

マイクロ波駆動の固体触媒反応における マルチスケール高温場の理解と制御

Understanding and Control of Multiscale High-Temperature Fields in Microwave-Driven Heterogeneous Catalytic Reactions

岸本史直¹⁾, 石橋涼¹⁾, 高鍋和広¹⁾

Fuminao Kishimoto, Ryo Ishibashi and Kazuhiro Takanabe

1) 東京大学 工学系研究科 (〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1, E-mail: kfuminao@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp)

Efforts are underway to develop microwave-driven chemical reactors that can operate using renewable energy sources, as part of the green transformation (GX) of the chemical industry. When microwaves are irradiated onto solid catalysts inside the reactor, multiscale hotspots—ranging from the mesoscale (mm– μm) down to the atomic scale (\AA)—are generated. In this paper, we will provide an overview of our experimental measurements and catalyst design strategies aimed at controlling these hotspots. Furthermore, we will discuss future perspectives on integrating these approaches with computational engineering methods.

Key Words : *Heterogeneous catalysis, Microwave irradiation, Hotspots,*

1. はじめに

カーボンニュートラル社会の実現に向け、化学産業電化による再生可能エネルギーの導入と、それに伴うCO₂排出量削減が望まれる。従来の化学反応器はボイラー加熱などによって運転されており、局所でのCO₂排出を伴う。このような背景のもと、電気加熱技術としてのマイクロ波駆動の触媒プロセスが注目を集めている。近年、世界中の多くの研究者がマイクロ波駆動の触媒プロセスの研究に注力しており、革新的なプラスチック分解¹や熱化学水分解²などが報告されている。

マイクロ波は誘電性、磁性、および導電性を持つ物質へ直接伝播することで熱を発生させる。これによりマイクロ波は通常の加熱方法ではなしえない物質選択的かつ高速加熱を実現する。例えば、反応ガスを加熱せずに固体触媒のみを選択的に加熱できるため、省エネ化につながる

と期待される。

しかし、このようなマイクロ波による触媒選択加熱は、よりミクロなスケールでの複雑な現象を引き起こすため、それを理解し制御することは容易ではない。図1には、触媒層内部で起こる原子スケール($\sim\text{\AA}$)³からナノメートルスケール($\sim\text{nm}$)⁴、メソスケール($\sim\mu\text{m}$)⁵に至る様々なスケールでの局所高温場の発生を示している(図-1)。これらの局所高温場を能動的に作り出すことで、触媒反応器の省エネ化や革新的な反応駆動につながることを期待される。一方で、温度測定法は赤外放射温度計による表面温度測定に限定される傾向にある。すなわち、従来行われてきた実験的方法のみでマイクロ波照射下の触媒反応器内の温度分布を理解することは困難である。触媒化学の観点で言えば、マイクロ波照射下でのマルチスケールな高温場を評価・理解し、反応の描像を厳密に議論し、そのうえで

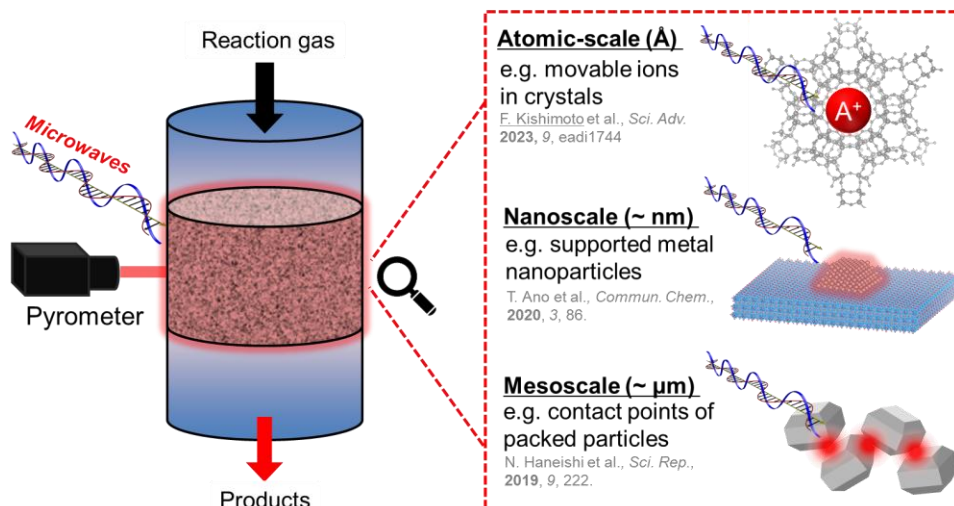


図1 マイクロ波照射下の固体触媒反応器に生じるマルチスケールな局所高温場

能動的制御に向けたモデリングをすることが必要不可欠である。

本発表では、著者らのグループが実験的方法によって行ってきた原子スケールから触媒反応器スケールに至る、マルチスケールな局所高温場の理解に向けた研究を紹介し、そのうえマルチフィジックスモデリングに期待することを将来展望としてまとめることを目的とする。

