には電場が集中し、局所加熱による高温領域が発生することがわかった。その結果、見かけの反応速度加速が起こり、反応に必要な温度が 55-60℃低下するマイクロ波効果として観測できる。この反応温度低下効果は、化学プロセスの産業電化技術としての優位性の一つとして重要である。

キーワード：マイクロ波化学、マイクロ波効果、充填層内マイクロ波分布、非平衡局所加熱

はじめに

2050 年にカーボンニュートラルを達成するために、化学産業では、CO₂排出全体の 5%を占める化学プロセスの脱炭素化技術開発が重要であり、再生可能エネルギー電源を用いる産業電化技術が必須である。マイクロ波加熱は従来のボイラー・石油石炭燃焼加熱に代替する化学プロセスの電化技術候補として注目を浴びている。化学プロセスの中でも化学品を連続かつ高温で製造する固体触媒プロセスをマイクロ波加熱する技術開発は重要な選択肢となる。

この技術開発のためには、触媒層内の電磁波分布と電磁波の誘電損失により発生する熱の流れ挙動を解析し、反応層内の温度分布を解析することが重要である。しかしながら、ランダムな形状と粒径分布をもつ粒子の集合体である触媒充填層の電磁場分布計測と微視的な温度分布の測定は、リアル実験では実際不可能であった。そこで、これらを理論的に予測する CAE シミュレーションは、究めて有用な援用ツールとして注目される。

本論文では、触媒粉体充填層をマイクロ波加熱するときの、充填層内の電場分布と温度分布を、COMSOL Multiphysics を用いて解析し、その特長を論じる。

理論 / 実験設定

リアルラボ実験では、触媒粒子として、マグネタイト (Fe₃O₄) 粒子粉体を詰めた石英製円筒型反応管上部から、窒素気流をキャリアガスに混入した反応物質 (2-プロパノール) の気体を入力させ、触媒層内で反応した後、下部より流出する反応物と生成物 (アセトン) の混合気体をガスクロマトグラフにより分析する (図 1)。

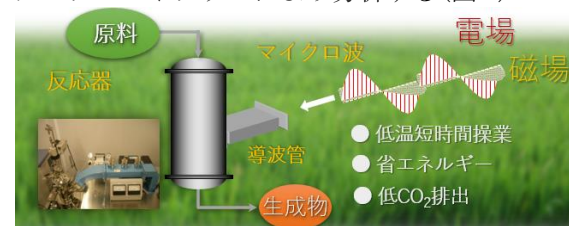


図 1. カarbonニュートラル対策としての産業電化：マイクロ波による化学プロセス駆動

マイクロ波照射キャビティは、理論解析を可能とするため、内部空間内に閉じ込める電磁波が基本定常波となるようにシングルモードキャビティとなる設計形状・サイズとした。

触媒層を配置する石英製反応管とアルミニウム製マイクロ波キャビティは、リアルラボ実験に用いたものをそれぞれジオメトリ化した。特に、キャビティ内部のマイクロ波発振アンテナの設計については、キャビティ内電磁波特性のシミュレーションが、リアルな電磁波特

性測定と合理的に一致することを確認した(図2).

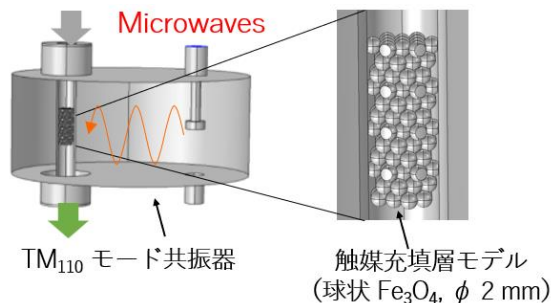


図2. キャビティ・反応管・触媒層のモデル化

実験系において、キャビティアンテナから発振されたマイクロ波は、触媒層内に侵入し、誘電体中での挙動として波長短縮と誘電損失を起こし、触媒層内中心に向かうほど誘電損失により熱として衰弱する。この挙動は、マクスウェル方程式により記述される。マイクロ波誘電損失によって発生した熱は、周辺に伝熱し、マイクロ波加熱特有の温度分布を形成する。

