

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	炭化水素の部分酸化のためのコンパクト固定層流通式反応器における周期的変動操作に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	堀江孝史
Author(English)	Takafumi Horie
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第7173号, 授与年月日:2008年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:黒田 千秋,相田 隆司
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第7173号, Conferred date:2008/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:.
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

博士（工学）論文

炭化水素の部分酸化のための  
コンパクト固定層流通式反応器における  
周期的変動操作に関する研究

東京工業大学大学院理工学研究科  
化学工学専攻

堀江 孝史

炭化水素の部分酸化のためのコンパクト固定層流通式反応器  
における周期的変動操作に関する研究

目次

第 1 章	序論	1
1 - 1	非定常操作による反応成績の改善	1
1 - 2	多機能型反応器としてのコンパクト反応器	7
1 - 3	マイクロリアクターと変動操作の複合化	14
1 - 4	本論文の目的	18
第 2 章	周期的濃度変動操作を目指した高温接触酸化 反应用マイクロリアクターの設計および作製	
2 - 1	緒言	20
2 - 2	マイクロリアクターの作製	
2 - 2 - 1	マイクロリアクターの設計指針と構造	24
2 - 2 - 2	マイクロリアクターの材質と接合法	27
2 - 3	マイクロリアクター組立および実験方法	
2 - 3 - 1	触媒塗布に関する部品の処理	29
2 - 3 - 2	組み立て方法と接合処理	29
2 - 3 - 3	漏れ試験	29
2 - 3 - 4	圧力損失の測定法	30
2 - 3 - 5	パルス応答曲線	30
2 - 4	結果および考察	
2 - 4 - 1	マイクロリアクターの漏れの評価	32
2 - 4 - 2	マイクロリアクター内の流れの状態	36

2 - 4 - 3	マイクロリアクターモジュール内部の 均一性 -----	36
2 - 4 - 4	マイクロチャンネル内流速 -----	39
2 - 5	本章の総括 -----	42
第 3 章	流量の層内温度に与える影響：周期的流量変 動操作の可能性	
3 - 1	緒言 -----	43
3 - 2	モデル式の導出，触媒調製および実験方法	
3 - 2 - 1	計算モデル -----	48
3 - 2 - 2	触媒調製，実験装置および反応器加熱 方法 -----	51
3 - 2 - 3	流量依存性に関する定常操作実験方法	54
3 - 2 - 4	周期的流量変動操作の実験方法 -----	54
3 - 3	結果および考察	
3 - 3 - 1	触媒層温度および転化率分布の計算 --	57
3 - 3 - 2	周期的流量変動操作の計算的検討 -----	61
3 - 3 - 3	周期的流量変動操作の実験的検討 -----	69
3 - 3 - 4	定常操作における流量が触媒層温度に 与える影響 -----	74
3 - 4	本章の総括 -----	78
第 4 章	二段触媒層反応器を用いたプロパンの酸化的 二量化	
4 - 1	緒言 -----	80
4 - 2	実験装置および実験方法	
4 - 2 - 1	触媒調製および充填方法 -----	86

4 - 2 - 2	実験装置 -----	87
4 - 2 - 3	分析方法 -----	87
4 - 2 - 4	流量依存性に関する定常操作実験方法	88
4 - 3	結果および考察	
4 - 3 - 1	二段触媒層と混合触媒層の比較 -----	89
4 - 3 - 2	触媒間に不活性物質を入れることによる影響 -----	92
4 - 3 - 3	周期的濃度変動操作適用への可能性 --	97
4 - 3 - 4	マイクロリアクターの二段触媒層としての利用に関する検討 -----	98
4 - 4	本章の総括 -----	103
第 5 章 マイクロリアクターを用いた周期的濃度変動操作によるプロピレンの酸化的二量化		
5 - 1	緒言 -----	104
5 - 2	実験方法および反応器形状と触媒充填方法	
5 - 2 - 1	マイクロリアクターと充填層反応器の形状と実験装置 -----	108
5 - 2 - 2	触媒調製と充填法 -----	110
5 - 2 - 3	実験操作および温度制御, 分析方法 --	111
5 - 3	結果および考察	
5 - 3 - 1	定常操作実験におけるマイクロリアクターと充填層反応器の比較 -----	114
5 - 3 - 2	周期的濃度変動操作におけるマイクロリアクターと充填層反応器の比較 -----	118
5 - 4	本章の総括 -----	126

第 6 章	総括	
6 - 1	研究結果の総括	127
6 - 2	結言	130
	Nomenclature	131
	Literature Cited	133
	謝辞	138

## 第 1 章 序論

### 1 - 1 非定常操作による反応成績の改善

非定常操作は意図的にある操作変数に対して変動を加えることによって、定常操作における最適化された選択率や反応器効率を超えることを目的として発展してきた (Silveston *et al.*, 1995). 通常の触媒反応プロセスでは、原料は組成、温度、流量、圧力が変化しない状態 (定常状態) で反応器に供給される。これは、現象を予測することや操作を容易にするという点で好ましいからである。しかし、化学反応には平衡論的制約があり、ある一定値まで反応が進行するとそれ以上の効率で目的生成物を得ることはできない。そこで、操作変数を周期的に変化させることによって、平衡論的な制約を受ける結果を超えること、もしくは熱力学的に不可能な反応でも可能にすることが非定常操作に期待されているのである。非定常操作において変動させることのできる変数として広く研究が行われているのは、反応物の濃度、温度、圧力、流路の向きである。中でも濃度を変動させる周期的濃度変動操作は効果が現われやすく、その研究例は多い。

周期的濃度変動操作とは、**Figure 1-1**に例を示したように複数の原料を時間的に分離して反応器に導入する操作である (Silveston, 1998). すべての反応プロセスにおいて、気相中に含まれる複数の原料は直接相互作用するわけではなく、触媒表面上への吸着や脱離、素反応、触媒中の拡散などさまざまな過程が存在している。原料を混合して供給する定常操作ではそれぞれの過程はある一定の速度で進行するが、原料を隔

離して導入する周期的濃度変動操作では，それぞれの素過程を最適化することができる．たとえば  $A+B\rightarrow P$  という簡単な固体触媒反応を考える．AとBの反応であることから，AとBは同時に気相に存在することが必須であるように思われるが，炭化水素の部分酸化の場合には，次のように炭化水素と酸素が同時に気相に存在しなくても反応が起こる．

炭化水素の部分酸化反応の多くは触媒の redox 機構を経て進行すると考えられている (Figure 1-2)．まず，炭化水素は触媒表面に吸着し，触媒中の格子酸素によって酸化され，部分酸化生成物となる．このとき，触媒中の格子酸素が消費されるが，気相中に存在する酸素によって補給され，再度，酸化反応に利用される．この触媒サイクルを通じて反応が進行していることから，気相に存在する炭化水素分子と酸素分子が直接反応していないことが理解できる．酸素が気相に存在しない状態で，炭化水素の酸化反応を起こすことから，アンエアロビク酸化とも呼ばれている．この系に周期的濃度変動操作，すなわち，炭化水素と酸素を交互に供給する操作を適用すると，酸素を流通させる再酸化過程においては炭化水素が存在しないために，気相の酸素及び吸着酸素が格子酸素として十分に取り込まれ，定常では得られない高い酸化度の触媒が得られる．さらに，炭化水素を流通させる過程において気相酸素に起因する  $CO_2$  への完全酸化が抑制される．この操作を利用した研究例として，アンエアロビク酸化による無水マレイン酸合成があり，選択率と収率が向上したという報告がされている (Contractor & Sleight, 1987)．さらに，定常操作では安全性の面で爆発限界という問題があるが，気相

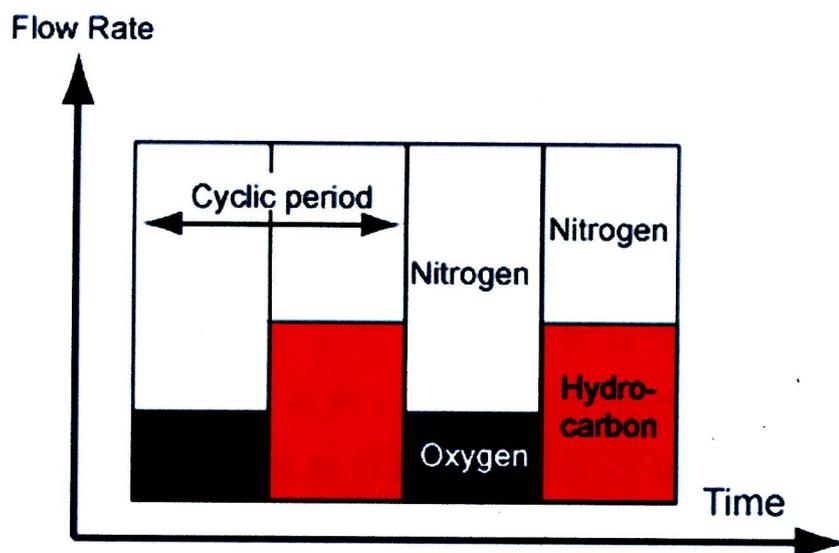


Fig.1-1 Illustration for an example of the forced flow rate cycling for oxidation of hydrocarbons.

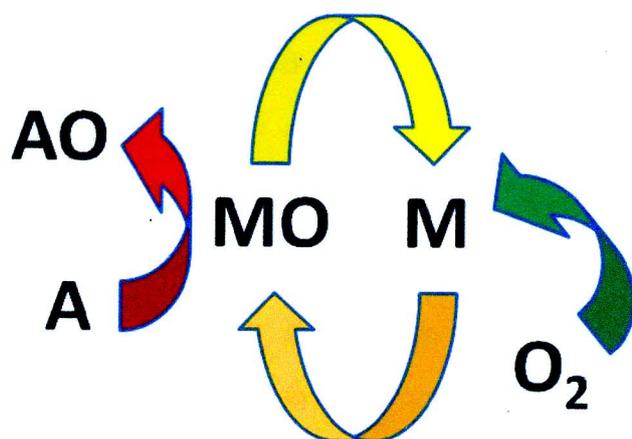


Fig.1-2 Redox mechanism of a composite oxide catalyst for oxidation of hydrocarbons (M: Metal in the catalyst, A: hydrocarbon, O: oxygen)

の炭化水素と酸素が反応場に同時に存在しないことからこの問題も回避することができるのである。

反応器の温度や温度分布を周期的に変動させる温度変動操作によって成績の向上を目指す試みも報告されている (Silveston & Hudgins, 2004)。温度周期操作によって転化率や選択率が向上する理由として、理論的には反応速度の温度に対する非線形性(指数関数的)が主に取り上げられているが、触媒表面での吸着脱離平衡の温度依存性や分子ごとの触媒表面上における吸着脱離速度の差異も指摘されている。たとえば、触媒表面への吸着過程は発熱であることから低温のときに吸着が促進され、より多くの吸着原子、分子を生成させることができる。さらに、脱着が起こるよりも速く昇温することによって、生成物の脱離を促すことが可能となると予想される。しかし、このような利点があるにも関わらず温度変動操作に関する実験的検討は少なかった。過去に用いられていた装置 (Figure 1-3) は熱容量が反応物に比して大きく、装置全体の温度変動によるエネルギーの浪費および精密な温度制御が行えないことが問題となったからである。温度変動操作の実験的検討例としては Abdul-Kareem *et al.* (1980) による、 $V_2O_5$  触媒を用いた CO 選択酸化がある。彼らは、触媒粒子を充填した反応装置を流動浴中に設置し、加熱時には流動層を複数のヒーターを使い、冷却時には流動層入口の空気圧を上げるという操作を行っている。この研究において、周期を 1 時間から長くするほど、時間平均反応速度が上昇し、6 時間以上でほぼ一定となることが示された。しかし、時間平均反応速度の最大値は、最高温度と最低温度での反応速度の

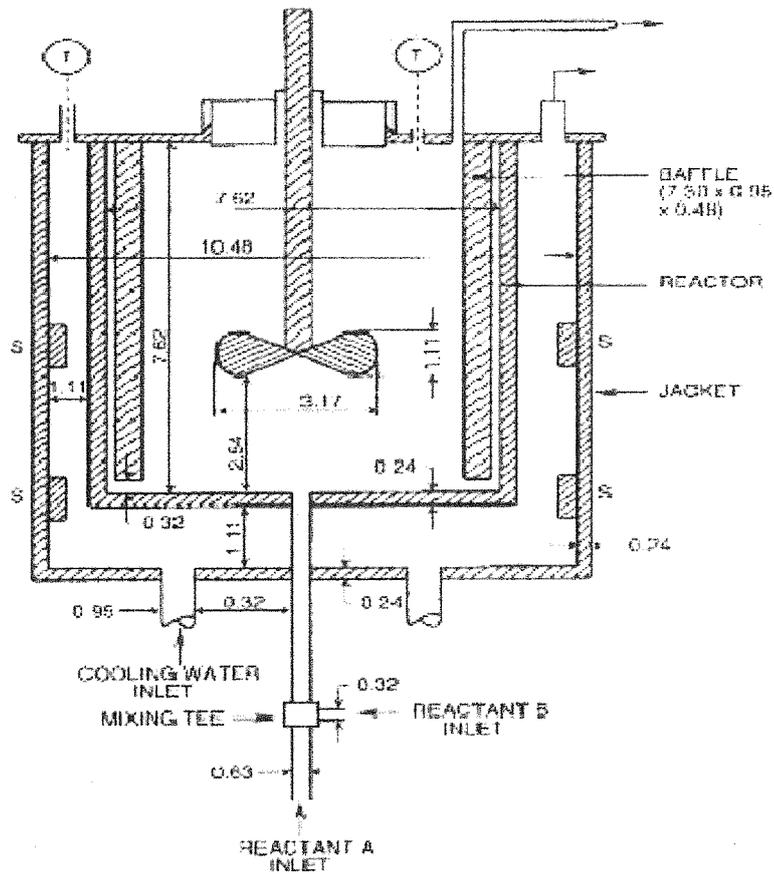


Fig.1-3 Schematic of the jacketed CSTR used by Lee et al. (1980) in their experiments on temperature forcing of the saponification of diethyl adipate. (figure reproduced from Lee et al. (1980))

平均値と同程度でしかなく，この反応プロセスについては温度変動操作の利点はないと結論付けている。

反応器に導入する流路の向きを周期的に逆転させる自熱供給型リバースフロー反応器というものがある。この反応器は Boreskov によって概念の構築がなされ，Matros によって，その効果が洗練された (Matros, 1989; Matros & Bunimovich, 1996)。断熱反応器を用いて，触媒層内で起こる発熱を反応器の入口と出口を周期的に切り替えることで反応器内部に閉じ込め，自熱供給で高温に保つというコンセプトである。工場からの排出 VOC の除去や溶鋳炉からの低濃度 SO<sub>2</sub> 酸化についてはすでに商業化レベルに達している。また，近年ディーゼルエンジンやコールドスタートにおける NO<sub>x</sub> やコークの排出に関わる研究も行われている。

このように多様な操作変数を変化させる非定常操作が報告される中，流量を変化させる流量変動操作に関する研究は効果が現れないと考えられており，今まであまり研究がなされてこなかった。原料の流体の組成は変わらない（濃度変動操作ではない）ため，低流量では高い転化率を得るが絶対量が小さく，高流量では絶対量は多いが転化率が低くなってしまふ。つまり，転化した量の時間平均をとると，原料の平均流量で行った定常操作と比較してもほとんど変化がない，もしくは下がってしまうからである。しかし，流量を周期的に増減させることで他のパラメーターに影響を与えることが可能となれば，新しい非定常操作の手段となり得るであろう。たとえば，温度分布の周期的変動が考えられる。断熱反応器であれば流量を変化させたとしても温度分布に影響は表れない

が，反応器側壁からの徐熱を最適な値とする設計を行うことで，周期的に温度分布を変化させる操作を行うことが可能となり，前述した温度変動操作の利点を活用することができると考えられる。

以上に挙げた変動操作において，周期的濃度変動操作や温度変動操作（流量変動操作）では，理想的にはステップで濃度や温度を変動させること，短周期で周期操作を行えることが要求され，最適な条件で操作を行うためには流れや温度分布に関する精密な制御を行う反応器設計からのアプローチが必要となる。そのための一つ概念として多機能型反応器というものがある。

## 1 - 2 多機能型反応器としてのコンパクト反応器

多機能型反応器とは multifunctional reactors (Ager, 1999) の訳語であり，一個の反応装置に複数の機能を複合化させたものとして，Moulijn (1999) によって定義された。最近の成書のタイトルに挙げられている「Separating Reactors」(Aida & Silveston, 2005) や「Integrated Chemical Process」(Sundmacher *et al.*, 2005) は，これとほぼ同義の呼称として用いられている。反応と同時に生成物の分離を行う分離反応器，機械的な単位操作と複合化された反応器，活性種の励起を利用した反応器，金属製のコンパクト反応器（マイクロリアクター）による熱交換反応器などが提案されている。ここで，マイクロリアクターとはマイクロオーダーのチャンネルを反応部とし，それらが数百から数千に並列に並んだ反応器である (Zech *et al.*, 1998)。

多機能型反応器として、分離機能を有した反応器がとくに精力的に研究されており、膜反応器 (Ito, 2005) やクロマトグラフィック反応器 (Hashimoto, 2005) から発展した擬似移動層反応器 (Kawase *et al.*, 1999), すでに実用化されている反応蒸留 (Sasaki & Wakabayashi, 2006) などである。これらの反応器は、反応と同時に生成物を反応場から分離し、局所的に平衡をずらすことで効率を向上させる反応器である。本論文において、分離反応器とは直接的な関わりがないためここで深くは触れないが、反応以外の機能を同時に実践する多機能型反応器のコンセプトを説明する上で重要である。近年、分離機能を有する反応器の研究はメタンの水蒸気改質やメタノール改質に関わる水素分離プロセスが多く行われている。水素エネルギーは分散型のエネルギー供給源として用いることが目的であるため、マイクロリアクターなどのコンパクトな反応器が好んで用いられている (Yamamoto *et al.*, 2006)。

次に、熱的操作との複合化の例として、高い発熱や吸熱を伴うような反応における触媒層の温度制御を可能とする反応器がある。従来の充填層反応器を用いた場合は、軸方向の温度分布の発生はもちろんのこと、径方向に対しても温度分布を生じてしまい、最適な触媒反応プロセスの運転を行えない場合がある。このような問題を解決するために、熱伝導性の高い金属プレートに触媒を担持することによって触媒温度を精密に制御するという研究が行われている。触媒壁面塗布型のマイクロリアクターを用いてエタンの脱水素を行った場合に、塗布触媒表面上で反応が起こることから、充填層反応器の内壁表面で発生する温度境界層が生じなくなり、スケール

メリット以外にも除熱効率を向上させる提案もされている (Figure 1-4). マイクロリアクターは金属製であり, 反応場と熱交換場を近接させて配置させることができるため, 熱交換機能をもつマイクロリアクターが IMM 社 (Figure 1-5; Rouge *et al.*, 2001) や Karlsruhe 研究センター (Figure 1-6; Janicke *et al.*, 2000) で開発され, 研究が盛んに行われている. さらに, 反応器容積が小さいために熱容量も小さく, 外部から加える熱によって反応器全体の温度変動を行いやすいという利点もある. このような反応温度の精密な制御を可能とするためには, 反応器容積に対する反応器壁面積 (伝熱面積) の比が大きいことが必須であるといえる.