2. 原子レベルのホットスポットの理解

マイクロ波照射下において、ゼオライト細孔内に導入した金属カチオンが原子レベルで選択的に加熱されることを実験的に証明し、メタン酸化反応に応用した(図2)³。種々のアルカリ金属カチオン(Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+)を交換したFAU型ゼオライト($\text{Si}/\text{Al}=2.8$)について、窒素ガス雰囲気下の915 MHzマイクロ波照射による加熱試験を行った。調査したゼオライトの中で Cs^+ カチオンを交換したゼオライト(Cs^+ -FAU)は、50 W程度のマイクロ波により効率的に加熱され、40 W程度で500 °Cに安定した。そのため、以降はこの触媒について様々な評価を行った。

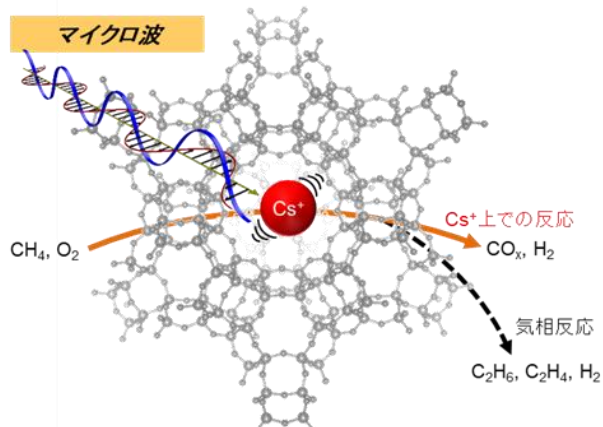


図2. ゼオライト細孔内の金属カチオンの選択加熱に基づくメタン酸化反応

高いマイクロ波加熱特性を示した Cs^+ -FAUについてメタン酸化反応を行った。 Cs^+ カチオンサイトがメタン酸化反応の活性サイトであることは、メタン雰囲気下での赤外分光測定と Na^+ -FAUがメタン酸化反応に活性を示さなかったことから確認した。図3に通常加熱とマイクロ波加熱下でのメタン酸化反応の反応結果を示す。マイクロ波加熱における450-550 °Cでの反応速度は通常加熱における650-750 °Cでの反応速度と同等であった(図3(a))。また、速度論解析の結果からマイクロ波と通常加熱では反応メカニズムが変化していないことを踏まえると、これはマイクロ波照射下ではメタン酸化反応の活性点である Cs^+ カチオンがゼオライト骨格に対して200 °C程度選択的に加熱されているためであると結論付けられた。さらに、メタン転化率15 %での生成物の選択率を比較すると、通常加熱730 °Cでは含酸素生成物(CO や CO_2)の選択率が86.5 %であるのに対して、マイクロ波加熱500 °C(活性点は730 °C

相当)では97.3 %へ向上することが分かった(図3(b))。通常加熱では、触媒とガスが同じ温度まで加熱されることで、副反応であるガス中でのメチルラジカル生成が進行し、ラジカルカップリング反応によるエタンが生成する。一方で、マイクロ波加熱においては Cs^+ のみが選択的に加熱されることで気相での反応が相対的に抑制されるためであると考えられる。このように、マイクロ波によって触媒活性点へ熱エネルギーを集中させることによって省エネルギー化および高度な触媒反応制御が可能であることが分かった。