支配方程式 / 数値モデル / シミュレーション / 手法 / シミュレーションアプリの使用

触媒層内の電磁波の挙動はマクスウェル方程式で記述でき、誘電損失による熱発生と伝熱の結果として発生する触媒層内の温度分布が触媒反応速度を決定する。従って、本論文では、COMSOL Multiphysics を用いて、触媒充填層を設置した反応管をマイクロ波照射用キャビティ内に設置したモデルのジオメトリを作成し、RF モジュールならびに伝熱モジュールの連成解析により検討した。触媒は、マグネタイト(Fe₃O₄)で、その粒子の平均粒径を持つ真球の集合体をジオメトリとして用いた(図2)。リアル系における触媒粒子は、ランダムな形状と粒径に分布を有するが、今回はリアル系に近づける一歩手前の単純化モデルとすることで、粉体充填層内におけるマイクロ波挙動の原理的な理解を目的とする。

数値解析には、COMSOL Multiphysics ver5.2 に、RF モジュールならびに伝熱モジュールをアドオンしたソフトウェアを用いた。RF モジュールでは、下記支配方程式(1)を、

$$\nabla \times \mu_r^{-1}(\nabla \times E) - \kappa_0^2 \left(\epsilon_r - \frac{j\sigma}{\omega\epsilon_0} \right) E = 0 \quad (1)$$

伝熱モジュールでは、支配方程式(2-1)(2-2)を用いた。

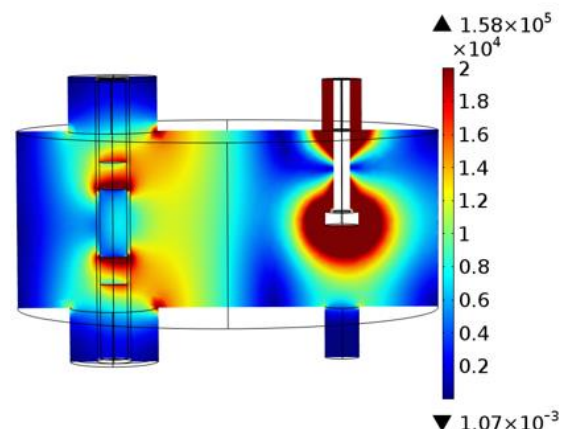
$$\rho C_p u \cdot \nabla T + \nabla \cdot q = Q + Q_{ted} \quad (2-1)$$

$$q = -k \nabla T \quad (2-2)$$

ジオメトリとして与えたアンテナをポートとして設定し、電磁波(周波数領域)インターフェースならびに伝熱(固体)インターフェースを時間依存として計算を実行した。

実験結果/シミュレーション結果/考察 シミュレーション結果

キャビティ内の電場分布を図3に示す。例えば触媒層温度を600℃に設定した時には、ア



13.7W (触媒層中心部分が600℃)

図3. キャビティ内の電場分布

ンテナ周辺ならびに触媒層上下に強い電場分布が見られる。さらに、触媒層内の電場分布(図4)を見ると、触媒粒子接触点に強い電場が集まっている。触媒層内では、電場は周期的な触媒粒子の配列に従い、接触点に集中する周期構造を形成している。

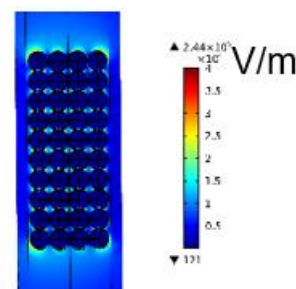


図4. 触媒層内の電場強度分布

このような分布により触媒層内に侵入した電磁波は、誘電体である触媒粒子内で誘電損失により熱に変換し、層内に拡散する。その定

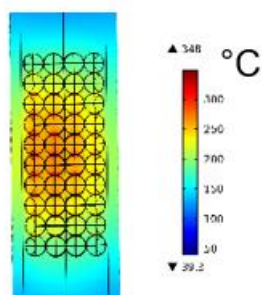


図 5. マイクロ波照射下触媒層内の温度分布

常状態の温度分布は図 5 となる。すなわち、最も熱が蓄積する中心部の温度が最も高温となり、熱が周囲環境に失われる側面の温度が最も低くなる。そして、中心部と側面の間には、熱の拡散によって逆放物線様の温度分布が形成される。触媒層内中心部の座標軸