さらに, マイクロリアクターを利用して反応効率を向上させる系として, Yube *et al.* (2007) による報告がある. 平行平板の壁面触媒装填型マイクロリアクターを用いており, 薄板状に加工されたチタノシリケート TS-1 触媒 (Figure 1-7(b)) の上方にマイクロスケールの空間が存在し, その隙間を原料流体が流通するという形状である (Figure 1-8). 反応はフェノールを過酸化水素で酸化し, ヒドロキノンを生成する系であるが, ヒドロキノンが逐次的に酸化してベンゾキノンや重合物などの副生成物へと進行してしまう. そこで, 触媒の上方のマイクロ空間, すなわち流路幅を変化させることで積極的に拡散速度を制御し, 中間生成物であるヒドロキノンの選択性をコントロールするのである. マイクロスケールの壁面触媒を利用し, 触媒表面近傍に局所的な非平衡場を創出することで効率をあげている.

その他にも, 複数の反応を同時に行うプロセスが存在する.

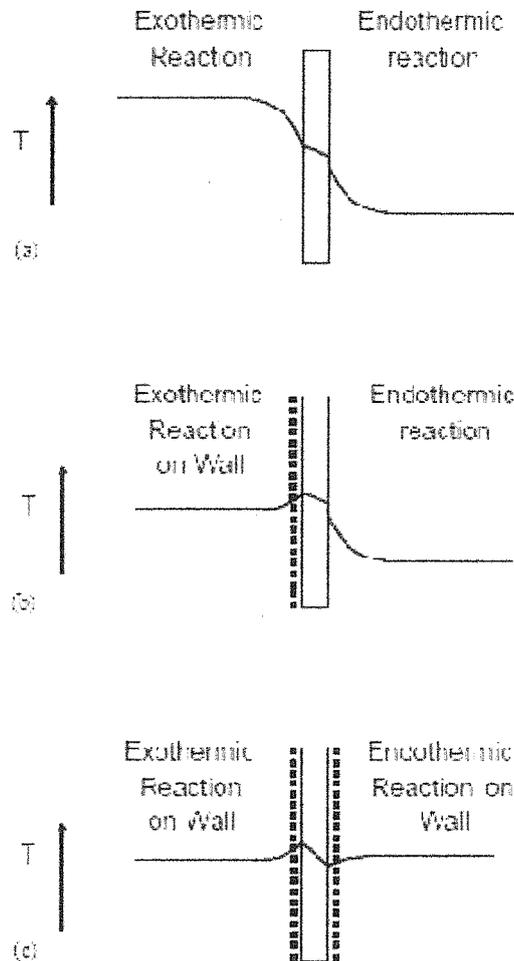


Fig.1-4 Temperature profiles in heat exchange reactors. The catalytic walls on the exothermic and endothermic sides (c) eliminate the thermal boundary layers (a). Panel (b) shows the configuration for catalyst only on one wall for a catalytic radiant burner or for heating a homogeneous endothermic reaction. (figure reproduced from Venkataraman *et al.* (2002))

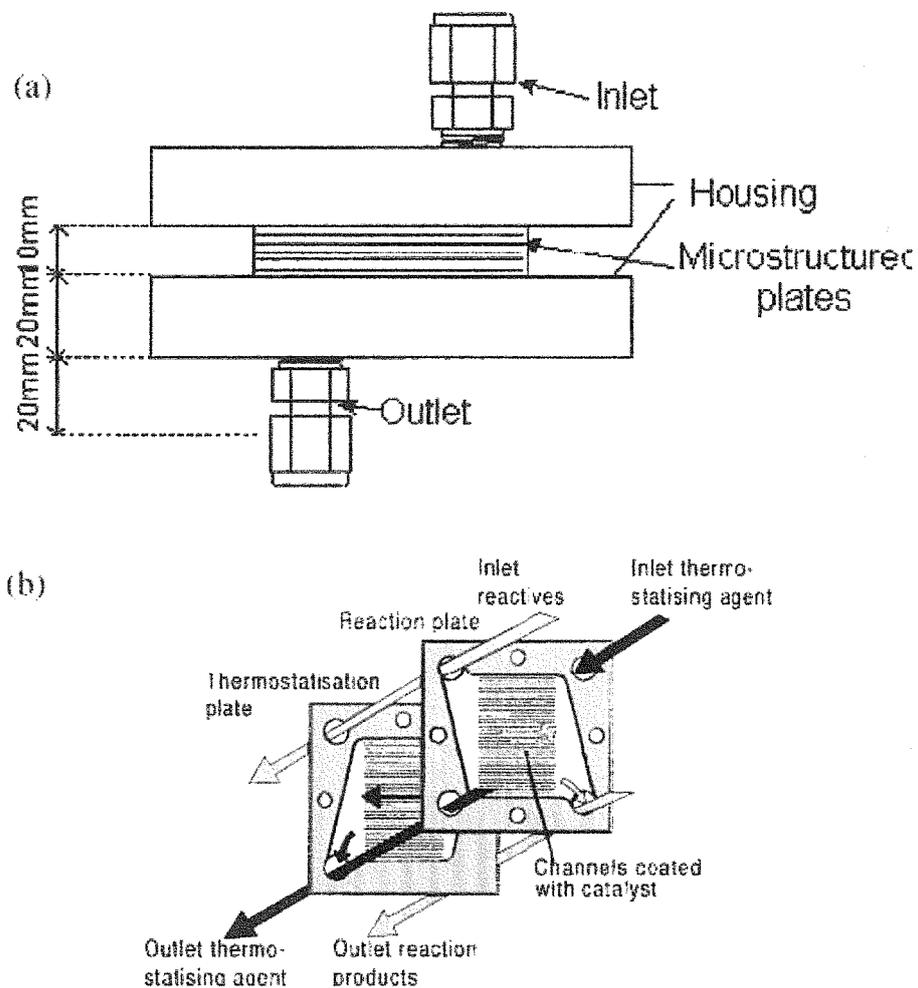


Fig.1-5 (a): side view of a microreactor developed and constructed by IMM, (b): sketch of the fluid flows in the reactor. (figure reproduced from Rouge *et al.* (2001))

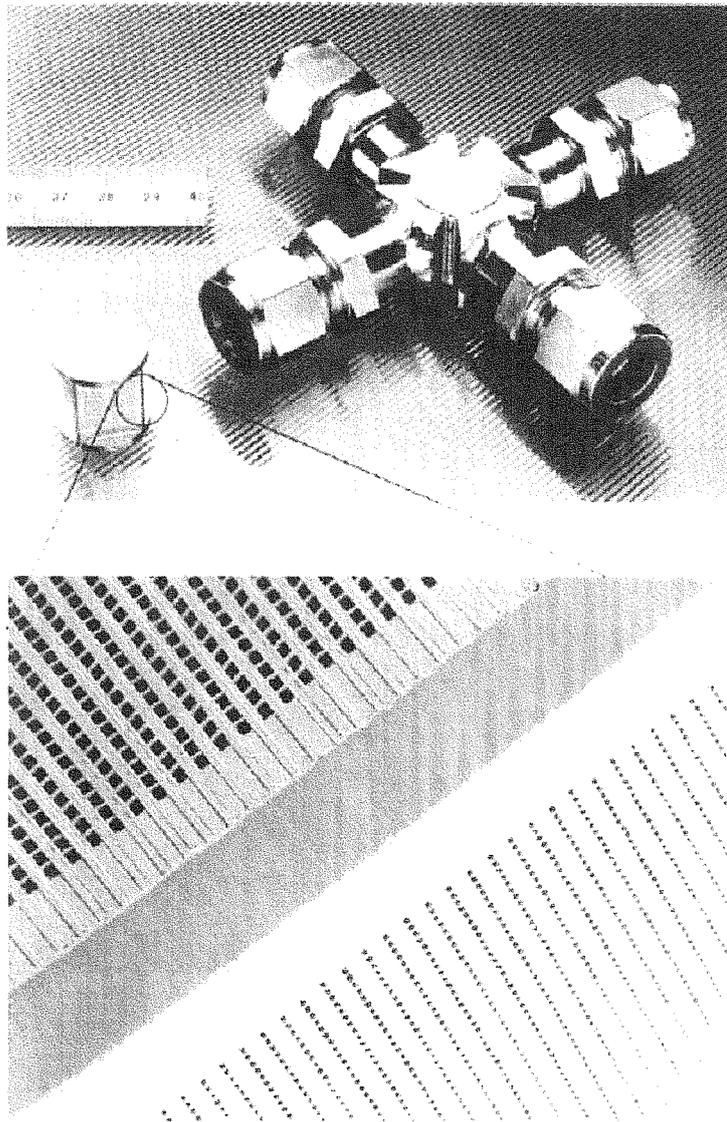


Fig.1-6 Photographs of the microstructured reactor developed and constructed by the Karlsruhe Research Center. Above is shown the reactor with and without the attached pipe fittings. A ruler in centimeters is included to show the scale. The bottom picture is a SEM micrograph showing a corner view of the reactor. The larger channels ( $140 \times 200 \mu\text{m}$ ) appear to be going into the darker face of the reactor with the smaller channels ( $70 \times 100 \mu\text{m}$ ) running perpendicular. (figure reproduced from Janicke *et al.* (2000)).

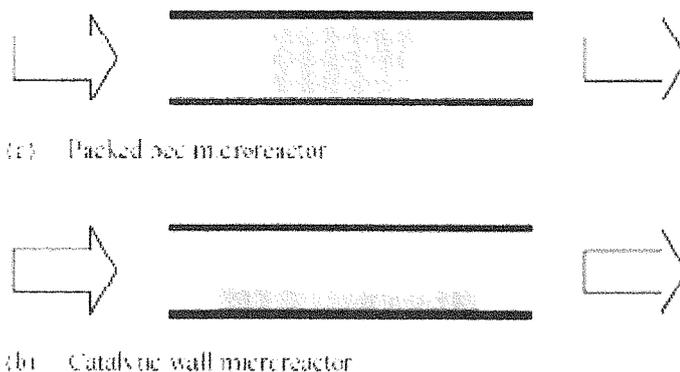


Fig.1-7 Schematic drawing of the two types of catalytic microreactor. (figure reproduced from Yube *et al.* (2007))

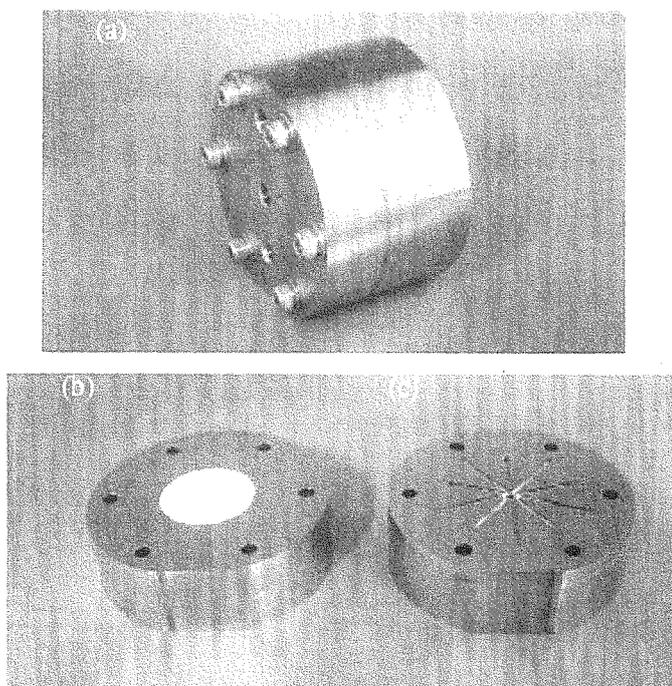


Fig.1-8 Photographs of catalytic wall microreactor. (a) Assembled device; (b) catalyst plate (catalyst size =  $\phi 32.0$  mm (diameter)  $\times$  0.5 mm (thickness)); (c) microchannel plate (channel size = 0.8 mm (height)  $\times$  1.0 mm (width)  $\times$  16.0 mm (length), channel geometry = 10 straight channels in a radial pattern). (figure reproduced from Yube *et al.* (2007))

複数の反応プロセスを分離せずに，一つの反応器で行うこと  
によって，より効率的に反応を進行させるというものである。  
たとえば，反応器内部で二種の固体触媒を直列に接触させた  
形で配置することで，一段目の固体触媒上で生成した活性化  
中間体が即座に二段目に輸送され，励起された状態を維持し  
たまま二段目の触媒上で反応し，反応効率が向上するという  
報告がある（Sinev *et al.*, 2000）。他にも，脱水素反応系で，  
生成した水素を逆フローで燃焼させ，熱供給を行う試みや，  
発熱と吸熱を組み合わせた周期的に温度変動を与える非定常  
操作（Ohmori, 2006）などさまざまな試みがある。

以上に紹介した系において，多機能性に対して反応以外の  
性能を利用するためにはコンパクト化が必須であると推察さ  
れる。また，周期的濃度変動操作や周期的温度変動操作のよ  
うな変動操作に対してもコンパクト化が最適な操作を行う上  
で重要であることも理解できる。これらを考え合わせると，  
設計に対して自由度のあるマイクロリアクターのような反応  
器が非定常操作に応用されていくと考えられる。

### 1-3 マイクロリアクターと変動操作の複合化

炭化水素の部分酸化のような反応系において，反応成績は  
操作変数の強度や周期に大きく依存している。そして，最適  
な変動周期は反応の速度論に依存し，その幅は数秒から数時  
間にわたる。しかし，通常用いられる充填層反応器では，反  
応場が大きく；さらに触媒粒子が分散して存在することで原  
料の混合が起こり，変動を行う周期が大きくなってしまいう  
という欠点がある。そこで，周期的変動を効率的かつ正確に行

うためにはマイクロリアクターと変動操作の複合化が重要となる。マイクロリアクターは物質移動特性，熱移動特性，流動パターンの均一性，平均滞留時間の均一性などが優れていることが報告がされており，反応速度が大きい系などの短い周期の操作が必要とされる系においては，マイクロリアクターを用いた方がより最適な操作を行うことができる (Horie *et al.*, 2004)。これは，径方向への拡散に必要となる時間が短いために，非常に狭い滞留時間分布 (RTD 曲線) が得られることによる。また，一周期の間に複数のサンプリングをすることで，非定常場における遷移状態に関するより詳細な情報が得られるという利点もあるであろう。以上から，マイクロリアクターを周期的濃度変動操作に応用することで，その効果を大幅に向上させる可能性をもっているといえる。

周期的温度変動操作においても，変動を精密に，かつ短周期で行うことが要求されている。しかし，前述したように，外部から加熱と徐熱を行っているため，反応器全体の温度を上下させる必要があった。1970年代の反応器では容積が大きく，変動周期に対する時定数が大きくなってしまふこと，およびエネルギーの浪費が問題となっていた。1990年代に熱容量の小さいマイクロリアクターが開発されることでこれらの問題が解決され，再び温度変動操作が注目を集めるようになった (Figure 1-9 and Figure 1-10)。不均一系触媒反応にマイクロリアクターが適用され，短い周期での温度変動操作が可能となり，反応物質の吸着脱離平衡に変化を与えることによって反応を効率的に進行させることができるようになった。

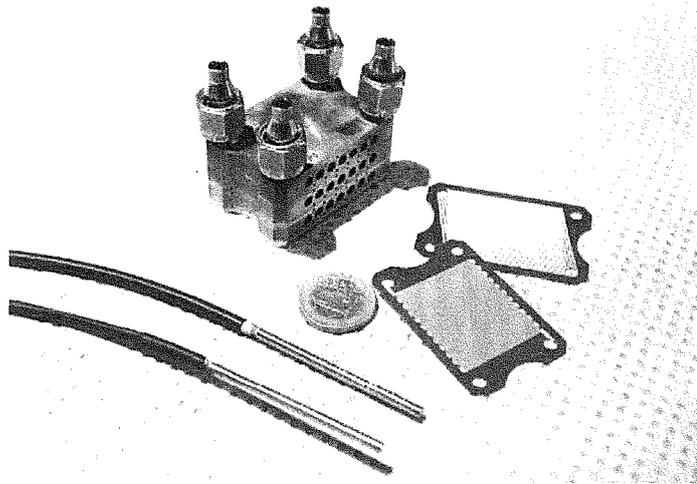


Fig.1-9 Stainless steel microreactor for periodic temperature changes. To measure the temperature distribution inside the reactor, numerous holes for thermocouples have been integrated into this Type 4 device. (figure reproduced from Luther *et al.* (2008))

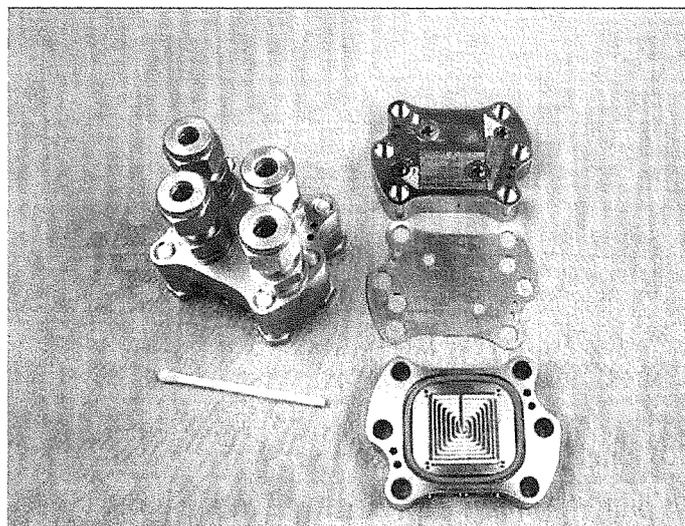


Fig. 1-10 Type 3 microstructure reactor for thermal unsteady state running of chemical reactions. (figure reproduced from Luther *et al.* (2008))

と報告されている (Luther *et al.*, 2008) . また, 流量変動操作に起因する温度分布の変動においても, 壁面からの除熱速度を適切な値にすることによって流量変動操作の効果が発現することから, 反応器容積に対する壁面の面積を大きくとることのできるコンパクト反応器が有利になると予想される.

非定常条件の最適化には, 装置からのアプローチと反応からのアプローチの複合化が必要である. 変動操作のような反応からの非平衡場の創出だけではなく, 構造や形態の制御も重要な要素となる. 単に反応を非定常的に操作することや, 反応装置を個別に設計し組み合わせることだけではなく, お互いの利点を有機的に活かすような取り組みが重要である.