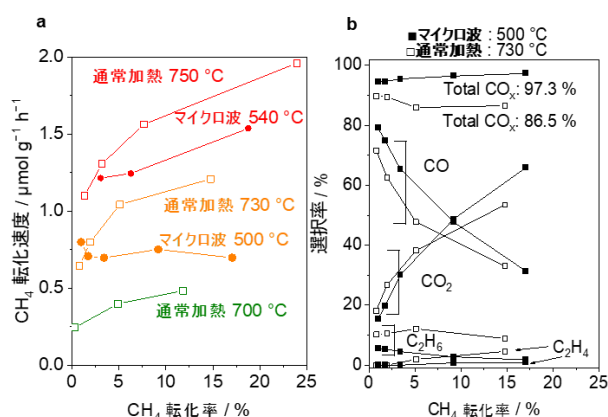
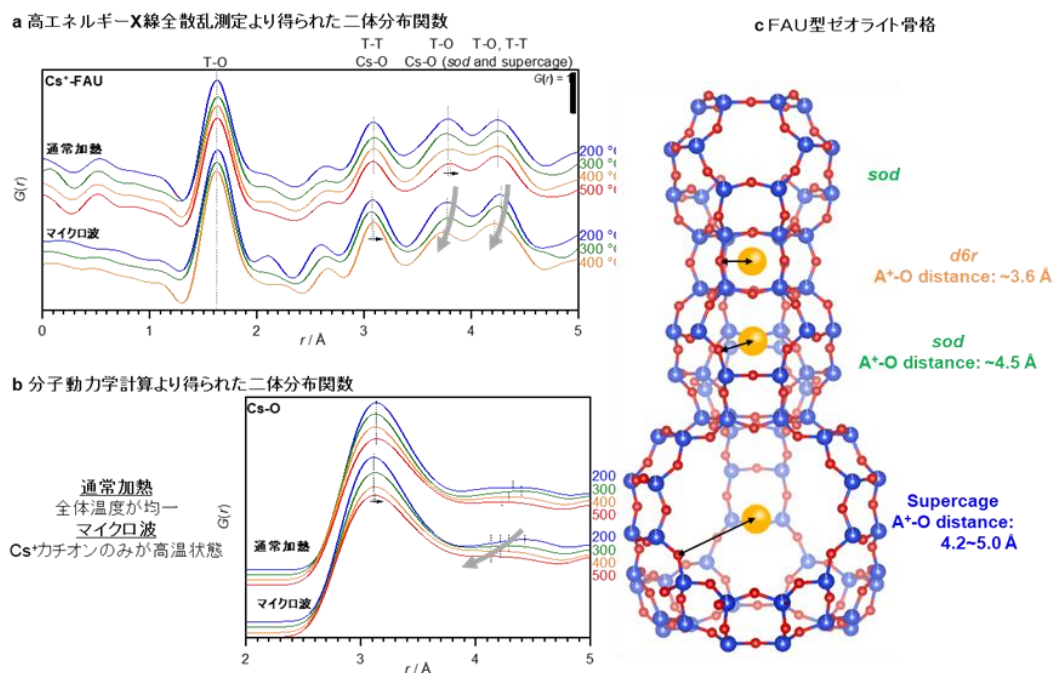


図3: Cs^+ -FAUにおけるメタン酸化反応の結果(a)メタン転化速度とメタン転化率の関係、(b)生成物選択率とメタン転化率の関係

このような原子レベルの局所高温場を実験的に証明するために、高エネルギーX線全散乱法に着目した。測定したX線全散乱パターンをフーリエ変換することで、ゼオライト触媒中の二体分布関数を得ることができる。図4(a)には、通常加熱およびマイクロ波加熱下での Cs^+ -FAUの二体分布関数を示す。マイクロ波照射下では Cs^+ カチオン周辺に帰属されるピークに通常加熱では見られない特異的なシフトがみられた。このピークシフトは、マイクロ波照射による Cs^+ カチオンの原子レベル選択加熱によって、ゼオライト細孔内での相対的な変位が起こっていることを示している。

さらに詳細な議論を行うため、分子動力学計算を用いたシミュレーションを行った。ゼオライト骨格を200 °C、300 °C、400 °C、500 °Cに保った状態で Cs^+ カチオンのみを350 °C、475 °C、630 °C、750 °Cに加熱し、二体分布関数を予測した(図4(b))。この結果、からもX線全散乱スペクトルから得た二体分布関数と同様のピークシフトが予測され、以上の結果より、マイクロ波照射下ではゼオライト細孔内のアルカリ金属カチオンが選択的に加熱されることが実証された。

以上の結果に基づき、マイクロ波照射によって誘起される原子スケールの局所高温場を理解し、触媒反応に応用することに成功した。これが、マイクロ波照射によって引き起こされる(触媒反応に関与する中では)最も小さな



スケールの局所高温場であろう。また、分子動力学シミュレーション速度についてアレニウスプロットを作成した (図 6(b))。

図 4: 高エネルギーX線全散乱測定と分子動力学計算に基づく Cs⁺イオン選択加熱の実証

レーションを用いた実験結果の解釈なども行い、計算機的手法との橋渡しも行った。

3. ナノメートルスケールから触媒層全体のホットスポットの理解へ

前章では、モデルサンプルを対象として、X線計測法などを用いた微視的なホットスポット評価手法を確立したが、更に大きなナノスケールあるいはメソスケールで生じるホットスポットの定量的な評価は、乱雑さが加わるためより困難なものとなる。ここでは、Ru/CeO₂触媒を用いたアンモニア (NH₃) 合成反応の熱力学平衡と反応速度論を組み合わせ、触媒充填層内部のホットスポット温度および比率の推定法を紹介する⁶。