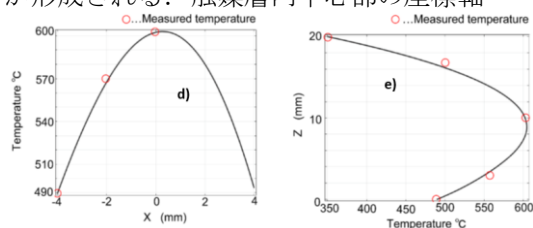


図 6. マイクロ波照射下触媒層内の温度分布：層内中心を起点に、水平軸ならびに垂直軸方向

原点を起点に、水平面ならびに垂直面上の温度分布をグラフ化したのが、図 6 である。赤丸は、実測値を表し、黒色線分でプロットし

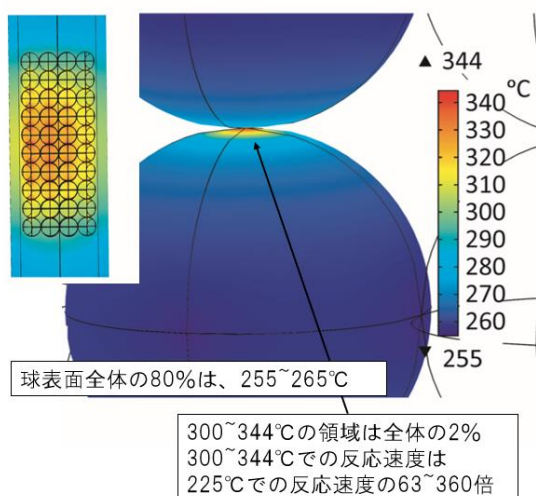
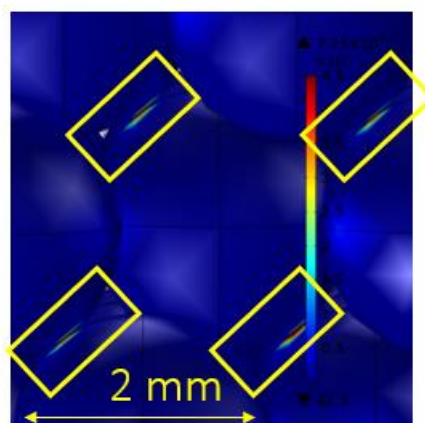


図 7. マイクロ波照射下触媒粒子表面の温度分布 (拡大)

たシミュレーション温度がよく合致していることがわかる。

電場が触媒粒子の接触点に集中していることを述べたが、その部分の温度分布を拡大すると図 7 が得られる。接触点の温度(344°C)は、粒子の大部分(255°C)に比べて、89°C高い局

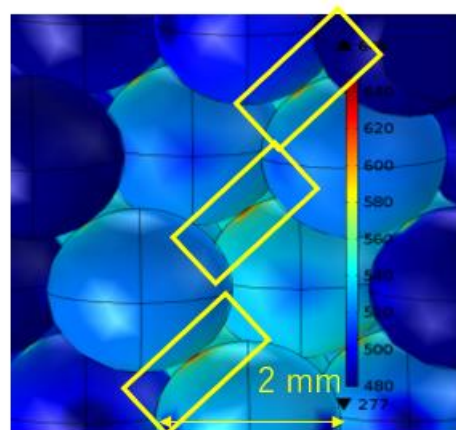
電磁界シミュレーション



触媒粒子接触点(200 μm)の領域に**450倍**の強電界領域が発生

図 8. 触媒粒子接触点に集中したマイクロ波電場

伝熱シミュレーション



触媒粒子接触点(200 μm)の領域の温度が周囲より**100°C以上**升温

図 9. 触媒粒子表面温度分布 (拡大)

所加熱が起こっている。図 8 に、接触点を拡大し、電場分布をマッピング可視化した。粒子の充填層内では、接触点への電場集中が起こ

り(図 8), そこで強電場の誘電損失が起こり, 結果的に非平衡な局所加熱が発生している(図 9). この現象は, SiC 真球を用いたリアル実験で実際に観測し, 証明することができた(図 10). 粒径 2.38mm の SiC 粒子を 2 個接触させた形状集合体にマイクロ波照射加熱を行い, 熱発光から粒子表面の温度分布を求めたところ, 接触点では 1200℃と, 球体表面温度 1000℃に比べて, 200℃高いことが確認できた.