これまでの反応器設計は完全混合流れ反応器 (CSTR) や押し出し流れ反応器 (PFR) などの理想的な条件をもとに非理想的な条件を表現してきた. 将来, 上に紹介したような系の実用化を行うためには, エネルギーの発生, 特性, 伝達, 活性種の励起等のメカニズムを十分に把握した上で, 装置設計を行わなければならない. 非定常場に対する適用性や反応以外の設計変数の有効利用を考慮した時に, 反応器自体をコンパクト化して反応操作に合わせた設計すること, すなわち設計に自由度のあるマイクロリアクターのような反応器を用いることが今後求められるであろう. 単純なスケールアップの手法を用いるのではなく, 実験室レベルで高い性能を発揮するマイクロリアクターを開発し, それらを必要数作製し, 並列で運転するというナンバリングアップの手法で実用規模を達成することもできる. マイクロリアクターはその一つの例にすぎないが, コンパクト化によって非定常操作の可能性が大

いに広がることが予想される。

#### 1 - 4 本論文の目的

本論文では、まず伝熱に関する多機能型反応器と変動操作の複合化の観点から周期的流量変動操作を新規の操作法として提案し、この操作によって触媒層温度変動を行えることを示す。次に、二段触媒層反応器によって複数のプロセスを一つの反応器で行う多機能型反応器としての可能性について検討する。そして、マイクロリアクターのようなコンパクト固定層流通式反応器に応用が期待される周期的濃度変動操作について、実際にマイクロリアクターを用いてプロピレンの二量化に対して周期的濃度変動操作を行い、その有用性を示すことを主たる目的とする。

第2章では、炭化水素の部分酸化のための高温接触反应用マイクロリアクターの設計から作製までを紹介し、マイクロリアクターの健全性を評価することを目的とした。また、RTD曲線の評価を行い、周期的濃度変動操作に対する性能を確認する。

第3章では、新規の非定常操作としての周期的流量変動操作を提案し、非断熱反応器を用いた場合の計算的検討および実験的検討を行う。計算的には流量を変化させた後の温度分布の遷移状態に関する計算を行うことによって、流量変動操作による転化率の向上について検証を行う。また、実験的に流量変動操作を行い、定常操作よりも転化率や選択率が向上することについて示すとともに、一周期内の転化率と選択率の変化を観察することでその要因を考察する。さらに、石英

砂希釈していない触媒層を用いたときの定常実験において高流量のときに触媒層温度が上昇するという結果を紹介する。

第4章では、第2章で取り上げたマイクロリアクターを利用することを最終的な目標として、充填層反応器を用いて二段触媒層反応器の効果を調べる。取り扱う反応系は、一段目をプロパンからプロピレンへの酸化脱水素、二段目をプロピレンからベンゼンへの酸化的二量化とした。すなわち、プロパンを原料とするベンゼンの直接合成である。この反応系に対して、二段触媒層反応器を用いることによって引き起こされる効果を検証する。二段触媒層と混合触媒層、触媒間に不活性物質をいれた触媒層を比較することにより、その機構について考察する。

第5章では、流体制御能力の高いマイクロリアクターを用い、短周期での濃度変動操作を実験的に検証する。プロピレンの酸化的二量化をモデル反応として取り上げ、ベンゼン収率の向上を目指す。また、充填層反応器における周期的濃度変動操作の結果と比較し、マイクロリアクターの有用性を示すことを目的とする。

第6章では、研究結果の総括を行い、結言を記す。また、非定常操作とコンパクト固定層流通式反応器の関係について所見を述べる。

## 第 2 章 周期的濃度変動操作を目指した高温接触酸化反応 用マイクロリアクターの設計および作製

### 2 - 1 緒言

化学反応器の最近の大きなブレイクスルーの一つとして、マイクロリアクターが提唱されている (Ehrfeld *et al.*, 2000). もともと半導体集積回路に利用され、完成されたマイクロプロセッシング技術を応用したマイクロリアクターは物質移動特性、熱移動特性、流動パターンの均一性、平均滞留時間の均一性などが優れていることが報告されており、近年、化学合成への展開が期待されつつある。従来の工業用触媒では開発段階の実験はガラス管反応器等を用いて行われ、その後スケールアップを経て実用化されてきた。しかし、触媒反応における反応速度や選択性は、触媒活性点の化学的性能だけではなく触媒粒子内外での物質移動や伝熱によっても複雑に影響される場合が多い。従って、物質移動や伝熱の影響を抑制したり、逆にそれらをうまく利用したりする技術として構造体触媒という概念が定着しつつある (Cybulski & Moulijn, 1998). マイクロチャンネルの壁面に触媒を塗布してマイクロリアクターとすることを考えると、これも一つの構造体触媒としてとらえることができる。とくに大きな発熱を伴う反応、たとえば炭化水素の部分酸化反応などでは、流体濃度・温度を高度制御できるマイクロリアクターが単なる構造体触媒よりもさらに有利に働くと考えられる。

一方、炭化水素の部分酸化に関する反応操作については種々の研究がなされてきている。大きく分けると、一つは多

機能型反応器としての多段触媒層反応器であり、もう一つは触媒反応器の非定常操作である。前者については、Sinev *et al.*(2000)によって提唱された脱水素触媒と部分酸化触媒のシナジー効果を利用したプロパンからのアクロレイン合成がある。脱水素触媒と部分酸化触媒の二つの触媒層を近接させて直列に並べると、二つの触媒層を離して配列したものや二つの触媒を混合した単独の層に比べ、はるかに高い収率が得られたという。この結果から、彼らは第一の触媒層で寿命の短い活性中間体が生成し、これが第二の触媒層に迅速に輸送されて生成物となること、およびこの中間体の輸送が重要であることを主張している。また、脱水素触媒中に生じるホットスポットも結果に悪影響を及ぼしていると考察した。後者については、Creaser *et al.*(1999)の周期的濃度変動操作を応用したプロパンからのプロピレン合成がある。この反応が触媒格子中の酸素による酸化に起因することから、彼らはプロパンと酸素を交互に反応器に流すことによってアンエアロビック条件を作り出し、同時に意図的に非定常状態を系内に作ることでプロピレン収率の向上を図ることを試みた。プロパン供給を停止し、酸素のみを供給することで、触媒中に格子内酸素を効率よく送り込むことが可能となり、定常操作では得られない高収率が実現できたと報告されている。

以上の報告からこれらの部分酸化反応系にマイクロリアクターを応用する利点が考えられる。すなわち、第一に、マイクロリアクターは流体の線速度が非常に大きく、流路の長さも短く設計できるので、第一段の触媒で発生した寿命の短い活性中間体を即座に第二段の触媒に受け渡すことができる。

また，第二に，マイクロリアクターを薄板の積層構造にすることで，発熱反応が起こる部分酸化触媒層と比較的吸熱的な脱水素触媒層の間で熱交換を行うことも可能である．第三に，周期的濃度変動操作を用いて，炭化水素の部分酸化をアンエアロビック的に行う場合には，変動操作を正確に制御できるマイクロリアクターが非常に有用となる．周期を短くすることで高収率が得られる反応系 (Rouge *et al.*, 2001) も存在し，短周期で精度良く変動を行えるマイクロチャンネルが有効に働くと考えられる．

これまで，マイクロリアクターの報告例としては，主に低温 (100 - 200°C) での反応を目的としてガラスやシリコンなどの材質が用いられてきた．最近ではこれらの材質がより高温で用いられるようになってきている．しかし，本研究で目指す反応は温度領域が 500°C (773K) 付近であるだけでなく，酸化反応であるので除熱や熱交換および耐酸化性のことも考慮に入れると金属製であることが望ましい．これまでの金属を用いたマイクロリアクターの研究例としては，Rouge *et al.* (2001) によるイソプロパノールの脱水反応のための短周期変動操作マイクロリアクターの開発がある．これは，IMM社の開発したマイクロ熱交換器の構成部品であるステンレス製の薄板中のマイクロチャンネルに触媒を塗布して反応器とし，同時に熱交換を行う構造であった．本報告ではマイクロリアクターを用いた 200°C での定常反応の成績と，リアクターの流れ特性から予測した周期的変動操作の結果について議論されている．一方，Brandner *et al.* (2002) が発表したステンレスを使用したマイクロリアクターは，5 秒間に 100°C という

非常に短い周期の温度サイクリングが可能であった。2003年京都で開催された Micro Chemical Plant International Workshop で報告されたものでは、シリコン基板を用いたものが多くみられ、比較的低温で行われる反応系を目的とするものであった。

本研究では上述した炭化水素の部分酸化反応をマイクロリアクターに応用することを目標として、設計・作製・評価を行った。設計のポイントは、①大きい流体線速度 ②積層構造 ③有効な熱移動 ④精度の高い非定常操作 ⑤二段触媒層である。また、本実験のマイクロリアクターの性能評価方法として、漏れの測定、圧力損失測定、RTD 曲線の評価、線速度やレイノルズ数 ( $Re$ ) に及ぼす温度の影響などを調べた。

## 2-2 マイクロリアクターの作製

### 2-2-1 マイクロリアクターの設計指針と構造

既存のマイクロリアクター (Rouge *et al.*, 2001) の構造を参考に Figure 2-1(a),(b) のような二種のアルミニウム製薄板を用い, Figure 2-2 のように積層させる構造に設計した. すなわち Plate-A, Plate-B の順で直列に接続された一組のマイクロリアクターユニットが, 十組並列に接続されて, 一つのマイクロリアクターモジュールとなっている. 通常, 実験室で触媒反応を行うときに用いるガラス管型反応器の場合と近い接触時間 ( $W/F$ ) が得られるように流路の断面積・軸方向長さを決定した. Plate-A (厚さ 500  $\mu\text{m}$ ) についてはチャンネル断面が幅 500  $\mu\text{m}$ , 深さ 200  $\mu\text{m}$  の矩形であり, チャンネル長を 650 mm とした. 一方, Plate-B (厚さ 500  $\mu\text{m}$ ) ではチャンネル断面が幅 500  $\mu\text{m}$ , 深さ 500  $\mu\text{m}$  の矩形であり, チャンネル長は A と同様 650 mm とした. 先に述べた二段触媒層反応器でのプロパンからのアクロレイン合成において, Sinev *et al.* (2000) は, 脱水素触媒における接触時間を部分酸化触媒に比べて短くすると結果が向上すると報告している. 本研究では, これを参考に脱水素触媒では滞留時間を相対的に短く, 部分酸化触媒では相対的に長くなるように, マイクロチャンネルの深さを Plate-A, Plate-B で異なる値にした. 結果として, Plate-A では線速度が比較的大きく, Plate-B では小さくしてある. 本論文第 4 章で紹介する充填層反応器を用いた二段触媒層反応器は, このマイクロリアクターを利用することを目的としている. 反応系はプロパンからプロピレン, プロピレンからベンゼンという二つの反応であり, 原料をプロパンとすることで直接ベンゼ

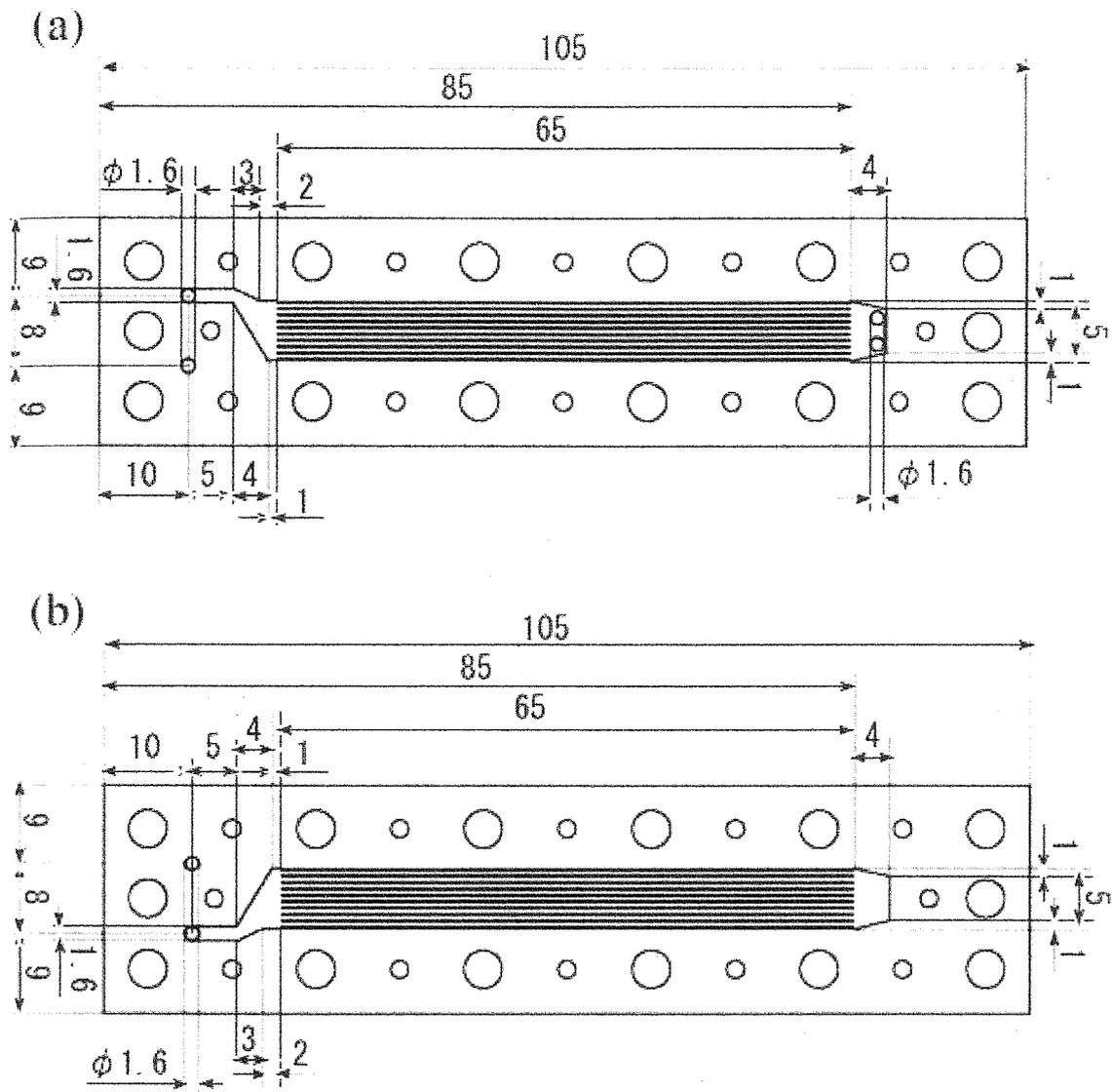


Fig.2-1 Drawings of aluminium plates used for the microreactor. (a) Plate-A (thickness :  $5.0 \times 10^{-4}$  m, channel width :  $5.0 \times 10^{-4}$  m, channel depth :  $2.0 \times 10^{-4}$  m, channel length :  $6.5 \times 10^{-2}$  m). (b) Plate-B (thickness :  $8.0 \times 10^{-4}$  m, channel width :  $5.0 \times 10^{-4}$  m, channel depth :  $5.0 \times 10^{-4}$  m, channel length :  $6.5 \times 10^{-2}$  m). Distances are given in millimeters. (Horie *et al.*, 2004)

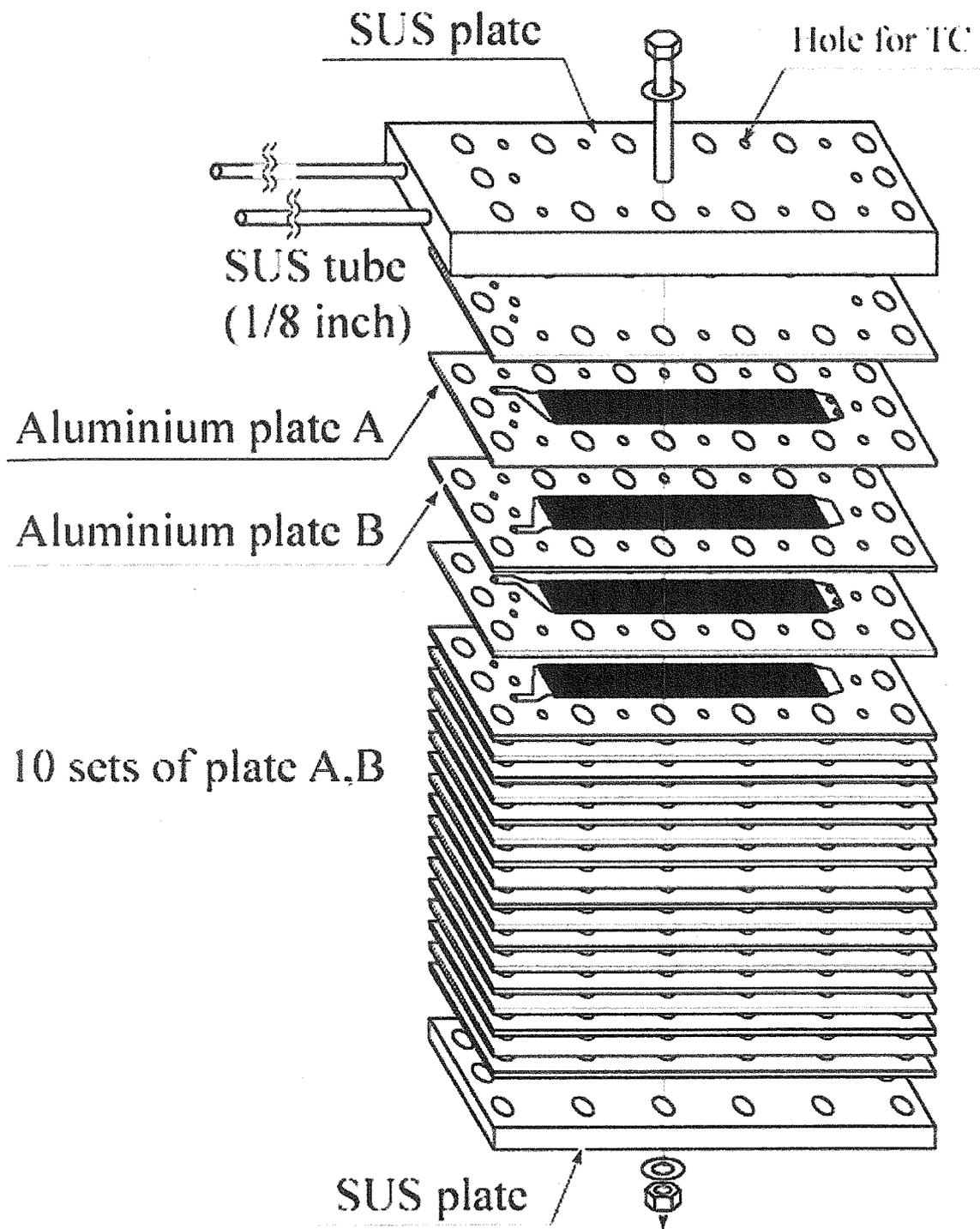


Fig.2-2 Fabrication of the microreactor. (Horie *et al.*, 2004)

ンを合成する。流体導入部は流れを均一に送り出すことを目的として、よどみのないように、三角形にした。Plate-A上の触媒で生成した寿命の短い活性中間体が即座にPlate-B上の触媒に移行できるようPlate-AとPlate-Bを重ねてひとつの反応器ユニットとした。Plate-Aの流れとPlate-Bの流れを向流にすることでPlate-A, B間の熱の移動を効率良く交換できるようにした。Plate-Aでは吸熱の脱水素反応が起こり、Plate-Bでは大きな発熱の酸化反応が起こるので、Plate-A, Bのユニットを10セット重ねてマイクロリアクターモジュールをつくり相互の熱を有効に利用する構造である。本マイクロリアクター中での流体の流れの様子を模式的にFigure 2-3に表した。

#### 2-2-2 マイクロリアクターの材質と接合法

材質は加工の容易さと熱伝導度の高さの観点からアルミニウムを選定した。また、アルミニウムでは拡散接合を利用しマイクロリアクター薄板間のシールを行うことが可能である。