バッチ型反応器を用いた反応を行うことで、初期におけるアンモニア生成速度はホットスポットの比率を反映する示量性状態量となり、十分な反応時間が経過したのちの窒素・水素・NH₃の平衡ガス組成は、ホットスポット温度に対する示強性状態量となる。また、これらのホットスポットの起源を微視的に評価するため、マイクロ波下X線吸収分光法を行い、Ruナノ粒子およびCeO₂担体それぞれの局所温度を評価した。

図 5 に、バッチ型反応器内の NH₃ 蓄積量の時間変化を示す。初期の H₂ 分圧は 75 kPa、N₂ 分圧は 25 kPa である。T_{surf}が高くなるにつれて、反応初期のアンモニア生成速度は向上し、到達可能な平衡 NH₃ 濃度は低下した。

まず、各 T_{surf}における平衡状態の NH₃ 濃度から温度推定 (T_{eq}と表記) を行い、図 6(a)にまとめた。いずれの測定でも、T_{eq}は T_{surf}よりも 100 °C 程度高い。この結果は、触媒層内部に赤外放射温度計では検出できない局所高温場が存在することを示す。一方で、反応初期の NH₃ 生成

マイクロ波加熱において T_{eq}を変数としたアレニウスプロットを通常加熱と比較することで、その温度に相当する局所高温場の比率を推定できる。今回の反応管サイズでは、全体の 10 %程度であることを見積もられた。

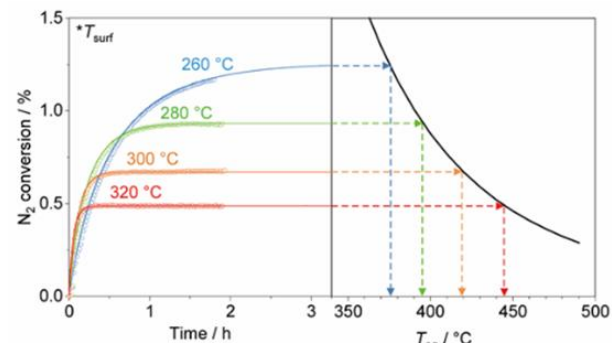


図 5: バッチ型反応器内での NH₃ 蓄積の時間変化と温度への変換

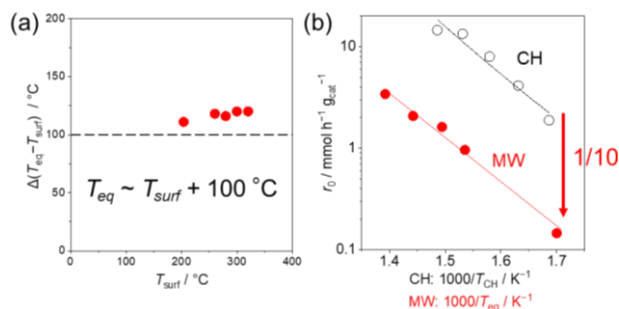


図 6: (a) 熱力学平衡からの局所高温場の温度推定、(b) 速度論からの局所高温場の比率推定

このような局所高温場が、触媒層内のどのような位置

に存在するかを理解することは、モデリングに向けて極めて重要である。我々は、マイクロ波照射下での X 線吸収分光測定を行い、Ru 由来の吸収波形と CeO₂ 担体の吸収波形を比較して、Ru ナノ粒子と CeO₂ 担体それぞれの局所的な温度を算出した。図 7(a)には、Ru と CeO₂ の温度は、触媒表面温度と比較して 100 °C 程度高い温度であることが明らかとなった。

一方で、Ru と CeO₂ には大きな温度差はないことが示唆された (図 7(b))。すなわち、この触媒中に存在する局所高温場は、Ru ナノ粒子の局所的な加熱によるものではないことが分かる。過去の研究では、SiO₂ 担体上の Pt ナノ粒子の局所高温場が報告されているが、この系は Pt と比較して SiO₂ が十分に低いマイクロ波吸収能を示すことが局所高温場の要因となっていると考えられる。一方で、今回の Ru/CeO₂ 触媒においては、CeO₂ 担体も十分に高いマイクロ波吸収能を有するため、Ru ナノ粒子への局所高温場の誘起は起こらなかったものと考えられる。触媒層内に存在する表面温度よりも 100 °C 程度高い局所高温場は、おそらくメソスケールの粒子接触点であると考えられる。