局所温度の実測

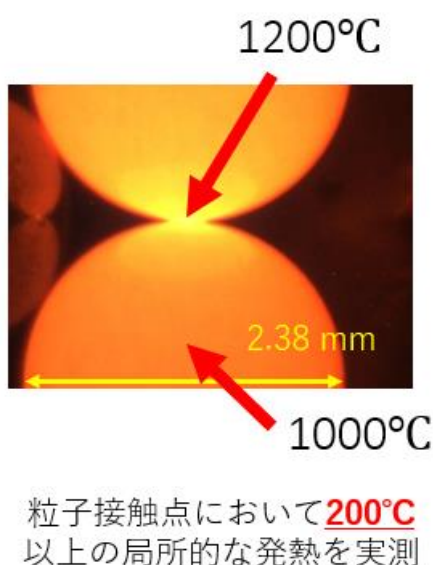


図 10. SiC 球表面のマイクロ波照射下温度実測

化学反応実験結果

窒素気流キャリアに 2-プロパノールを気体として混入し, この触媒層に流すと, 触媒表面で脱水素反応が進行し, アセトンが生成する. このアセトン生成反応の速度 (単位時間あたりの反応量) を, ガスクロマトグラフという分析器を用いて決定した. この実験方法は, 触媒化学における流通系反応実験と呼ばれる. この手を用いて, マイクロ波照射下と通常加熱 (電熱線加熱) の双方で加熱したときの, 反応速度を調べ, 比較検討した.

図 11 にその結果を示す. ここに示したグラフは, 横軸に接触時間, 縦軸にアセトン収率をプロットしている. 接触時間とは, 反応物質である 2-プロパノールが触媒層に接触している時間であり, 反応時間として解釈する. アセトン収率は, 反応速度と読み替えることができる. Fig. 11 は, 200, 225, 250℃で反応を行ったときの, 接触時間 (反応時間) と収

率 (反応速度) の関係を示しており, どれも反応速度は反応時間に比例することから, 理論に従う理想的な反応系となっていることがわかる.

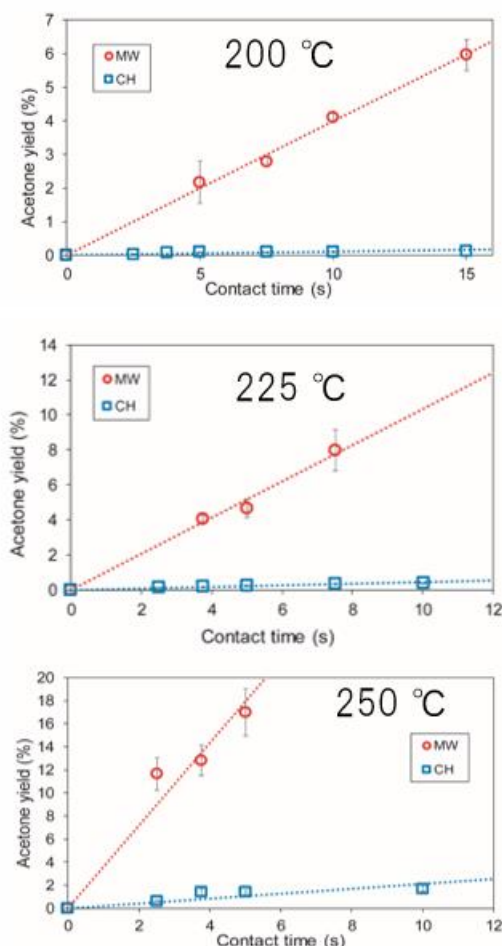


図 11. 2-プロパノール脱水素反応

Fig. 11 の 3 つの温度 (200, 225, 250℃) に対して, 通常加熱に比べ, マイクロ波加熱では, 10-20 倍の反応速度が得られている.