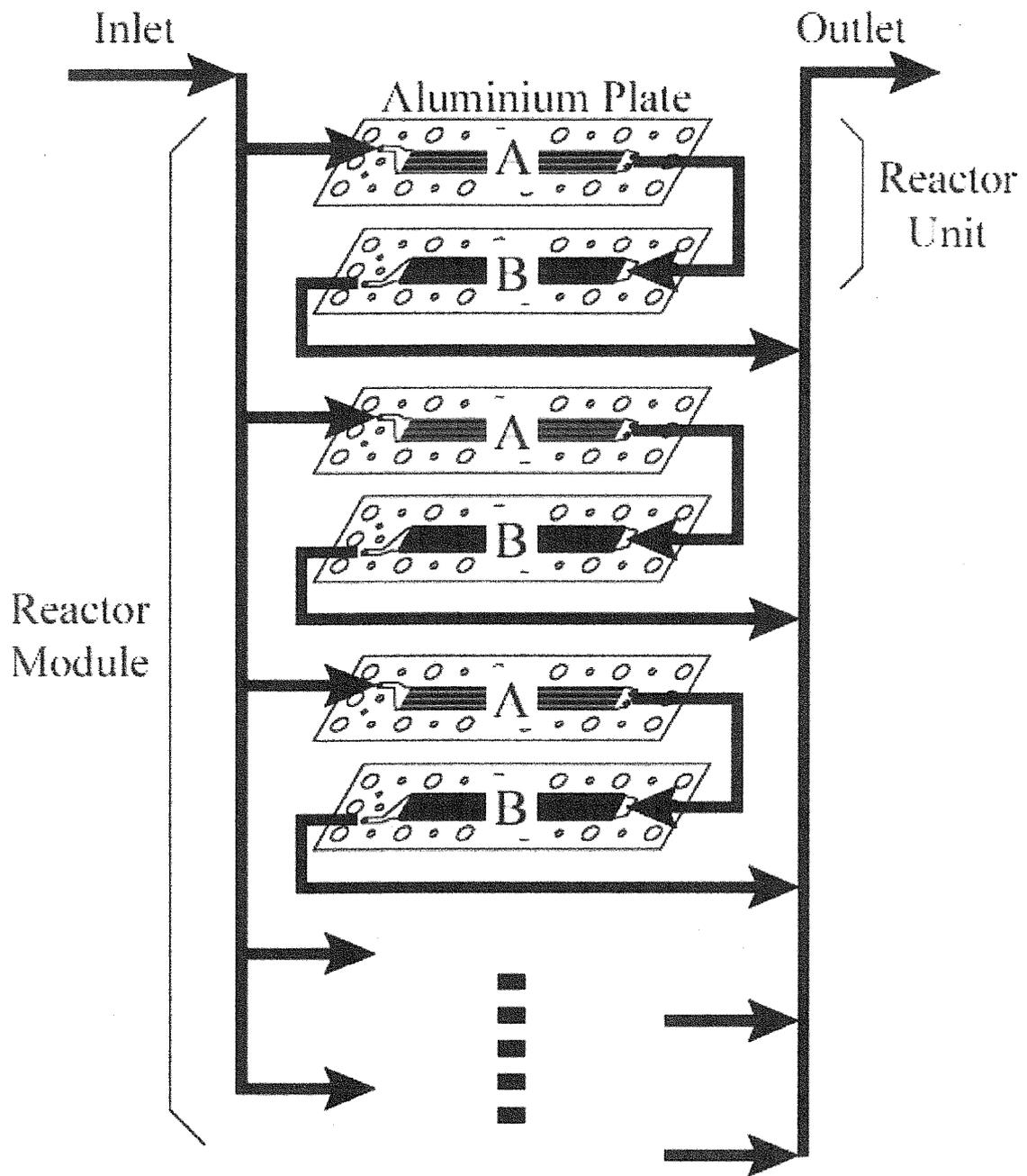


Fig.2-3 Illustration of the flow in the microreactor units and the microreactor module. (Horie *et al.*, 2004)

## 2-3 マイクロリアクターの組立および実験方法

### 2-3-1 触媒塗布に関する部品の処理

各部品は旭栄研磨加工(株)で作製したものを試作品として用いた。アルミニウム製薄板のシールを目的として拡散接合面を鏡面仕上げした。また、触媒をマイクロチャンネル表面へ均一にコーティングさせるために、サンドブラスト処理を施してチャンネル表面に微細な傷をつけた。

### 2-3-2 組み立て方法と接合処理

アルミニウム製薄板間や SUS板とのシールを確実にを行うため、揮発性有機溶剤(酢酸メチル)によって各板を洗浄し、油脂などの汚れを除去した。SUS304製の鋼板の上に Plate-A と Plate-B を交互に 10 セット積み上げ、蓋としてチャンネル加工をしていないアルミニウム薄板をその上に乗せた。最後に内部に入口、出口流路を作った鋼板を乗せ、M4 のボルトナット 14 セットによって締め付けてマイクロリアクターモジュールを組み立てた。これを、大気雰囲気下でアルミニウムの融点 933.4 K より低い 773 K で 6 時間処理し、拡散接合によってシールを行った。

### 2-3-3 漏れ試験

マイクロリアクターモジュール内に  $N_2$  を導入し、内部ゲージ圧を 150 kPa として、閉鎖系 ( $20 \times 10^{-6} m^3$ ) に保った。時間に対する圧力の減少を測定し、漏れを確認した。773, 623, 423, 277 K について、内部圧の時間変化をゲージ圧計により測定した。

#### 2-3-4 圧力損失の測定法

流量を変化させたときにマイクロリアクターモジュールを通過する流体が受ける圧力損失を測定した。Figure 2-4の装置を用い、ソープフィルムメーターで流量を測った。流量は $5.0 \sim 250 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ の間で変化させ、拡散接合後のマイクロリアクターモジュールで温度 773, 623, 423, 277 K の 4 点と接合前マイクロリアクターモジュールで 277 K の計 5 点について、ゲージ圧計によって圧力損失を測った。

#### 2-3-5 パルス応答曲線

He をキャリアーガス  $25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  として装置に流通させ、反応器前方に設置した注入口 (Figure 2-4) から空気 0.1 mL を気体シリンジにより注入した。時間に対する出口濃度分布を TCD により検出した。

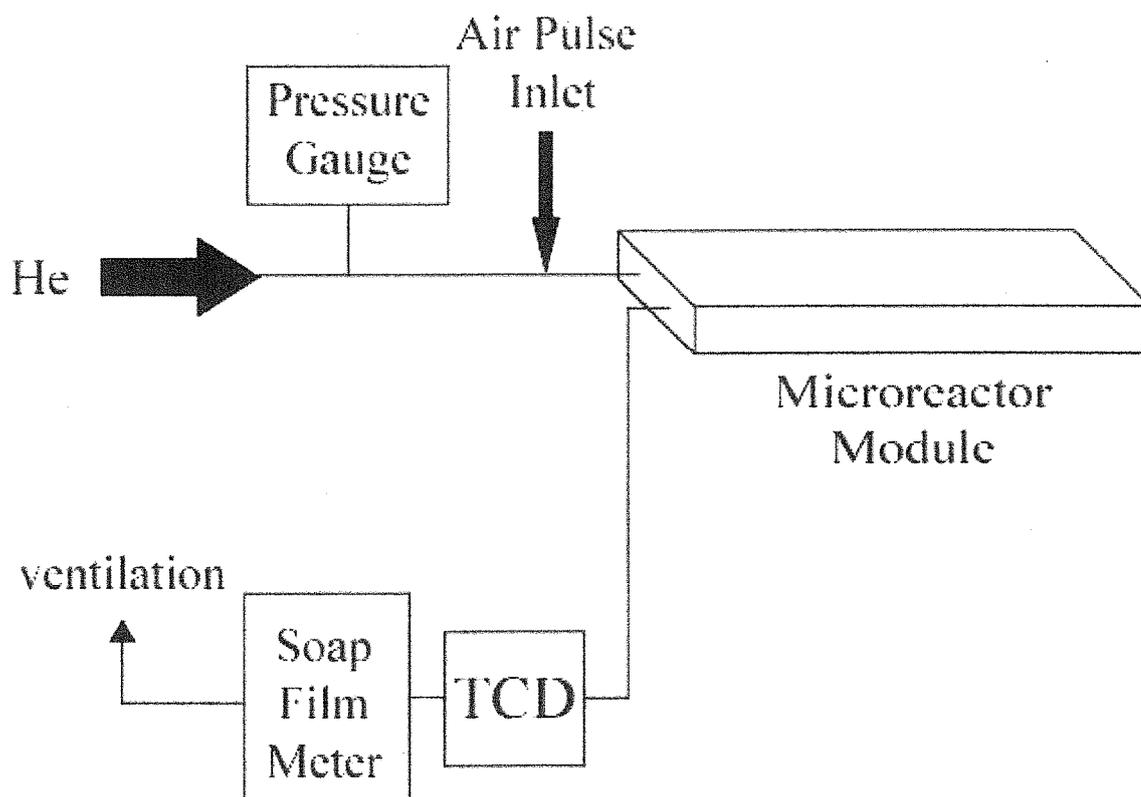


Fig.2-4 Experimental setup for the measurement of pressure drop and residence time distribution. (Horie *et al.*, 2004)

## 2-4 結果および考察

### 2-4-1 マイクロリアクターの漏れの評価

通常、漏れ流量は入口と出口の流量差をとって算出するが、本マイクロリアクターモジュールの場合は全量に比べ漏れ流量が小さく、圧力損失も小さいため、以下のような手法をとった。

マイクロリアクターの内部を加圧、密閉し、漏れによる内部圧力の減少を測定した。圧力の減少の様子は通常の減衰曲線となり、圧力減少速度  $r_p$  は Eq.(2-1) のように表され、積分して Eq.(2-2) が得られる。

$$r_p = -\frac{dP_g}{dt} = k_p P_g \quad (2-1)$$

$$\ln \frac{P_g}{P_0} = -k_p t \quad (2-2)$$

時間  $t$  に対して内部圧力  $P_g$  をプロットし、その傾きから圧力減少速度定数  $k_p$  が決まる。封入した気体を理想気体として扱えば気体の状態方程式より Eq.(2-3) が得られるので、これを Eq.(2-1) に代入して整理すると Eqs.(2-4) and (2-5) となる。

$$(P_g + P_a)V_t = n_i RT_a \quad (2-3)$$

$$-\frac{dn_i}{dt} = \frac{k_p P_g V_t}{RT_a} \quad (2-4)$$

$$-\frac{dV_i}{dt} = \frac{k_p P_g V_t}{P_a} \quad (2-5)$$

Eq.(2-5) より、内部圧力に対する内部体積（大気圧室温換算）の減少速度が求まる。閉鎖系では反応器内の圧力分布は無視できるが、流通系では圧力損失は無視できず、圧力に分

布がある。本実験ではマイクロリアクターモジュールの出口を大気圧にしてあるので、ゲージ圧が圧力損失  $\Delta P$  となる。すなわち、 $\Delta P$  はマイクロリアクターモジュール内における最大の圧力である。これを測定し、Figure 2-5 にまとめた。この圧力損失を Eq.(2-5) の  $P_g$  に代入することにより、流量に対する最大の漏れ流量を見積もり、Figure 2-6 に表した。

Figure 2-6 より、触媒反応を行う温度において漏れは流量に対して比例関係にあり、温度が高い方が漏れは大きくなる傾向があることがわかった。ただし、漏れの割合は触媒反応を行う温度、流量領域において全流量に対してわずか 0.006 - 0.008% である。この結果から、以後のパルス応答実験及び評価において漏れに関しては問題ないといえる。しかし、実際に炭化水素の部分酸化を行う場合には危険性は無視できないので、改良を加え新たに安全性を評価する必要がある。

Figure 2-5 から流量に対して圧力損失が線形であることから、流体が層流で流れていることがわかり、矩形管に関する速度分布の式として、次の Saint-Venant の式が利用できる。

$$v_z = \frac{\Delta P}{\mu_v L} \left\{ \frac{1}{2} y^2 + \frac{16b^2}{\pi^2} \left[ \cos \frac{\pi y}{2b} \frac{\cosh \frac{\pi x}{2b}}{\cosh \frac{\pi a}{2b}} - \frac{1}{3^3} \cos \frac{3\pi y}{2b} \frac{\cosh \frac{3\pi x}{2b}}{\cosh \frac{3\pi a}{2b}} + \dots \right] \right\} \quad (2-6)$$

さらに、体積流量を以下のように算出する。

$$F_v = \int_{-b}^{+b} \int_{-a}^{+a} v_z dx dy = \frac{\Delta P ab^3}{4\mu_v L} \left\{ \frac{16}{3} - \frac{1024b}{\pi^5 a} \left[ \tanh \frac{\pi a}{2b} + \frac{1}{3^3} \tanh \frac{3\pi a}{2b} + \dots \right] \right\} \quad (2-7)$$

以上から、矩形管の圧力損失の式

$$\Delta P = \frac{4\mu_v v_z L}{b^2 K} = f \frac{\rho v_z^2 L (a+b)}{16ab} \quad (2-8)$$

$$K = \frac{16}{3} - \frac{1024b}{\pi^5 a} \left[ \tanh \frac{\pi y}{2b} + \frac{1}{3^3} \tanh \frac{3\pi a}{2b} + \dots \right] \quad (2-9)$$

が得られる。ここで、 $f$ は管摩擦係数である。

$$f = \frac{16}{Re_{eq}} \frac{8a^2}{(a+b)^2} \left\{ \frac{16}{3} - \frac{1024b}{\pi^5 a} \left[ \tanh \frac{\pi y}{2b} + \frac{1}{3^3} \tanh \frac{3\pi a}{2b} + \dots \right] \right\} \quad (2-10)$$

$$Re_{eq} = \frac{\rho v \frac{2ab}{(a+b)}}{\mu_v} \quad (2-11)$$

Eq.(2-8)から Figure 2-5 の傾きは管摩擦係数に関係する値になるといえる。温度が異なることによって、マイクロチャンネルに潰れが生じて、チャンネルが閉塞してしまうなどの複雑な現象が考えられたが、Figure 2-5 からも読み取れるように、傾きは温度の影響を受けるものの、圧力損失は実験を行う温度範囲で問題になる大きさではなく、チャンネルの閉塞等は無視してよいといえる。

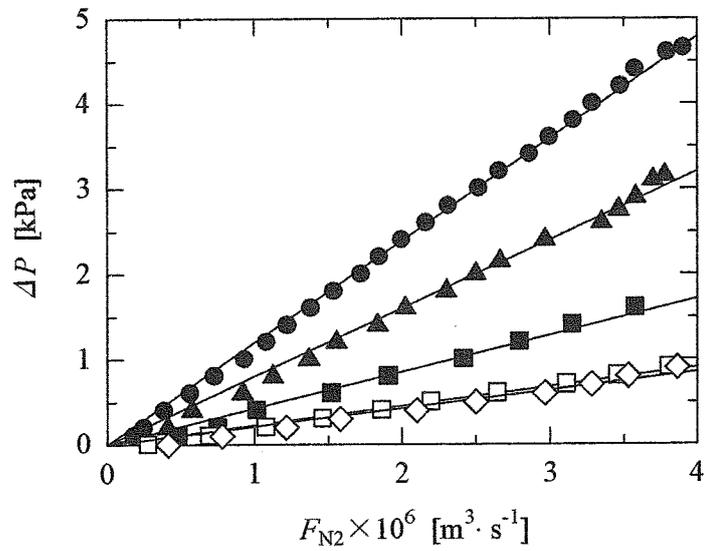


Fig.2-5 Effect of total gas flow rate on the pressure drop of the microreactor after diffusion welding. □277K, ■423K, ▲623K, ●773K, ◇277K (before diffusion welding for the comparison). (Horie *et al.*, 2004)

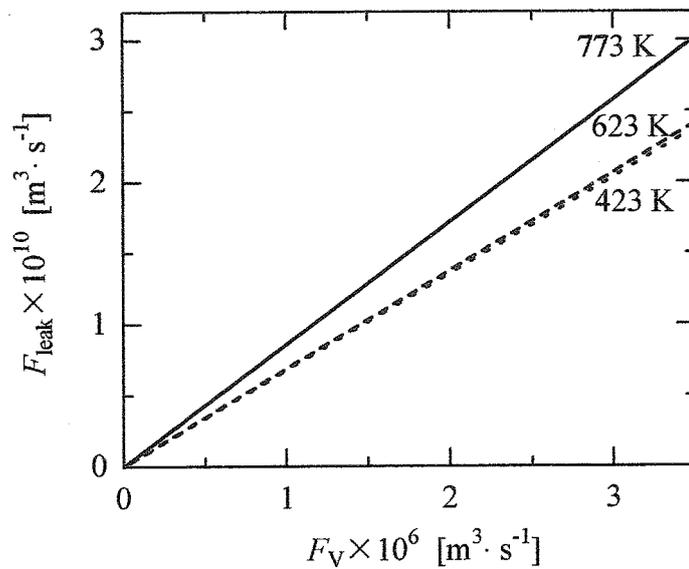


Fig.2-6 Dependency of volumetric flow rate of leakage on the total volumetric flow rate. (Horie *et al.*, 2004)

## 2-4-2 マイクロリアクター内の流れの状態

Figure 2-4 の実験装置においてマイクロリアクターモジュールを接続した場合と接続していない場合のパルス応答曲線を求めた。マイクロリアクターの内の平均滞留時間  $\Delta\tau$  を Eq.(2-8) のように、システム全体の平均滞留時間  $\tau_M$  とマイクロリアクターを短絡した状態  $\tau_S$  の差より求めた。

$$\Delta\tau = \tau_M - \tau_S \quad (2-8)$$

さらに、Eq.(2-9) から分散を求め、その値から標準偏差  $\sigma$  を算出した (Table 2-1)。

$$\Delta\mu = \mu_M - \mu_S \quad (2-9)$$

マイクロリアクターモジュールをつないだ装置の RTD 曲線は無次元化して、Figure 2-7 に示した (Levenspiel, 1972)。リアクターモジュールを接続した場合の RTD 曲線は接続していない場合と比べて形状に顕著な差はなく、一つの鋭いピークが観察された。この曲線を用いることで、周期的変動操作を行う場合の出口濃度分布をシミュレーションすることも可能である。

## 2-4-3 マイクロリアクターモジュール内部の均一性

Figure 2-7 の RTD 曲線の形状は、流出初期にピークを持ち (傾きを持つのはパルス導入時の混合の効果と考えられる)、管中心部に最大速度を持つ形状 (円管であれば放物線状) で矩形管内を流通していることを示しており、このことは反応器内の流れが層流条件にあることと矛盾しない。

Table 2-1 から、 $\Delta\tau$  の値は 2-6 s となった。このことから、触媒反応を行う温度域ではマイクロリアクターを通過する時

Table 2-1 Mean residence time and volume of the microreactor calculated from pulse response results at various temperatures. (Horie *et al.*, 2004)

Temperature	Mean residence time	Variance	Standard deviation	Calculated volume of MR
$T$ [K]	$\Delta\tau$ [s]	$\Delta\mu$ [s <sup>2</sup> ]	$\sigma$ [s]	$V_{MR}$ [m <sup>3</sup> ]
277	6.231	3.493	1.869	$2.597 \times 10^{-6}$
423	3.342	2.200	1.483	$2.127 \times 10^{-6}$
623	2.871	1.326	1.152	$2.691 \times 10^{-6}$
773	2.372	1.417	1.191	$2.758 \times 10^{-6}$

