

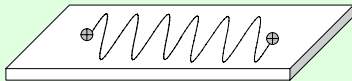
ガラスキャピラリーを利用したリアクター設計

(千葉大工) 高橋亮治・佐藤智司・袖澤利昭

小型携帯可能な触媒リアクターの構築方法

マイクロリアクター

ガラス基板上に反応流路を刻み貼り合せて構築



触媒反応への利用の難点

作製に特殊な設備・技術が必要
 流路設計が複雑・長さを稼ぐのが困難
 反応容積に対し大きなガラス体積
 (重量増加・大きい熱容量・温度制御の難しさ)
 触媒成分の均一な担持法の確立

キャピラリーリアクターの考察

キャピラリー内壁上に触媒成分を担持

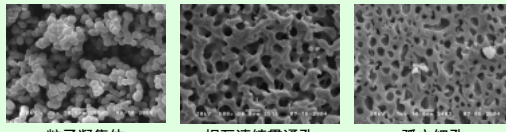


GC分離カラムとして広く利用されている(汎用技術が使える)

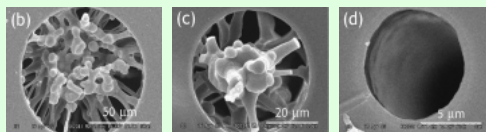
容易な流動場の構築

延伸容易なストレートチャンネルによる高いガス流速・低い圧損
 薄いガラス壁・大きな相対反応体積

ゾルゲル過程で誘起された相分離の過渡構造を凍結して得られる多様なモルフォロジー



制限空間内における濡れによる特殊な相分離過渡構造の発達



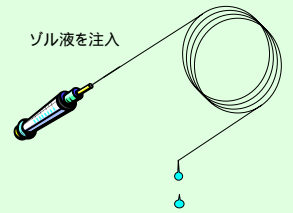
K. Kanamori et al, Colloids Surf. A, 241 (2004) 215

キャピラリー内部へ触媒成分を有するシリカゲル層を均一に構築可能

キャピラリーリアクターの作製方法

Si(OEt)₄ (TEOS)
 -(OC₂H₄)_n - (PEO)
 Water
 HNO₃
 (Cu(NO₃)₂)

ゾル液を注入



50 密閉・静置してゲル化

50 乾燥・300 焼成

SEM, TEM による構造観察

示差熱・熱重量分析

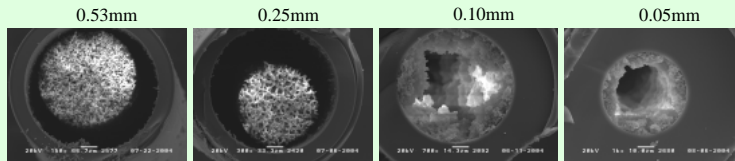
吸着法による細孔構造評価

ガスクロカラムとしての特性評価

触媒リアクターとしての特性評価

通常の相分離
 乾燥時に収縮・剥離

ロッド状シリカゲル



TEOS: PEO: H₂O: cHNO₃ = 14: 1.2: 16: 1.6 (重量比)

キャピラリーの内径によって形成されるモルフォロジーが変化する

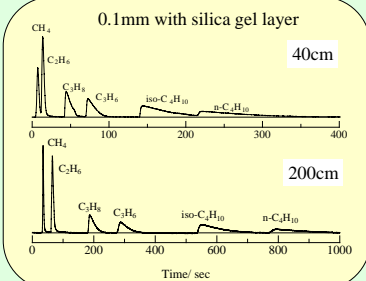
内径0.1mm 以下で安定した層構造を形成可能

シリカガラス壁面とPEO相互作用



濡れ転移・層状構造

GCカラムとしての分離能



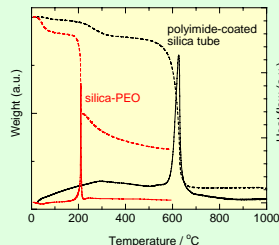
| Hydrocarbon | R.T. / sec | HETP / mm |
|------------------------------------|------------|-----------|
| CH ₄ | 35 | 2.97 |
| C ₂ H ₆ | 65 | 2.92 |
| C ₃ H ₈ | 188 | 3.75 |
| C ₃ H ₆ | 288 | 3.80 |
| iso-C ₄ H ₁₀ | 533 | 5.57 |
| n-C ₄ H ₁₀ | 800 | 3.82 |

粒子充填カラム(4mm, 1m)の分離能

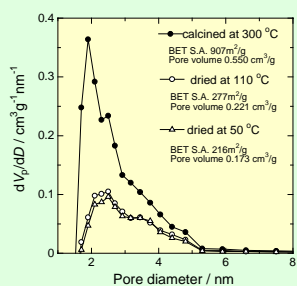
| Silica gel | R.T. / sec | | HETP / mm | |
|------------|-----------------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|
| | CH ₄ | C ₂ H ₆ | CH ₄ | C ₂ H ₆ |
| Q-3 | 65 | 424 | 8.27 | 4.65 |
| Q-6 | 32 | 74 | 8.12 | 7.14 |
| Q-10 | 27 | 40 | 6.53 | 8.48 |
| GL silica | 75 | 535 | 6.55 | 3.66 |

充填カラムより優れたカラム特性
 短時間分析
 高分離能
 微量分析

R. Takahashi et al, J. Ceram. Soc. Japan, 113 (2005) 634.

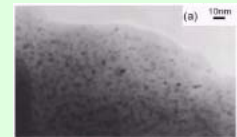
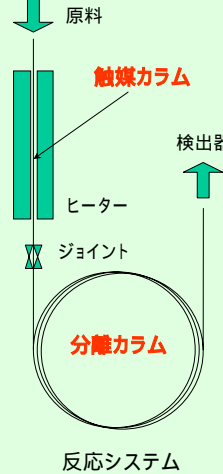
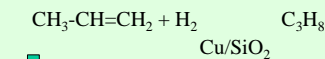


TG-DTA分析結果

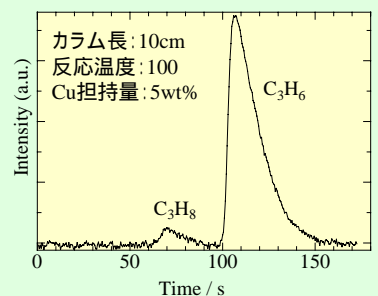


シリカゲルの細孔径分布

カラムリアクターの作製と実証



Cu/SiO₂のTEM像



パルス反応の結果

表面修飾したシリカゲル層を内面に有したシリカキャピラリーはGCカラムや触媒マイクロリアクターとしての機能を発現する。

PEOの利点: シリカガラスとの相互作用による容易な濡れ転移
 低温焼成で分解できる

GCカラム分離能の向上

メソ孔サイズの制御
 シリカゲル層厚みの制御

リアクター性能の向上

反応カラム長の延伸
 活性種・担持量の変更

リアクターとしての利点

特殊装置を用いない簡便な作製と評価
 小リアクター体積による小熱容量
 温度制御の応答性が高く実用上有利
 カラム長変化による接触時間の制御
 低温での低活性・高選択率の条件でも十分に反応を進めることが可能
 異性能カラムの連結による高機能化
 活性種・担持成分を変えたカラム作製