反応速度の対数を, 反応温度の逆数としてプロットは, アレニウスプロットと呼ばれ, アレニウスプロットで得られる直線の傾きは, 化学反応の活性化エネルギーを, 縦軸の切片は, 頻度因子と呼ばれる係数を与える. 図 12 は, Fig. 10 から作成したアレニウスプロットである. きれいな直線関係は, この化学反応系の理論解析に適した挙動を示しており, 得られた直線から見かけの活性化エネルギーを得ることができる. アレニウスプロットの傾きは, マイクロ波照射下では通常加熱に比較し, 小さくなっていることから, 見かけの活性化エネルギーのマイクロ波照射下での減少

として観測される。この見かけ活性化エネルギー低下は、本研究だけでなく多くのマイクロ波化学研究結果として報告されてきたものである。

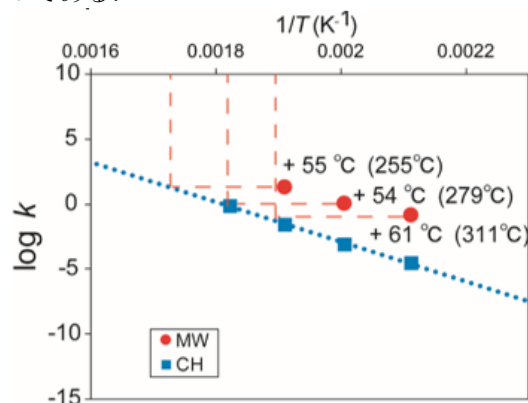


図 12. アレニウスプロット

マイクロ波効果のひとつの仮説提案-シミュレーションの有する研究開発力

ここまでで述べたシミュレーションならびにリアルラボ実験をもとに、マイクロ波化学におけるマイクロ波効果についてひとつの仮説を提案したい。

「マイクロ波照射下での化学反応が、見かけ上、同じ温度で行っているのにも拘わらず、通常加熱より加速される現象」をマイクロ波効果とよぶことがある。固体触媒系に限定すれば、マイクロ波効果として、「シミュレーションによって予見された触媒粒子接触点における非平衡局所加熱現象が見かけの反応速度加速現象」を提案する。一方、「電場、磁場が化学反応経路自体に影響を与える特殊効果」と提案している研究事例もあり、今後、これらを明確に区別して論じることが重要である。

本論文では、マイクロ波化学におけるマイクロ波特殊効果は、反応系の構造によって分類しつつ論じるべきものであり、特にマイクロ波エネルギーの損失過程の同定・確認がその理解の鍵となることを提言する。

結論

Comsol Multiphysics を用いて、触媒充填層内の電磁場分布ならびに温度分布を求めることができた。充填層内の触媒粒子の接触点に電場集中が起こり、そこで起こる誘電損失により局所加熱が起こることが示された。本研究では、このマイクロ波照射下の非平衡局所加熱をモデル化合物を用いて、ラボ実験で検証で

きた。固体触媒による 2-プロパノールの脱水素化学反応が、マイクロ波照射下では、通常加熱に比べ 10-20 倍され、逆に 55-61 °C の温度低下として観測される。このマイクロ波特殊効果と呼ばれる固体触媒反応の促進現象は、マイクロ波照射下における触媒粒子接触点における局所加熱現象が原因となっていると理解できる。

参考文献

- [1] N. Haneishi, S. Tsubaki, M. M. Maitani, E. Suzuki, S. Fujii, Y. Wada, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 56 (27): 7685–7692, 2017.
- [2] N. Haneishi, S. Tsubaki, E. Abe, M. M. Maitani, E. Susuzki, S. Fujii, J. Fukushima, H. Takizawa, Y. Wada, *Scientific Reports*, 9, 222, 2019

謝辞

本研究は、科学研究補助費基盤研究 (S) 17H06156 ならびに基盤研究 (A) 25249113 によって資金の一部の支援を受けて推進した。また、本研究の実験、シミュレーション、解析は、筆者が東京工業大学教員であったときに行ったものであり、当時の和田研究室所属の学生、教職員、研究員のみなさまに感謝いたします。特に当時の博士後期課程学生、羽石直人氏の学位論文研究の一部であることを明記する。本研究に多大な貢献をした共著者の一人である故鈴木榮一博士にこの小文を捧げたい。