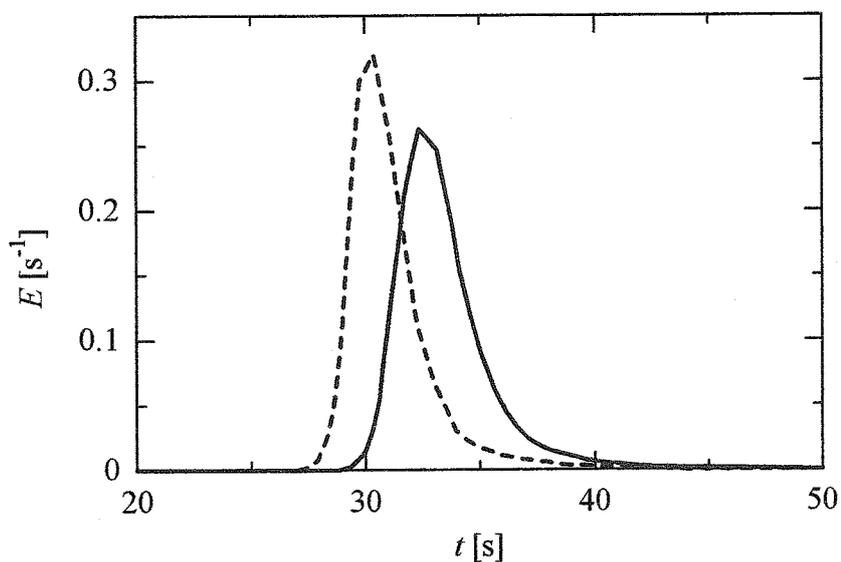


Fig.2-7 Residence time distribution of the experimental setup shown in Figure 2-4. Solid line: with the microreactor, broken line: without the microreactor. (Horie *et al.*, 2004)

間がわかり，標準状態におけるマイクロリアクターの内容積を算出することができる．平均滞留時間の中にマイクロリアクターを通過する気体の体積を求め，標準状態に変換し，温度による効果を加味してマイクロリアクターモジュールの内容積  $V_{MR}$  を算出した．277, 623, 773 K において  $V_{MR}$  は，設計図 Figure 2-1(a),(b)より求めたアルミニウム板チャンネル部分およびその他の空間部分の内容積 2.69 mL に近い値が得られた．このことと Figure 2-7 で単一のピークをもつ RTD 曲線が得られたことから，ボルトナットによる加圧時や加熱時においてマイクロリアクター内部のチャンネル構造はほぼ保たれており，アルミニウム板上の 10 のチャンネルおよび 10 のユニットが並列になっているにも関わらず，それぞれ等価に機能していると考えられる．423 K における内容積がわずかに低い値を示したのは，助走区間とマイクロリアクターモジュール内部の加熱が充分に行えず気体の膨張が不完全であったことが一因として考えられるが，この点に関してはさらなる検討が必要である．

マイクロリアクターは濃度変動の正確な制御が可能であることが知られている．本マイクロリアクターについてはどの程度の制御が行えるのか，RTD 曲線を評価し，考察した．通常の実験室規模の充填層反応器（内径 8 mm，触媒量 0.2 - 1.0 g,  $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ）を用いた Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  触媒上での NO-CO 反応の周期的濃度変動操作において変動周期が 10 s 以下では変動操作の効果が現れないことが示されている (Aida *et al.*, 1997)．すなわち，ある程度まで周期を短縮してしまうと乱流条件であっても，軸方向拡散や混合のため，濃度変動の効果が失わ

れてしまう。しかし、Table 2-1 の標準偏差の値が 1 - 2 s であることからマイクロリアクターを用いた場合、変動周期を 2 - 4 s に短縮可能であることがわかる。これは、マイクロリアクター内層流によって生じる混合の影響が、充填層で起こる軸方向拡散や混合の効果よりもかなり小さいということを表している。マイクロリアクターによって、短い周期での操作が可能となり、とくに高温での速い反応において望ましい非定常状態を実現させることができる。さらに、濃度制御が正確に行え、転化率、選択率の向上が期待できる。

#### 2 - 4 - 4 マイクロチャンネル内流速

Figure 2-8 にアルミニウム薄板 A, B の流量  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  における線速度の温度依存性を示した。また、比較のために、触媒実験用ガラス管反応器(内径 8 mm)の値も示した。Plate-A に関しては、触媒反応条件において 5 倍近くの線速度を得ることができた。すなわち、触媒実験用ガラス管型では得られない領域での反応実験が可能となり、新たな反応条件での展開が期待できる。たとえば、酸化物触媒を用いた部分酸化反応の中には、線速度に対する依存性が強いものもあり、これは表面反応の速度が触媒表面の酸化度に影響するためである。このような反応系で線速度が大きいことが有利になる可能性が考えられる。

キャリアーガス He の密度、粘度を算出し、レイノルズ数 ( $Re$ ) を求め、Figure 2-9 に示した。粘度の計算には以下の式を用いた。

$$\mu_v = 0.002669 \frac{(MT_R)^{0.5}}{d^2 \Omega_v} \quad (2-10)$$

$Re$  は非常に小さく，完全な層流領域で反応実験を行うことができる。

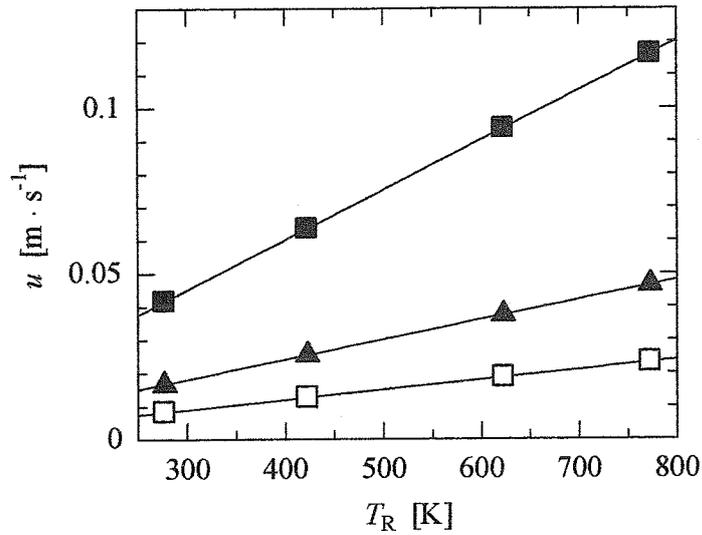


Fig.2-8 Dependency of gas velocity on the reactor temperature. Total gas flow rate:  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , ■ Plate-A, ▲ Plate-B, □ an example of fixed-bed reactor (inner diameter:  $8.0 \times 10^{-3} \text{ m}$ ). (Horie *et al.*, 2004)

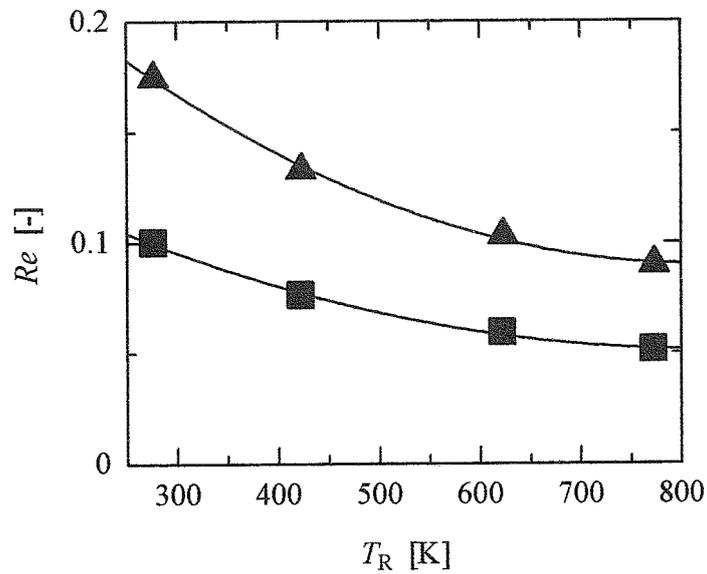


Fig.2-9 Dependency of Reynolds number on the reactor temperature. Total gas flow rate:  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , ■ Plate-A, ▲ Plate-B. (Horie *et al.*, 2004)

## 2-5 本章の総括

濃度変動操作を目標としたマイクロリアクターの設計，製作，評価を行った．高温ではアルミニウムの膨張と拡散接合により漏れが減少し，流量に対して漏れ流量は 0.006 - 0.008 % と非常に小さい値となった．圧力損失は Saint-Venant の式から求められ，流量の増大に比例して増加した．パルス応答法によって求めた平均滞留時間から内容積を算出し，理論値にほぼ近い値が得られた．このことから，マイクロチャンネルへの加圧，加熱時の変形は流れの状態に大きな影響を与えないと考えられる．分散や標準偏差の値は十分小さいので，出口濃度分布に乱れはなく，軸方向拡散の影響は小さいことがわかった．また，10チャンネル×10ユニット全てに均一に流体が流れ込んでいることもわかった．以上のことから，本マイクロリアクターモジュールで 2-5 s という変動周期で周期的濃度変動操作が行えることがわかった．

また，本マイクロリアクターは 773 K という高温に耐える材質，すなわち金属で構成されている．金属製のマイクロリアクターは伝導伝熱性が高く，反応場の温度を均一化することはもちろんのこと，目的とする温度分布を得るような設計を行うことができると考えられる．

将来的にマイクロリアクターのような多機能型反応器に対して応用が期待される新しい反応操作法としての周期的流量変動操作を次章で述べる．

### 第3章 流量の層内温度に与える影響：周期的流量変動操作の可能性

#### 3-1 緒言

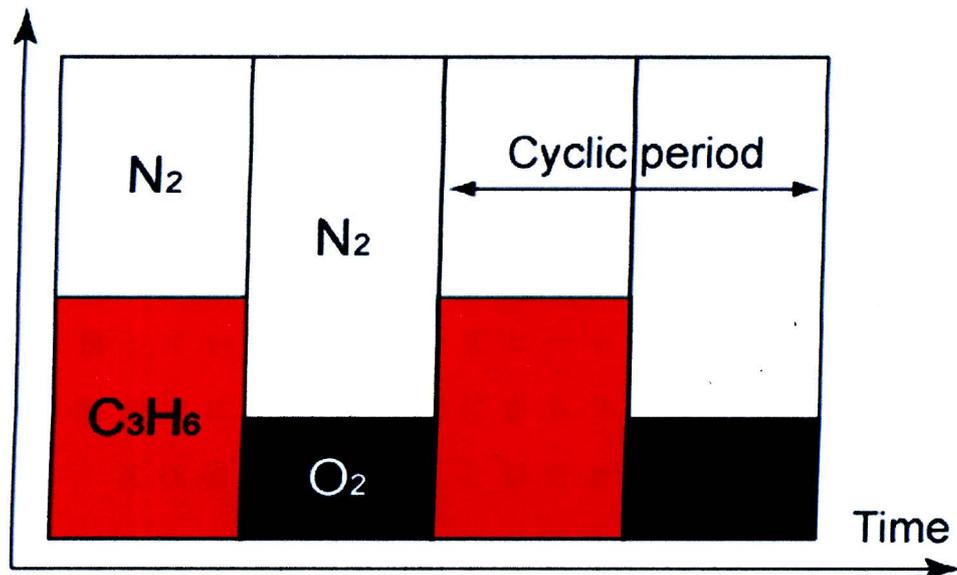
炭化水素の部分酸化は長年に渡って広く研究が行われているが、1970年から1980年代には、オレフィンの酸化的二量化が注目されていた。本章で扱うベンゼン生成を目的としたプロピレンの酸化的二量化に関しては ZnO (Spinicci & Tofanari, 1981),  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$  (Sakamoto *et al.*, 1970),  $\text{SnO}_2$  (Aso *et al.*, 1976)などが触媒として用いられた。この反応自体は魅力的なものではないが、 $\pi$ -アリル中間体を經由する触媒の酸化還元サイクルによって起こる反応系 (Swift *et al.*, 1971)であるため、原料を2-メチルプロペンとすることで、同様の機構を通じて *p*-キシレンを合成することができる。格子酸素は $\pi$ -アリル中間体生成に対して活性があり、まず1,5-ヘキサジエンが生成し、それが環化してベンゼンとなる。この反応はいくつかの問題を含んでおり、完全酸化が起こりやすく、高い発熱反応である。さらに、触媒が還元雰囲気長時間さらされると活性を失ってしまうという欠点もある。

これらを解決する手段としてさまざまな方法が試みられている。そのひとつに非定常操作がある。たとえば工業の分野において、循環流動層反応器を用いたマレイン酸合成があり、高い選択性と生産性を実現している (Contractor & Sleight, 1987; Pugsley *et al.*, 1992)。このシステムはオイラーの視点から見れば定常操作であるが、ラグランジュの視点から見れば非定常操作である。触媒粒子は二つの反応器を循環するこ

とで還元雰囲気と酸化雰囲気を交互に、周期的に経験する。一方、研究レベルでは同様の機構に基づいていた濃度変動操作に関する報告が多い。プロピレンの酸化的二量化において  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$  触媒を用いた周期的濃度変動操作の研究を本研究室で行っている。プロピレンと酸素を時間的に分離した形で周期的に反応器に導入する周期的変動操作である。つまり、プロピレンが反応器に導入されて、格子酸素と反応してベンゼンを生成し、酸素が次に導入され、消費された格子酸素を補充するという操作である。部分酸化反応は格子酸素のみを反応に利用するため、触媒は高い酸化状態に保たれ、かつ、二酸化炭素の生成を抑えることで高いベンゼン収率を達成するのである。この操作を模式化した図を **Figure 3-1(a)** に示している。

固体触媒による炭化水素の部分酸化において、物質移動や熱移動はその結果に大きな影響を与えることが知られている。とくに、温度は反応速度定数に対して指数の関係にあるため、活性や選択性に影響する。たいていの場合においては、滞留時間 ( $W/F$ : 触媒量 / 流量) によって結果を評価するが、これは断熱反応器においては断熱温度上昇が  $W/F$  に依存しているため、これを基準とすることに問題はない。しかしながら、非断熱反応器においては、壁面からの除熱によって、 $W/F$  の変化に関して影響を受けることがある。つまり、非断熱反応器での温度分布は  $W/F$  に関して複雑な関数で表現されると考えられる。流量を上昇 ( $W/F$  を減少) させたときに、流れによって運ばれる熱と壁面から逃げる熱の速度が発熱反応による熱の発生速度に対して遅い場合にヒートウェーブが起こり、

(a) Flow Rate



(b) Flow Rate

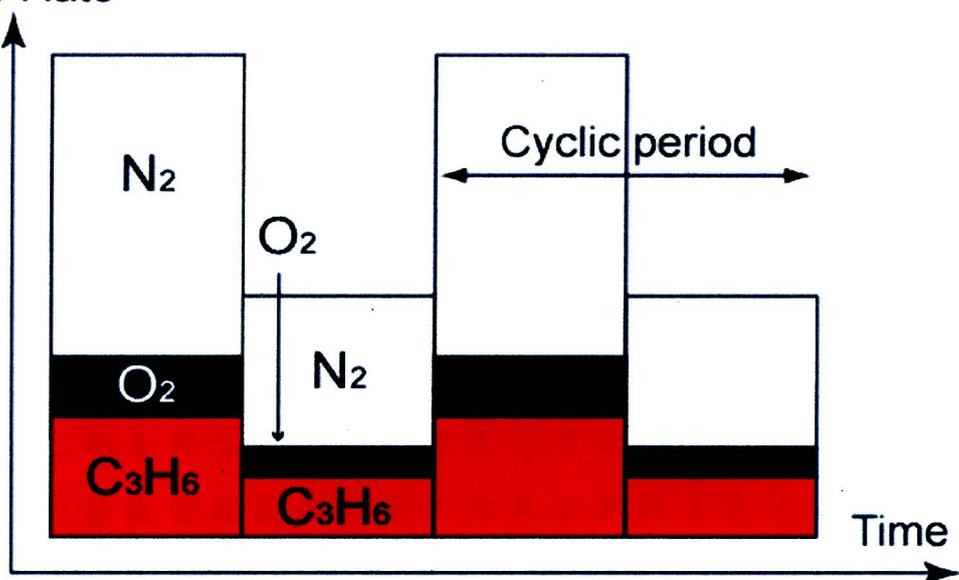


Fig.3-1 Schematic illustrations for (a) forced composition cycling and (b) forced flow rate cycling under certain conditions. (Horie *et al.*, 2008a)

時間に対して移動するような現象が起こる可能性をもっている。一方、一定の時間をおいてから流量を初期の値（低流量）に減少させると、また別の温度分布の変化が観察されるかもしれない。この周期的な操作が周期的流量変動操作であるが、結果として温度変動操作となり、固体触媒反応器による部分酸化の成績が向上する系が存在すると推測される。さらに、酸素が豊富に残っている領域においてヒートウェーブが移動すると、触媒が継続的に還元雰囲気さらされ続けるという問題が解決され、活性劣化を防ぐことができる。

序論で紹介したように、ある操作変数を変動させてプロセスの効率をあげることが可能となる場合がある。たとえば、濃度 (Silveston *et al.*, 1995)、圧力 (Vaporciyan & Kadlec, 1989)、温度などである。リバースフロー反応器 (Matros, 1989; Matros & Bunimovich, 1996) もその中の一つに挙げられる。反応器入口と出口がバルブ操作によって周期的に入れ替わる反応器で、この操作によって反応により発生する熱が触媒層内に蓄積し、外部から熱を加えることなく中心付近が高温で、入口出口が低温の高転化率を得る理想的な温度分布を得ることができる。一方、周期的温度変動操作もその効果が期待されている非常操作であり、炭化水素の部分酸化への適用が望まれている。この種の操作は 1970 年代に研究された (Horn & Lin, 1967; Denis & Kabel, 1970; Dorawala & Douglas, 1971; Bailey *et al.*, 1971) が、初期の試みは反応器の熱容量の大きさから望ましい成果を得ることができなかつた。しかし、近年、小型の反応器としてマイクロリアクターが登場し、熱容量の問題を解決したといわれている (Brandner *et al.*, 2001)。詳細はレビュー

一ペーパーにまとめられているので参照されたい (Silveston & Hudgins, 2004).