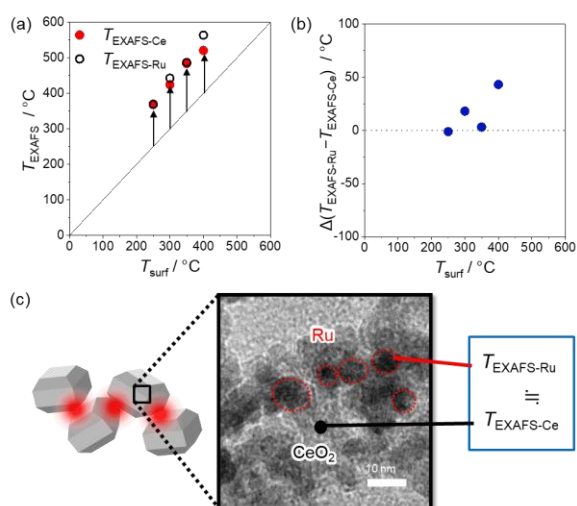


図 7(a) 広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) から求めた Ru ナノ粒子と CeO₂ 担体の局所温度と、(b) それらの差分。(c) 触媒中の局所高温場の模式図

4. モデリングに期待すること (将来展望)

以上、原子スケールからメソスケールに至るまでの触媒反応器内で生じるマイクロ波照射下での局所高温場について、実験的な方法によって明らかになってきた事実をまとめた。これらの個別の現象を体系化し、マルチスケール高温場を能動的に制御するための触媒あるいは触媒反応器の設計指針を構築するためには、マルチフィジックスモデリングとの協奏的な研究開発が欠かせないだろう。以下では、「学理体系化に向けて」と「社会実装化に向けて」の二つのトピックスで、モデリングに期待する将来展望についてまとめたい。

(a) 学理体系化に向けて

マイクロ波選択加熱がバルクスケール(~cm)からミクロなスケール(~nm)に至るまで様々なスケールで起こることは述べてきたとおりである。一方、高温マイクロ波環境での温度測定法は、赤外放射温度計による表面温度測定に限定される傾向にある。すなわち、測定温度と反応場温度は異なることに常に注意するべきである。しかしながら、しばしば研究者はマイクロ波照射によってもたらされる測定温度以上の反応速度増加、選択率向上に直面することがあり、場合によっては「非熱効果」として報告されてきた。このことは、マイクロ波照射下での触媒反応メカニズムが厳密に議論できておらず、物理化学的な描像に基づく学理体系が十分に整っていないことを意味する。触媒化学の観点で言えば、マイクロ波照射下での触媒反応場の選択加熱を原子レベルで評価し、反応の描像を厳密に議論することが必要不可欠である。

この点においてモデリングに期待することは、実験結果からより「ミクロなスケールへと外挿」する手法の開拓である。興味の対象は、化学反応あるいは分子がマイクロ波によってどのような影響を受けるかである。一方で、我々が実験データとして得ることのできる情報は、触媒表面の温度 (サーモグラフィ像) と反応の結果である。これらをつぎつづけるためには、マルチフィジックス法と、例えばDFT法やMD法などとの連成的な解法が必要であると考えられる。

(b) 社会実装化に向けて

これらの基礎研究が目指す先は、マイクロ波駆動の固体触媒反応器の実装化である。実験室で個別に観測可能な現象をまとめあげ、どのような実装方法が検討できるか、そして結果として従来の反応系と比較してどれだけのメリットがあるかを事前に予測できる必要がある。

直感的なジレンマは、実験室スケールの反応器では原子・ナノスケールの高温場がもたらすメリットが大きく見えやすいが、実装機サイズになるとこれらのメリットはより弱まり、メソスケールやより大きなスケールでのメリットのほうが強まることである。これらを、実際に予測立てるためには、実験室の結果から「マクロなスケールへの外挿」する方法が必要であり、図1にマルチスケール高温場の描像に、もう一つオーダーの大きな概念をもたらすようなマルチフィジックスモデリングが望まれる。

参考文献

- [1] X. Jie et al., *Nat. Catal.* **2020**, 3, 902–912.
- [2] J. M. Serra et al., *Nat. Energy* **2020**, 5, 910.
- [3] F. Kishimoto et al., *Sci. Adv.* **2023**, 9, 1744.
- [4] T. Ano et al., *Commun. Chem.* **2020**, 3, 86.
- [5] N. Haneishi et al., *Sci. Rep.* **2019**, 9, 222.
- [6] T. Suguro et al., *ChemCatChem*, **2024**, 16, e202301598.