本章では，触媒層内の温度変動を可能にする新しい手段として周期的流量変動操作を提案する．周期的流量変動操作の模式図は **Figure 3-1(b)**に示されている．組成は変化させずに流量のみを時間に対して変化させる操作である．プロセス強化のための変動操作の手法としてさまざまな変数を変動させる研究が行われてきたが，流量変動操作は効果がないと考えられていたためほとんど行われていなかった．しかし，流量を変動させることで温度や触媒の酸化度などのほかの変数に影響を及ぼすのであれば，新しい非定常操作の手法として成立するといえる．本章では，定常操作における一般的な温度分布と転化率分布を計算によって示した後，それに基づいて流量を周期的に変化させる計算を行い，流量変動操作による転化率の向上を評価する．次に，実験的に流量変動操作の効果を確認する．最後に，定常操作であっても熱の発生速度と除去速度の比によって引き起こされる特殊な実験結果を紹介する．

### 3-2 モデル式の導出，触媒調製および実験方法

#### 3-2-1 計算モデル

プロピレンの二量化の定常操作における等温実験の結果を基にして，反応速度式を決定した．また，活性化エネルギーはアレニウスプロットによって算出した．詳細については3-3節で述べる．反応は現象を単純化するために完全酸化を仮定した．



$$r = -kP_{\text{O}_2}^1 P_{\text{C}_3\text{H}_6}^0 \quad (3-2)$$

$$P_{\text{O}_2} = \frac{y_{\text{A}0}(1-X_{\text{A}})P}{\left(1 + \frac{1}{9}y_{\text{A}0}X_{\text{A}}\right)} \quad (3-3)$$

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \quad (3-4)$$

モデルを構築するためにプラグフロー反応器，全圧  $P$  は大気圧一定のように一般的な仮定を用いた．酸素組成  $y_{\text{A}0}$  とプロピレン組成  $y_{\text{B}0}$  はそれぞれ 0.1 と 0.2 である．また，擬均一相 (pseudo homogeneous) を仮定し，軸方向の伝導伝熱は無視した．反応気体の径方向の速度，濃度，温度分布は均一とし，以上の仮定により，一次元モデルを構築することができた．仮定した変数は **Table 3-1** にまとめて示されている．この計算のために，単位長さあたりの総括伝熱係数以外のすべての変数は反応器の形状や実験結果から求めたが，反応器の外壁から除熱が行われるとした場合の反応器の形状から計算によって求めた総括伝熱係数は実験データに適合させるには小さすぎたため，実験で得られた触媒層温度より推定した．

Table 3-1 Assumed parameters used in the calculations  
of the total oxidation of propylene (Horie *et al.*, 2008a)

$C_{pg}$	50.0	[J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	$T_c$	773.15	[K]
$C_{ps}$	$7.40 \times 10^2$	[J kg-cat <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	$UA_1 S^{-1}$	$4.30 \times 10^5$	[J m <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]
$E_a$	$8.79 \times 10^4$	[J mol <sup>-1</sup> ]	$\alpha$	0.435	[-]
$\Delta H_R$	$-4.28 \times 10^5$	[J mol <sup>-1</sup> ]	$\rho_b$	884.2	[kg-cat m <sup>-3</sup> ]
$k_0$	3.26	[mol kg-cat <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	$\rho_c$	1565	[kg-cat m <sup>-3</sup> ]

触媒層温度は不活性物質として同径の石英砂で希釈した触媒層を用いた場合と希釈しない場合の二通りを考慮した。希釈していない触媒層を用いて実験したときの触媒層内温度は触媒層中心付近で測定されたので、計算結果の中心の温度が測定結果と近い値となるように総括伝熱係数を決定した。一方、希釈した触媒層を用いたときの温度分布は中心付近が 10 K 程度上昇する平坦な温度分布であったことに対して、この総括伝熱係数を用いて希釈触媒層を仮定した計算では、入口付近が反応温度より 1 - 2 K 上昇した平坦な温度分布であったため、この総括伝熱係数を妥当な値として計算に用いた。計算に利用した物質収支式と熱収支式は以下である。

$$y_{A0} C v_z \frac{dX_A}{dz} = -\rho_b r \quad (3-5)$$

$$C C_{pg} v_z \frac{dT}{dz} = \rho_b \Delta H_R r - \left( \frac{UA_1}{S} \right) (T - T_c) \quad (3-6)$$

酸素転化率の関数としての  $v_z$  の変化は

$$v_z = v_{z0} \left( 1 + \frac{1}{9} X_A y_{A0} \right) \quad (3-7)$$

である。  $X_A = 1$  のときの変化は約 1% であり，かつ，実際の転化率はさらに低いため，線速度は一定とした。定常状態における境界条件は以下である。

$$z=0 \Rightarrow \begin{cases} T = T_{in} \\ X_A = 0 \end{cases} \quad (3-8)$$

流量変動に関しては，流量を 50 から 150 mL·min<sup>-1</sup> へ変化させた瞬間以降の温度分布と転化率分布の遷移状態を調べることによって行い，流量を減少させるときは，流量変化を逆にする計算によって行った。つまり，最初に 50 mL·min<sup>-1</sup> の定常状態の計算を行って，温度と転化率分布を求めた後，流量を 150 mL·min<sup>-1</sup> に変えて時間変化を観察した。流量を下げる操作の場合はこの逆である。蓄積項を考慮して物質収支式と熱収支式を立てると

$$y_{A0} C \frac{\partial X_A}{\partial t} = -y_{A0} C v_z \frac{\partial X_A}{\partial z} - \rho_b r \quad (3-9)$$

$$\left\{ \varepsilon_t C_{pg} C + (1 - \varepsilon_t) \rho_c C_{ps} \right\} \frac{\partial T}{\partial t} = -C C_{pg} v_z \frac{\partial T}{\partial z} + \rho_b \Delta H_R r - \left( \frac{U A_1}{S} \right) (T - T_c) \quad (3-10)$$

となる。以下の初期条件と境界条件をこのモデルに加えた。

$$t=0 \Rightarrow \begin{cases} T = T_{in} \\ X_A = 0 \end{cases} \quad (3-11)$$

$$z=0 \Rightarrow \begin{cases} T = T_{in} \\ X_A = 0 \end{cases} \quad (3-12)$$

### 3-2-2 触媒調製，実験装置および反応器加熱方法

プロピレンの酸化的二量化を行う触媒として  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$  を用いた。硝酸ビスマス五水和物の硝酸酸性水溶液とリン酸水素ジアンモニウムの水溶液をビスマスとリンの原子比が 2:1 となるように混合し，共沈法によって調製した (Sakamoto *et al.* 1970)。この混合溶液を湯浴上 393 K で攪拌しながら蒸発乾固させた。最後に空气中 773 K で 5 h 焼成した。固体をメノウの乳鉢で粉碎し，ペレット状に圧縮成型，再度適度に粉碎した後，32/42 mesh (粒子径：約 400  $\mu\text{m}$ ) に整粒した。XRD によって分析を行ったところ，触媒は  $\text{BiPO}_4$  と  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$  の複合酸化物であった。反応器は内径 8 mm，外径 10 mm のパイレックス管であり，内径 4 mm，外径 6 mm のパイレックス管を熱電対用に用いるために同心円状に内部に挿入した (Figure 3-2)。触媒はこの二つの管の間隙に充填して用いた。触媒の前処理はそれぞれの反応実験を行う前に 20 % の酸素と 80 % の窒素気流中で 2 h 行った。反応器は円筒状のヒーターで外部から熱を加えて反応温度に調整した。熱電対を 2 本用いており，温度コントローラーに接続してある熱電対は反応器と円筒形ヒーターの間の空間に配置した。もう一つの熱電対は反応器内部のパイレックス管に挿入し，触媒層の温度測定用とした。触媒層の温度は，後者の熱電対 (反応器の外) が前処理の段階で 773 K を示すように前者の熱電対によって調整した。以後，ヒーターの加熱速度を一定とし，反応気体を導入しても変えなかった。外側の熱電対は反応器外の温度を調整しているため，反応によって触媒層の温度が上昇しても影響を受けないように配置した。本実験に用いた装置は Figure 3-3 に示した。

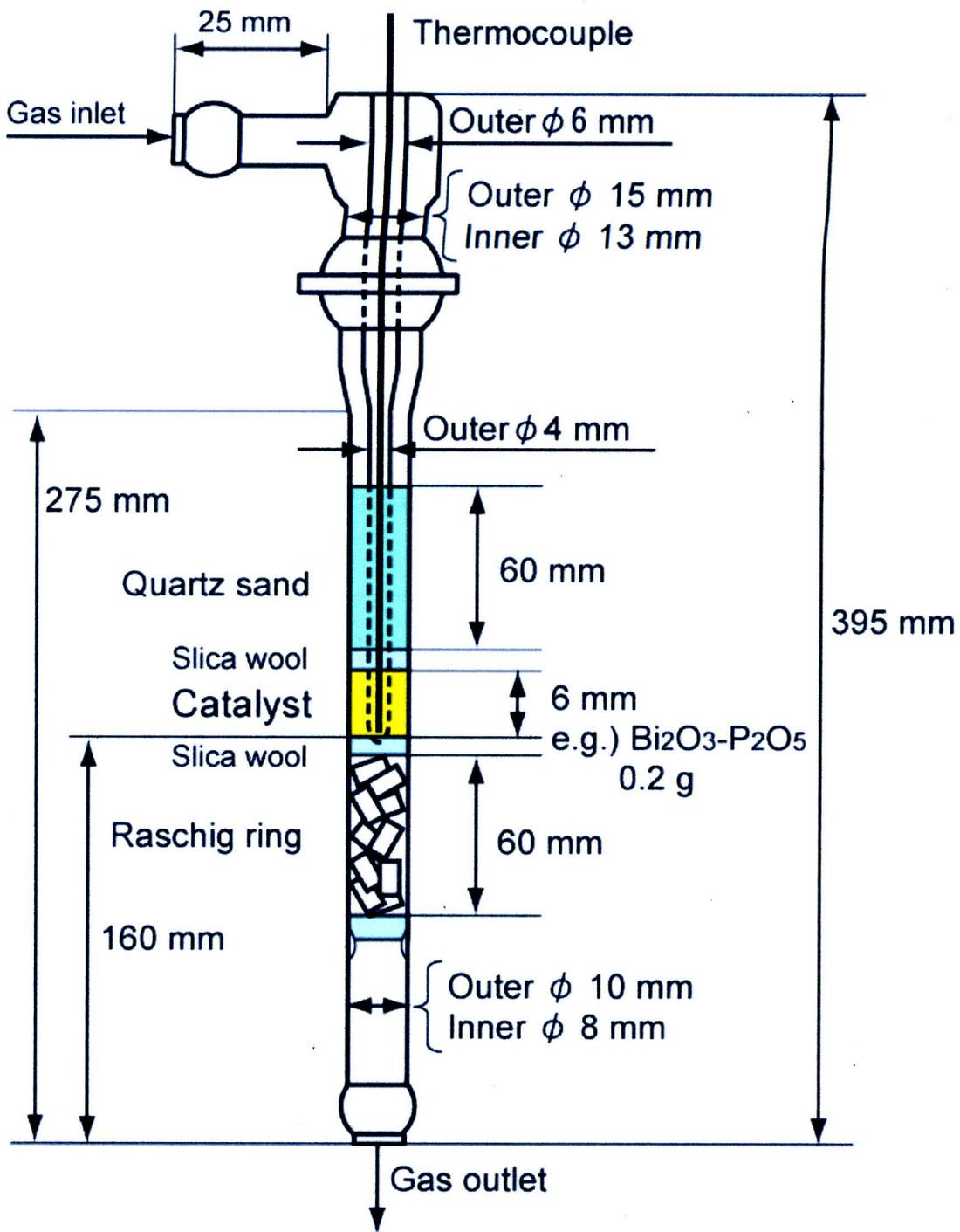


Fig.3-2 Illustration of the packed bed reactor. (Horie *et al.*, 2008b)

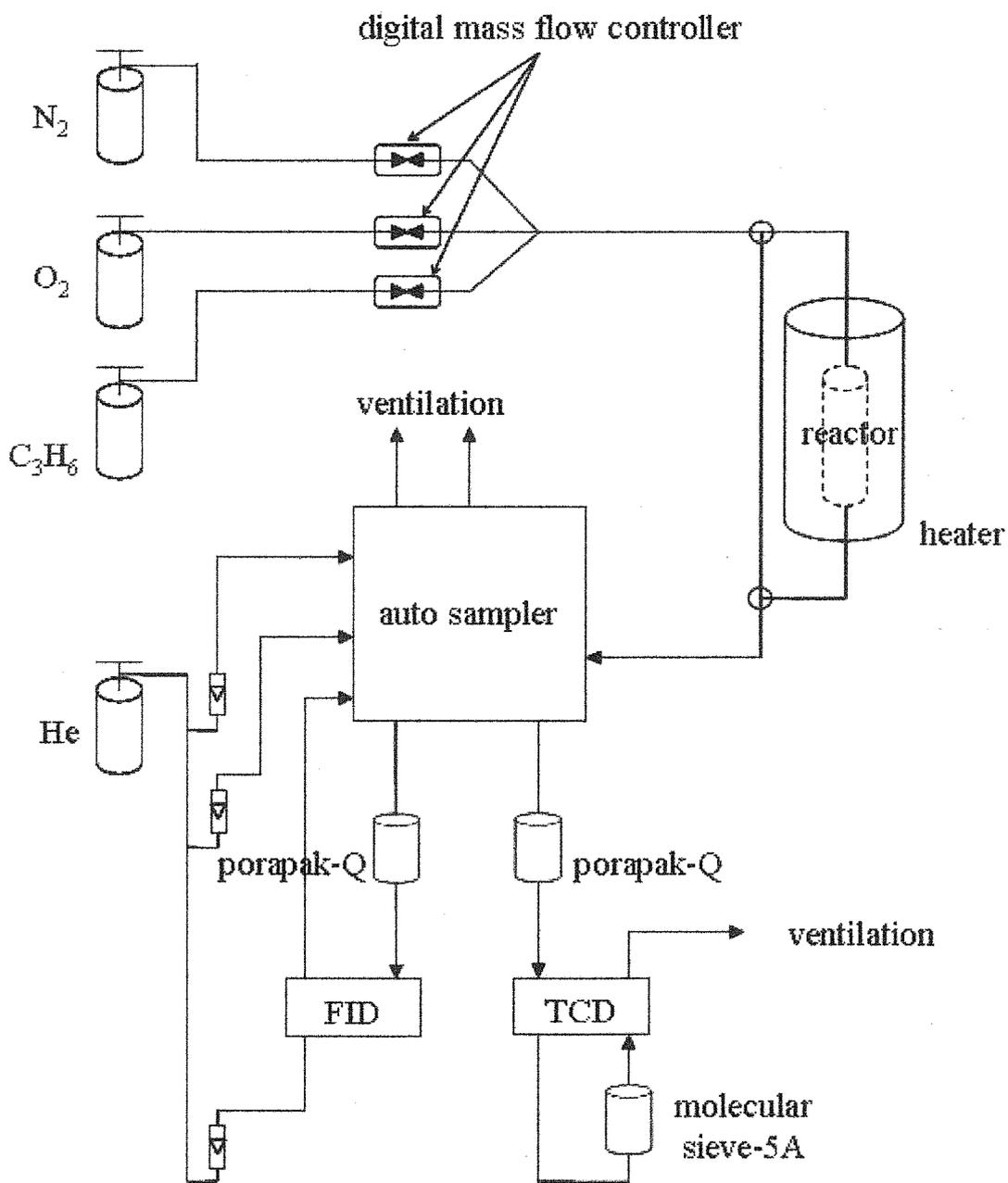


Fig.3-3 Schematic illustration of the experimental setup

### 3-2-3 流量依存性に関する定常操作実験方法

20 から 150 mL $\cdot$ min $^{-1}$  の範囲における一定流量の定常操作実験を行った。反応気体の組成は N<sub>2</sub> バランスの 20 % C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 10 % O<sub>2</sub> である。触媒量は 0.2 g であり, 触媒層の長さ 6.0 mm に相当する。等温定常実験では不活性物質として触媒 0.1 g に対して 2.0 g の石英砂を触媒に混合しており, 熱の反応に対する効果を除外した。この場合触媒層の長さは 4.5 mm に相当する。反応気体の組成と流量はデジタルマスフローコントローラー (STEC 製) によって制御した。反応後の気体は TCD と FID によって分析した (Shimadzu GC-8A with a Molecular sieve 5A and Prapak-Q in 1/8 inch columns)。

### 3-2-4 周期的流量変動操作の実験方法

ここで, 流量変動操作とは, 定常操作のときと同じ原料組成 (20 % C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 10 % O<sub>2</sub>, 70 % N<sub>2</sub>) の流量 50 mL $\cdot$ min $^{-1}$  と 150 mL $\cdot$ min $^{-1}$  の気体を周期的に変化させて導入する操作である。触媒は 0.1 g を 2.0 g の石英砂で希釈して用いた。時間平均流量は 100 mL $\cdot$ min $^{-1}$  となるよう調整した。たとえば, 一周期を 80 s とした場合には, 40 s が 150 mL $\cdot$ min $^{-1}$  で流通させ, 残りの 40 s が 50 mL $\cdot$ min $^{-1}$  である。反応器の出口には自動分取装置 (オートサンプラー) がオンラインで設置してあり, 短時間でのサンプリングが可能である (Figure 3-4, Figure 3-5(a), (b))。この装置によって一周期の間に複数のサンプルを分取することができる。流量変動操作の場合は, 出口ガスの流量も同時に変化するため, 反応器からオートサンプラーまでのラインによる時間差を計算してサンプリングを

行った。採取した複数のサンプルを分析して一周期内に規格化してプロットし、一周期内の動的な変化を追った。

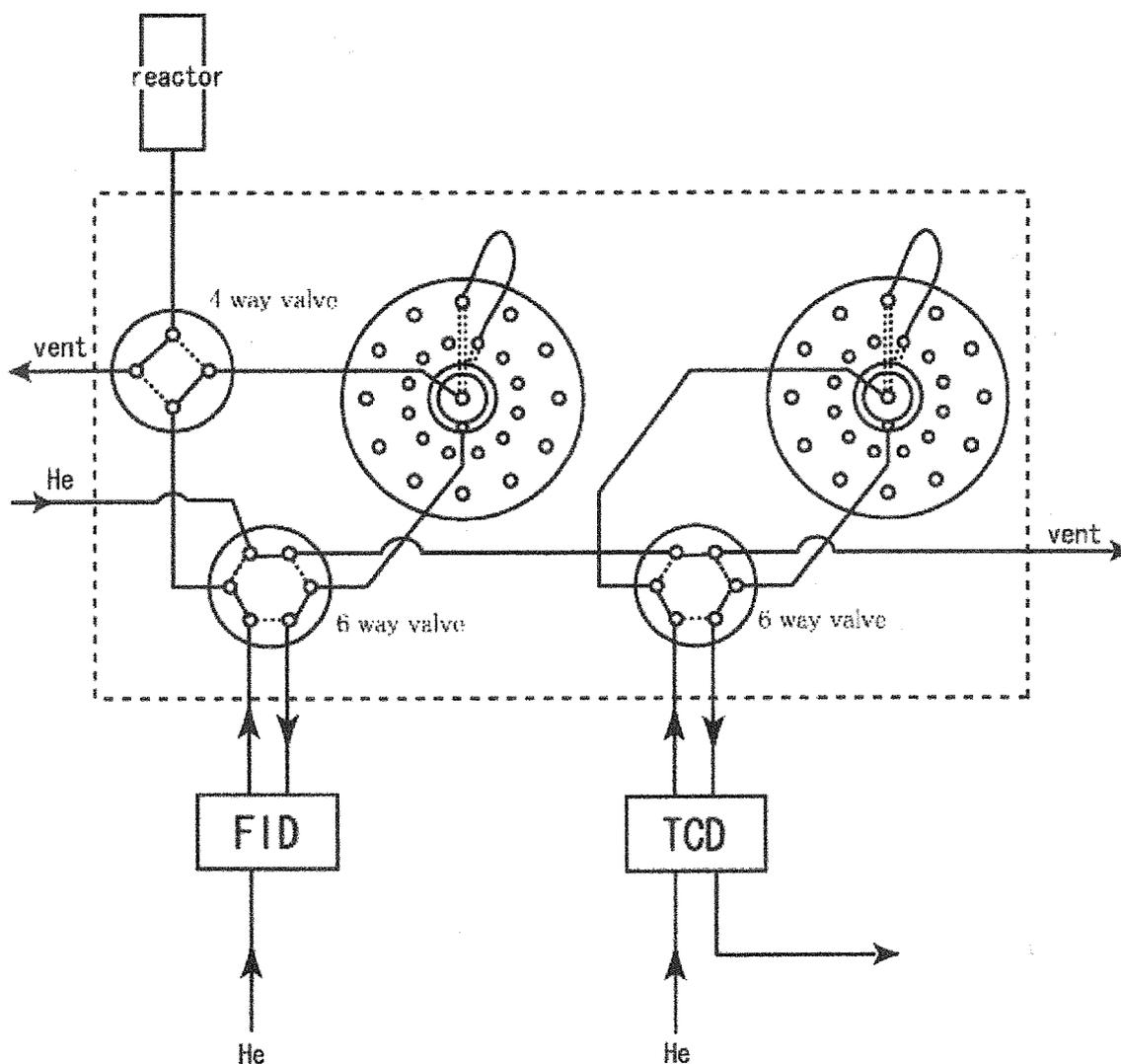


Fig.3-4 Schematic illustration of the auto-sampler

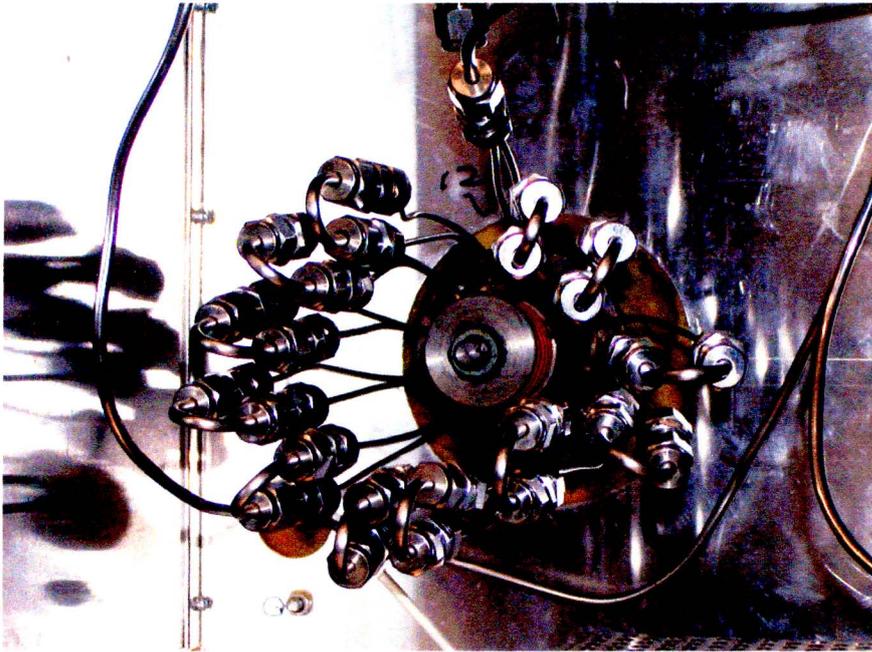
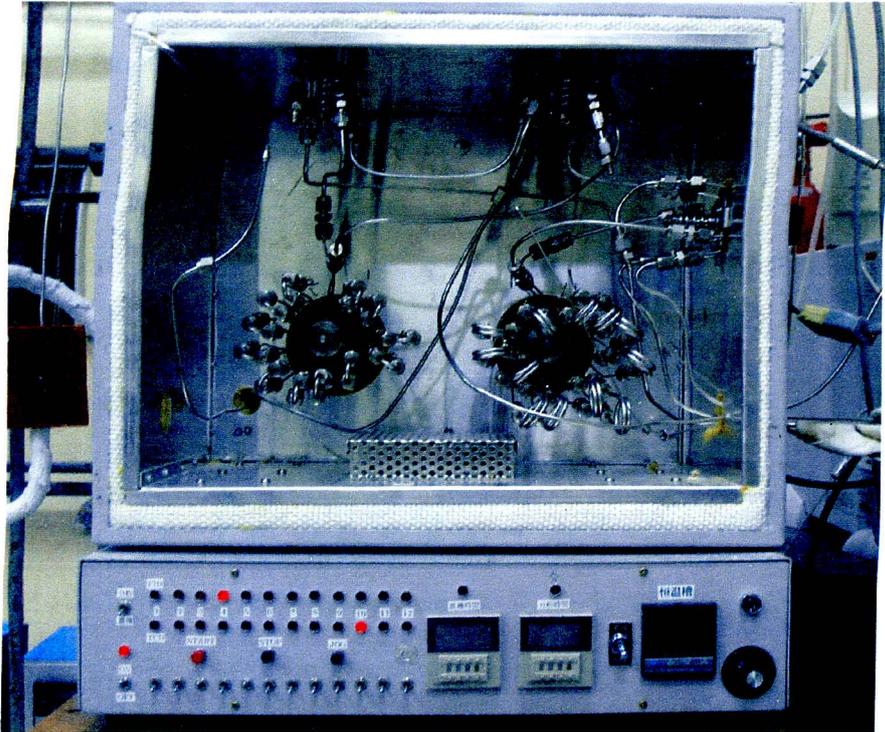


Fig.3-5 Pictures of the auto-sampler and the revolver-type sampling columns.

### 3-3 結果および考察

#### 3-3-1 触媒層内温度および転化率分布の計算

簡単のため反応をプロピレンと酸素による完全酸化として計算を行い、触媒層内の温度分布と転化率分布に関して一般論の検証を行う。反応速度式を決定するための最善の方法は酸素とプロピレンの入口濃度を変化させる実験によるものではあるが、今回の計算は簡便さを優先し以下の方法をとった。Eq.(3-1)から得られる量論比から完全酸化をしたときの酸素とプロピレンの転化率の比を算出すると  $X_A/X_B=9$  (A: 酸素, B: プロピレン)である。Figure 3-6 からこれらの比をみるとおよそ 10 となる。プロピレンの量が多いこと、転化率が低いこと、プロピレン転化率が酸素転化率よりも一桁小さいことを考慮すると、プロピレンの分圧がほぼ一定で、ゆえに Eq.(3-2)においてプロピレンに対して 0 次と考えるのは妥当である。酸素に関して 1 次であることを示すためには、 $P_{O_2}$  を変化させる定常実験をする必要があるが、一般論の検証を目的とするので、この式の整合性は以下の式

$$\frac{W}{F} = P_{A0} \int \frac{dX_A}{-kP_A} \quad (3-13)$$

を用いた線形近似によって確認することで充分であると考えた。反応速度定数は Figure 3-7 に示したアレニウスプロットによって求めた。これで反応速度式 Eq.(3-2)を決定することができたが、流れの均一性と反応による温度上昇の効果を除外するために石英砂で希釈した触媒層による実験結果を用いて与えられた式である。しかし、以降の計算はすべて触媒密度  $\rho_c$  を  $884.2 \text{ kg-cat}\cdot\text{m}^{-3}$  と大きくし、石英砂希釈していない

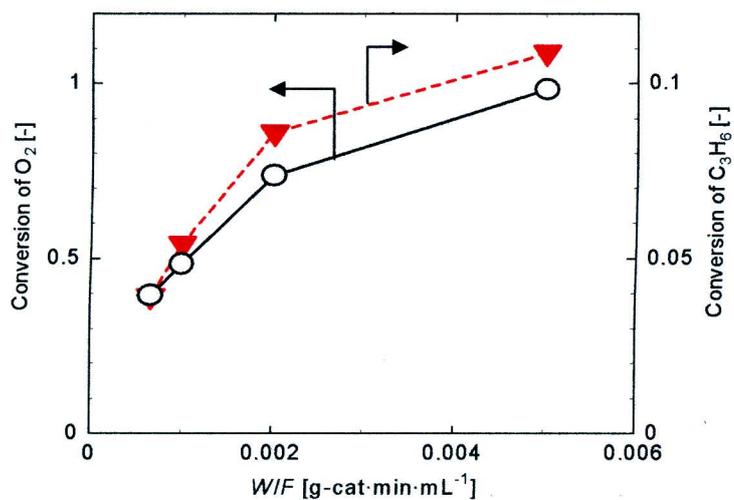


Fig.3-6 Dependency of the conversion of propylene and oxygen on  $W/F$  with the diluted catalyst bed reactor. The catalyst amount was fixed to 0.1 g, and it was diluted with 2.0 g quartz sand. (▼) propylene, (O) O<sub>2</sub>. (Horie *et al.*, 2008a)

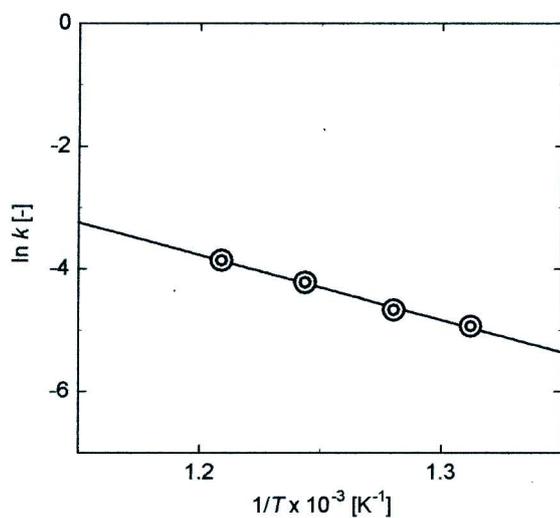


Fig.3-7 Arrhenius plots based on the results from the experiments under the varied temperature conditions (762 K, 781 K, 804 K, 827 K) in the catalyst bed. (Horie *et al.*, 2008a)

純粋な触媒層を仮定して行った。

流量  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  における定常状態の反応器軸方向温度分布と転化率分布を **Figure 3-8(a),(b)** に示した。Figure 3-8(a)をみると、傾きの大きさに違いはあるものの、ピークを持つ温度分布が得られた。また、温度分布はどの流量においても最高温度はほぼ同一であることが観察された。低流量においては、触媒層の初期において反応が十分に進行するため、入口付近に温度ピークを持ち、後方で温度が下がった。断熱反応器であれば、反応熱により温度の上昇した流体が後方の触媒層を加熱するので、このようなピークを持たず、後方も高温を維持する。断熱反応器を用いた場合は反応器後方が高温状態、かつ酸素が限界物質となっているために残留した炭化水素によって還元雰囲気となり、触媒の劣化を引き起こす原因となってしまう。高流量では、反応物質の絶対量が多いことと、流体線速度が高いことから、温度ピークは広範囲に広がり、中心付近が最高点であった。転化率分布において、低流量では先に述べたように、入口付近で大きな傾きをもって十分反応が進行し、およそ完結していることがわかるが、高流量では全体的にほぼ一定の傾きをもって反応が進行している。

反応器後方において出口に向かって温度の低下が通常の場合に比べ、非常に大きいことが観察される。これは実験室用の小型の反応器を用いているため総括伝熱係数が非常に大きいということに起因している。温度ピークを持つ位置が転化率分布で変曲点の位置と一致していることから、わずかに反応速度が減少傾向に向かうと、その点での発熱が触媒層内の除

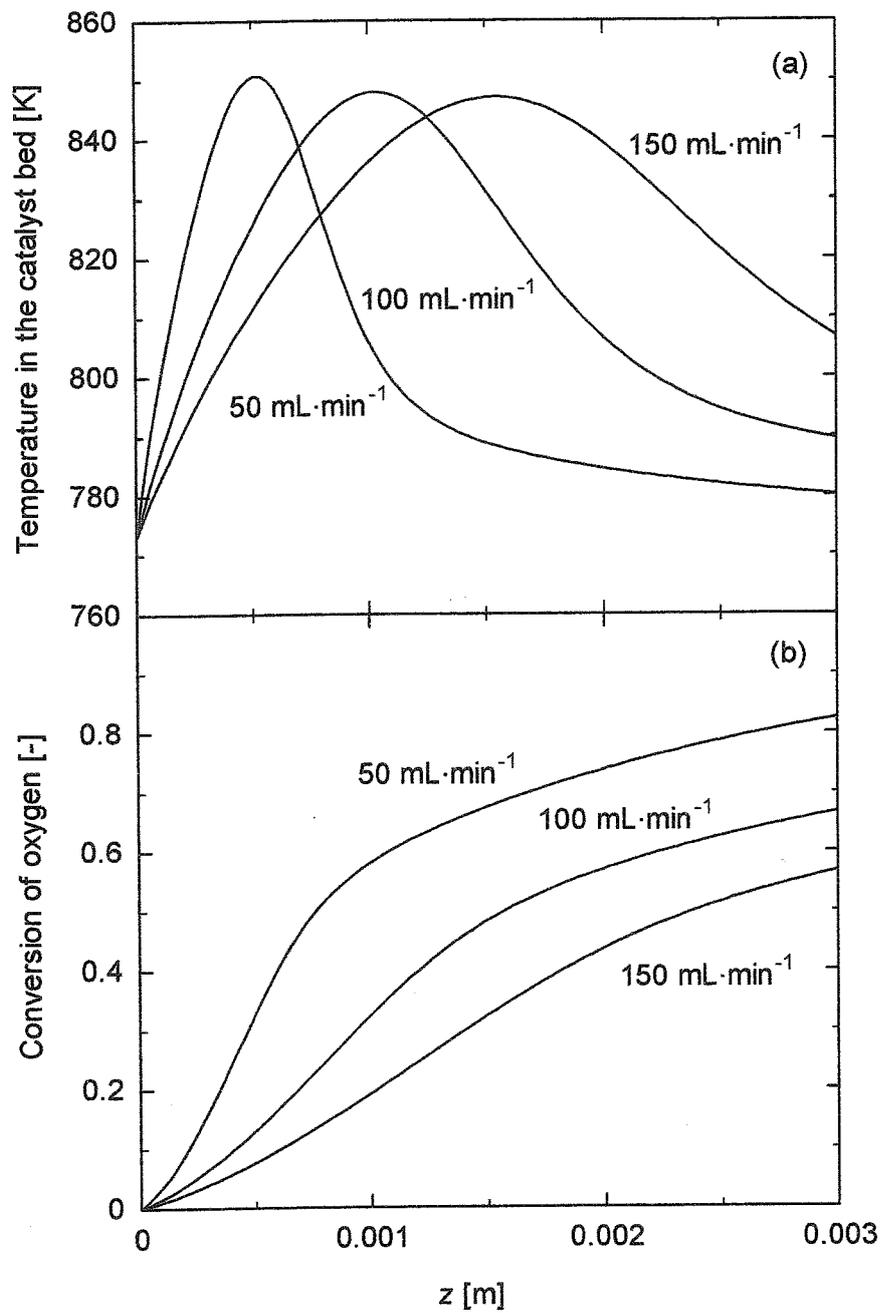


Fig.3-8 Distributions in the axial direction of the catalyst bed under the steady state operation (calculated). (a) Temperature profiles at three total flow rate, and (b) oxygen conversion profiles at three total flow rates. (Horie *et al.*, 2008a)

熱の速度よりも小さくなり、温度が低下したことによると考えられる。さらに、この温度低下によって反応速度が減少し、発熱速度も減少するというサイクルが繰り返されたために、通常よりも急激な温度低下が起きたと推測できる。

### 3-3-2 周期的流量変動操作の計算的検討

3-3-1 節で得られた定常状態の温度分布、転化率分布を初期状態として、組成を変えずに流量を変化させた後のそれぞれの分布が遷移する様子について計算を行った。Figure 3-9 は流量  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  の定常状態から  $150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  に流量を変化させた後の 15 s までの各秒の温度プロファイルを示した図である。流量  $150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  の温度プロファイルは 15 s で定常状態に至る。最大温度の点に注目すると、流量が  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  のときに得られた温度ピーク領域から温度の成長が始まっており、出口方向に向かって成長していった。この現象は、低流量のときには得られた狭い温度ピークに高流量の原料が流れ込むと、その高温部で急激に大量の原料が反応して熱が発生し、除熱速度よりも発熱速度がさらに大きくなることによって起こると考えられる。このように、反応速度と反応熱が大きい系において、壁面からの熱の除去速度が無視できない非断熱反応器においては、局所的に大量の原料が反応すると温度ピークの成長が起こると考えられる。したがって、大きい総括伝熱係数を得るために反応器容積に対する反応器壁面積（伝熱面積）の比が適度に大きいことが必須であるといえる。しかしながら、温度ピークは対流伝熱によって徐々に後方に進行してくため、この現象は一時的（15 秒間）であった。

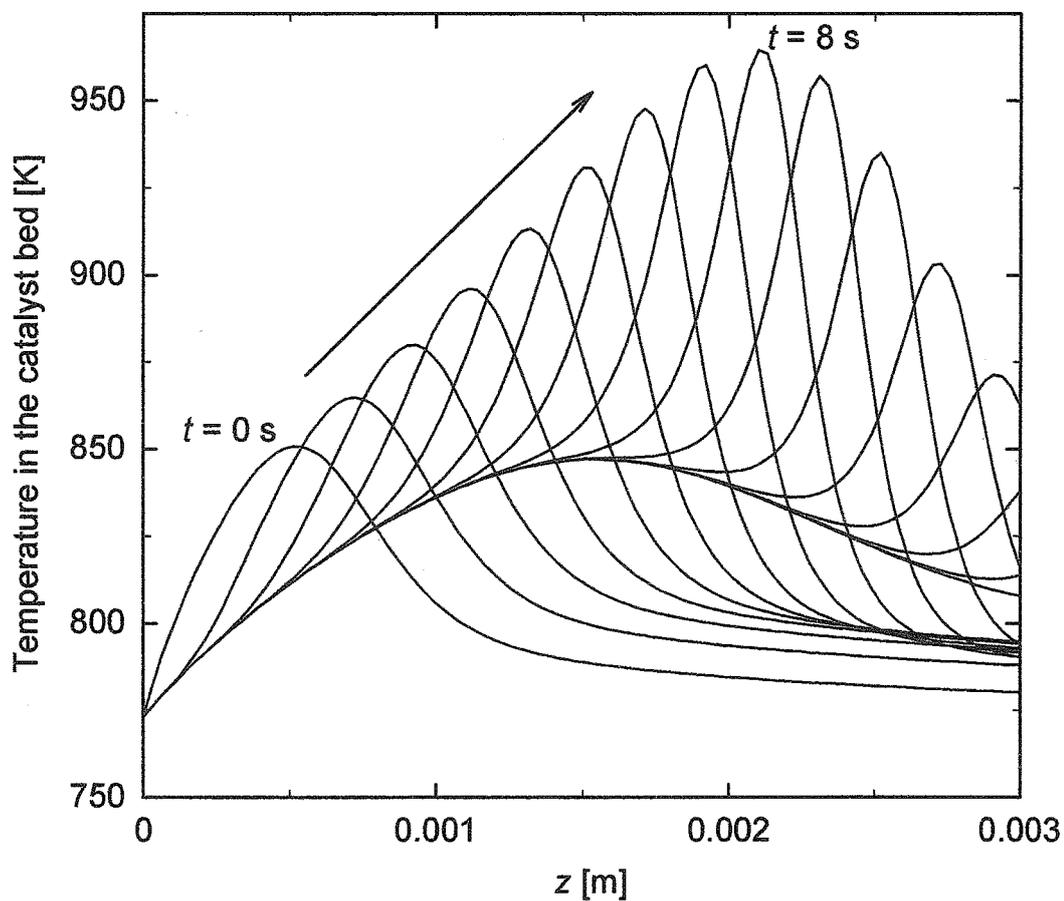


Fig.3-9 Transient temperature profiles after the moment when the flow rate was changed to  $150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  from the steady state of  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (calculated). The temperature profiles were drawn at every second to 16 seconds and elapsed time was appended to some specific temperature profiles. (Horie *et al.*, 2008a)

**Figure 3-10(a)**は酸素転化率の時間推移を示した図である。流量切り替え初期には、温度分布は流量  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  に由来するため反応器後方の温度が低く、3秒間は  $150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  の定常操作よりも低い転化率であった。しかし、触媒層の中間領域に温度の最高点が移動してくると、転化率は定常操作よりも高くなった。次に、ある時間までの平均転化率を計算し、**Figure 3-10(b)**に示した。最大の転化率を8sのときに示しており、定常操作の転化率と比較したときに、およそ0.135高い結果であった。入口付近に狭いピークをもち、後方で急激に下がる温度分布(低流量の定常操作で得られる温度分布)は、高流量において転化率の低下を招くが、もし、触媒層軸方向温度分布が触媒層温度の成長が発生するように総括伝熱係数(容積に対する伝熱面積の比)の値を設定してあれば、十数秒間は定常よりも高い転化率を示すといえる。また、酸素を十分に含んだ高温領域が触媒層内を移動すれば、触媒の酸化度を周期的に向上させ、触媒表面に生成したコークを燃焼させることも可能となるであろう。

**Figure 3-11**は  $150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  の定常操作から  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  へ流量を変化させた直後から、温度変化の時間推移を示した図である。 $150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  の温度分布は、とくに大きな変化を示さず、 $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  の温度分布に徐々にシフトしていくだけであった。しかし、 $150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  の温度分布は全体的に高く、後方でも反応をより速く進行させることから、移行中の最初の4sは流量  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  の定常操作よりも高い転化率が観測され、その後定常に近づいていった(**Figure 3-12**)。

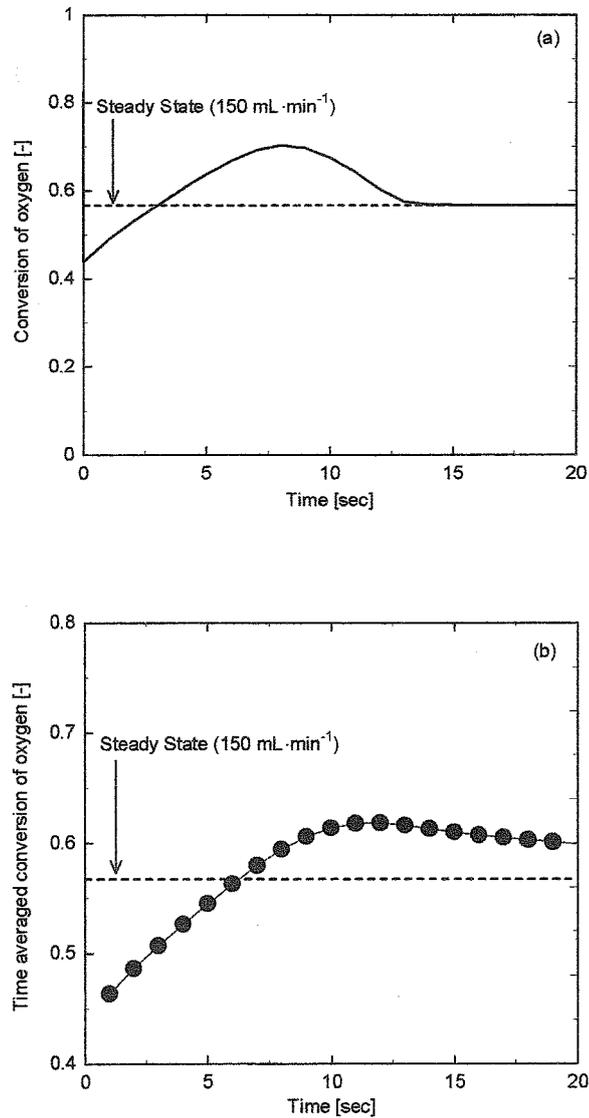


Fig.3-10 (a) Variation of the oxygen conversion with time (solid line) after the moment when the total flow rate was changed to  $150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  from the steady state operation of  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (calculated). (b) Variation of the time averaged conversion of oxygen with time (calculated). The filled marks were plotted per second with a solid line. The dashed line corresponds to the conversion at the steady state of  $150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . (Horie *et al.*, 2008a)

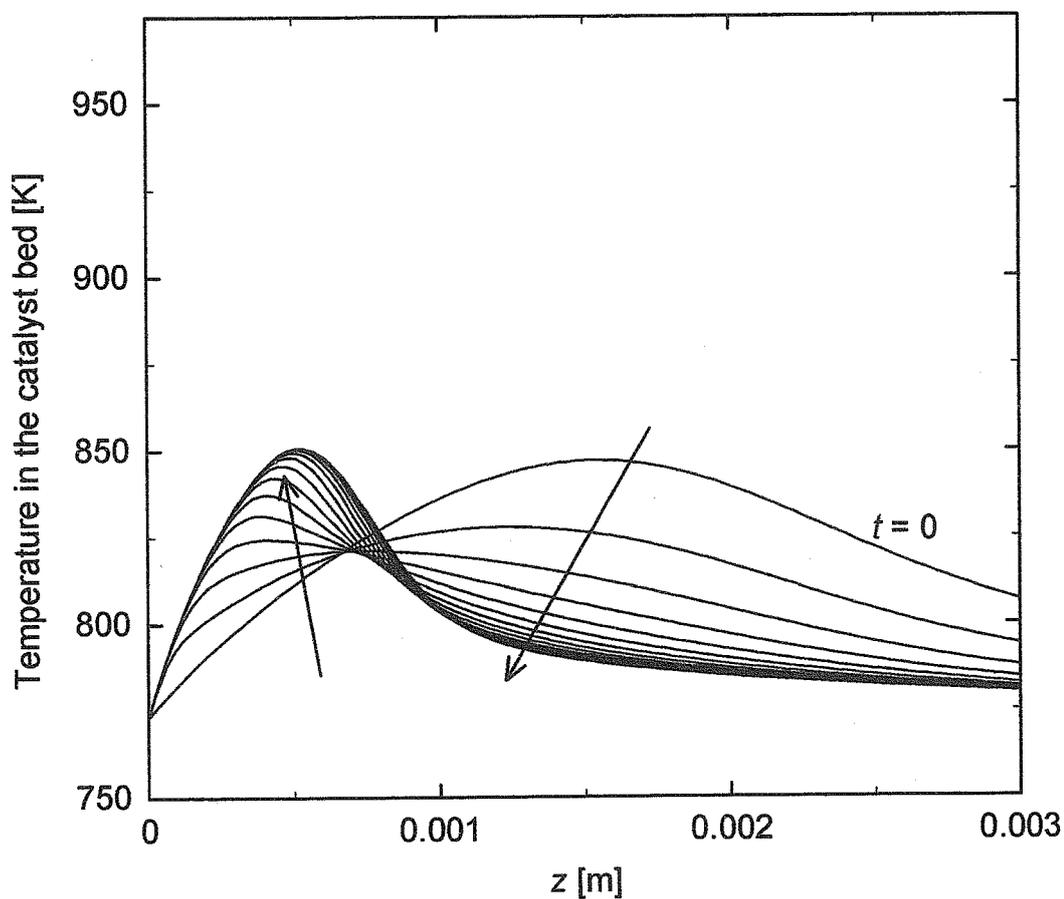


Fig.3-11 Transient temperature profiles after the moment when the flow rate was changed to  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  from the steady state of  $150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (calculated). The temperature profiles were drawn every second to 16 seconds and elapsed time was appended to some specific temperature profiles. (Horie *et al.*, 2008a)

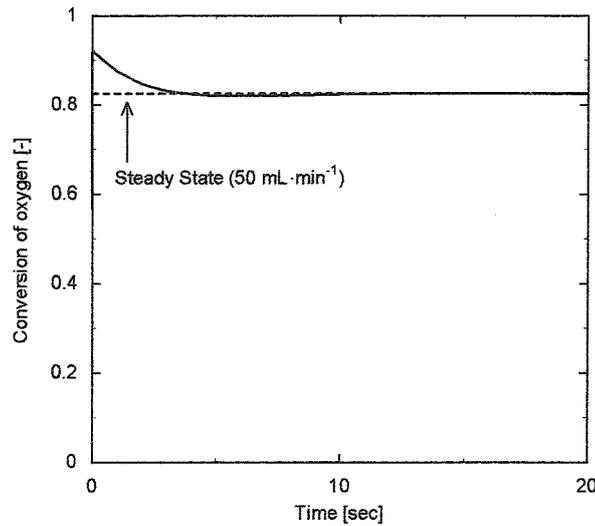


Fig.3-12 Variation of the oxygen conversion with time (solid line) after the moment when the total flow rate was changed to  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  from the steady state operation of  $150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (calculated). (Horie *et al.*, 2008a)

Figure 3-13 は流量変動操作が行われたときの時間平均酸素転化率を示した図である。横軸に示したのは、一周期の時間長さであり、流量  $150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  と  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  で流通させる時間を一致させているため、たとえば、周期が  $30 \text{ s}$  のときは  $150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  で  $15 \text{ s}$  流通させ、 $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  で  $15 \text{ s}$  流通させる操作を繰り返したときの結果を示している。すなわち、時間平均流量が  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  であることから、流量変動操作を行ったときも  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  を基準として転化率を算出した。変動周期が  $24 \text{ s}$  のときに最も高い転化率が与えられ、 $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  の定常操作の結果よりもわずかに高い転化率となった。この検討により、周期的流量変動操作によって転化率の

向上を示す場合があることがわかった。また、振幅 40 K、変動周期 10 数秒の温度操作によって触媒表面の吸着と脱着を強制的に行い、転化率を向上させるという結果が報告されている (Luther *et al.*, 2008) ため、その他の効果も期待できる。さらに、目的とする部分酸化反応の検討としての選択性について今回は考慮されていないが、触媒表面への吸着と脱着を要する系において部分酸化を促進する効果が得られると予想される。それに加え、気相に酸素が十分存在する高温反応場が触媒層中を移動することで、部分酸化反応において触媒活性の劣化を導くコーク析出が抑えられるという効果がある。

以前から研究されている温度周期操作は、反応器自体の温度を周期的に変動させる必要があり問題であったが、壁面からの除熱によって流量を変化させるだけで温度周期操作を可能とすることができると考えられる。結論として、適切な流量同様、熱の除去と発生速度の適切な比率を求めることが周期的流量変動操作による温度変動操作を行うために重要な要素であるといえる。

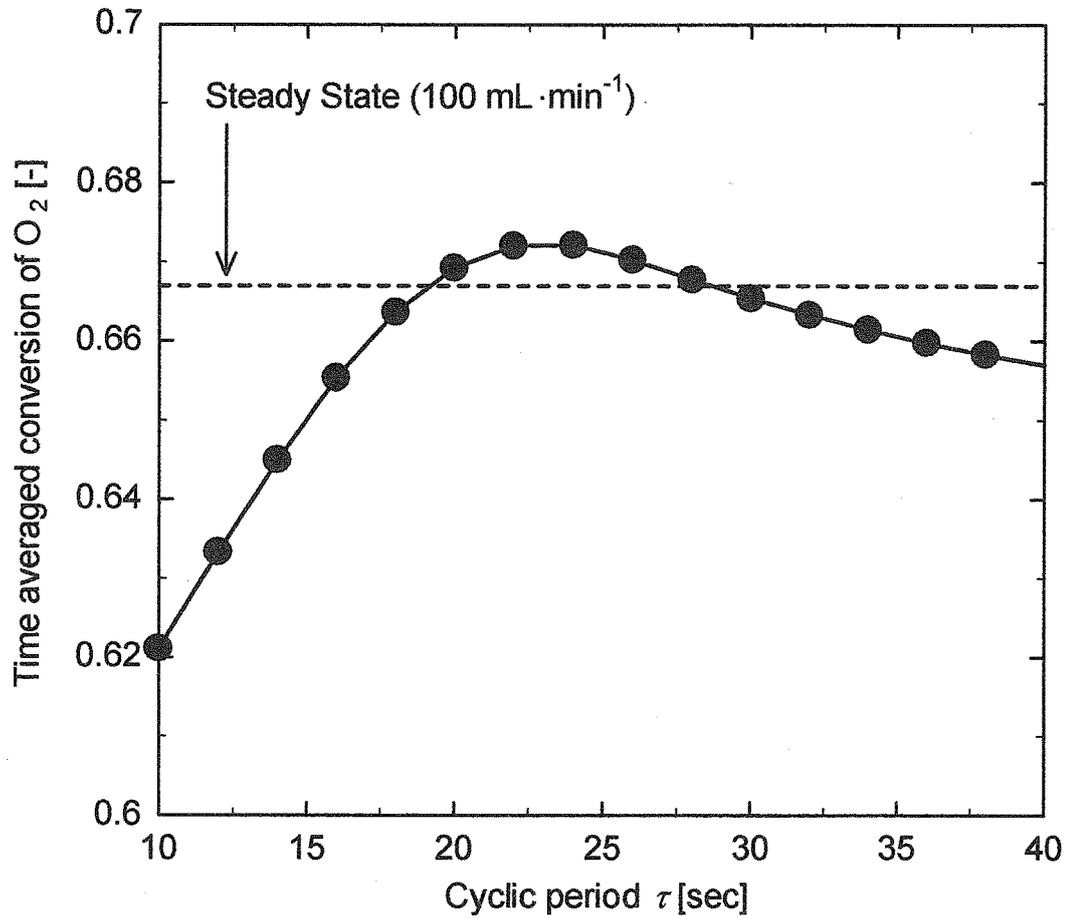


Fig.3-13 Effect of the cyclic period on the time averaged conversion of oxygen under the forced flow rate cycling operation (calculated). Time averaged conversion was calculated based on  $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . The time lengths for feeding  $150$  and  $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  in a cycle were set to be the same. (Horie *et al.*, 2008a)

### 3-3-3 周期的流量変動操作の実験的検討

触媒量を一定としたときのさまざまな流量における定常操作実験の結果を、転化率と収率の  $W/F$  に対する依存性として、参照のために **Figure 3-14** に示した。反応熱の効果を除くするために、触媒量を 0.1 g とし、2.0 g の石英砂を不活性物質として触媒層に混ぜて充填した。このプロセスでは、どの流量においても、中心に約 10 K の温度ピークをもつブロードな温度分布を示した。図に示されるように高流量域では転化率が低くなるという一般的な傾向であり、温度ピーク的位置は高流量ほど後方に存在していた。

転化率や選択率の向上を得ることを目的として、周期的に流量を変動させる周期的流量変動操作の実験的な検討を行った。実際の現象において温度分布が観察しやすいことから、上述の石英砂希釈の触媒層を用いた。**Figure 3-15(a)** は酸素、プロピレン転化率を示している。実線、破線で示してあるのがそれぞれ周期 80 s の周期的流量変動操作を行ったときの結果である。周期的流量変動操作の時間平均流量である  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  の定常操作の結果と比較すると、わずかな転化率の向上がみられた。**Figure 3-15(b), (c)** には、比較基準となる流量がそれぞれ異なっているため、出口の生成物モル流量を示した。ベンゼン生成量はどの流量の定常操作よりもわずかだが多く得られた。同じ二量化生成物である 1,5-ヘキサジエンについても時間平均流量  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  よりも高かった。温度分布が変動したことによって、吸着脱離平衡が変化し、二量化生成物への選択性が増したことによると考えられる。また、低流量では有効に利用されない反応器後方の温度が変動した

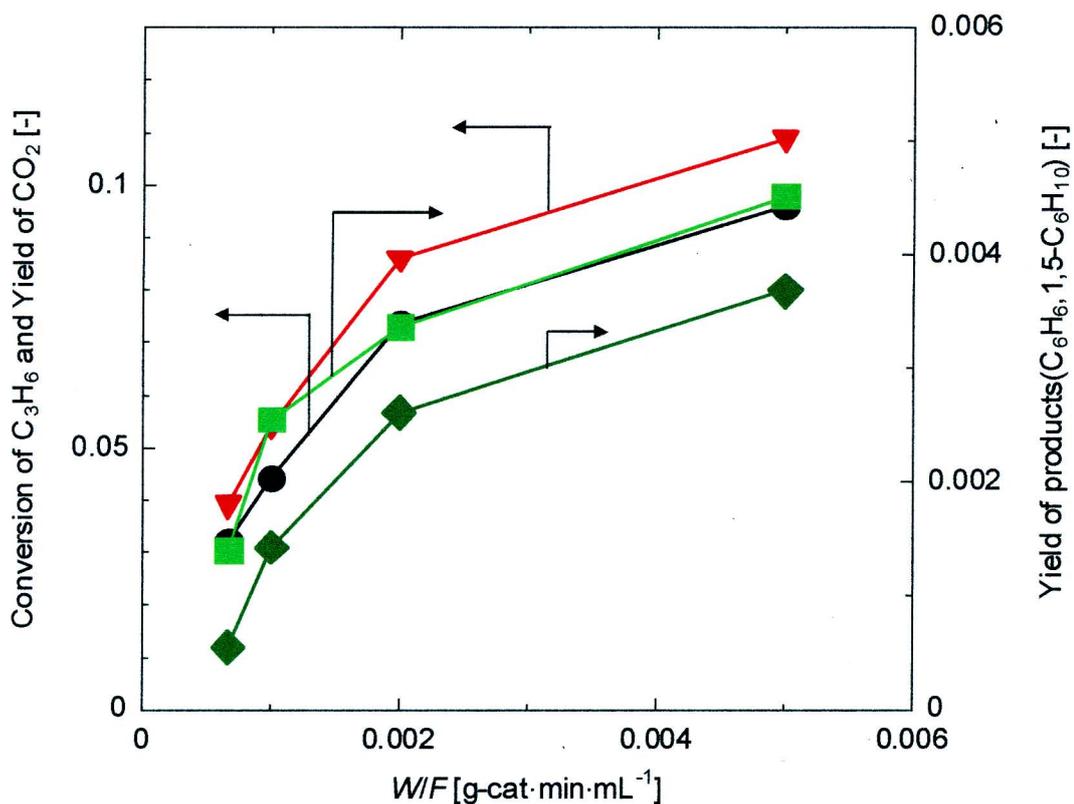


Fig.3-14 Dependency of the conversion of propylene and yields of products on  $W/F$  with a diluted catalyst bed reactor (experiment). The catalyst amount was fixed to 0.1 g, and diluted with 2.0 g quartz sand. ▼ propylene, ● CO<sub>2</sub>, ■ 1,5-hexadiene, ◆ benzene. (Horie *et al.*, 2008a)

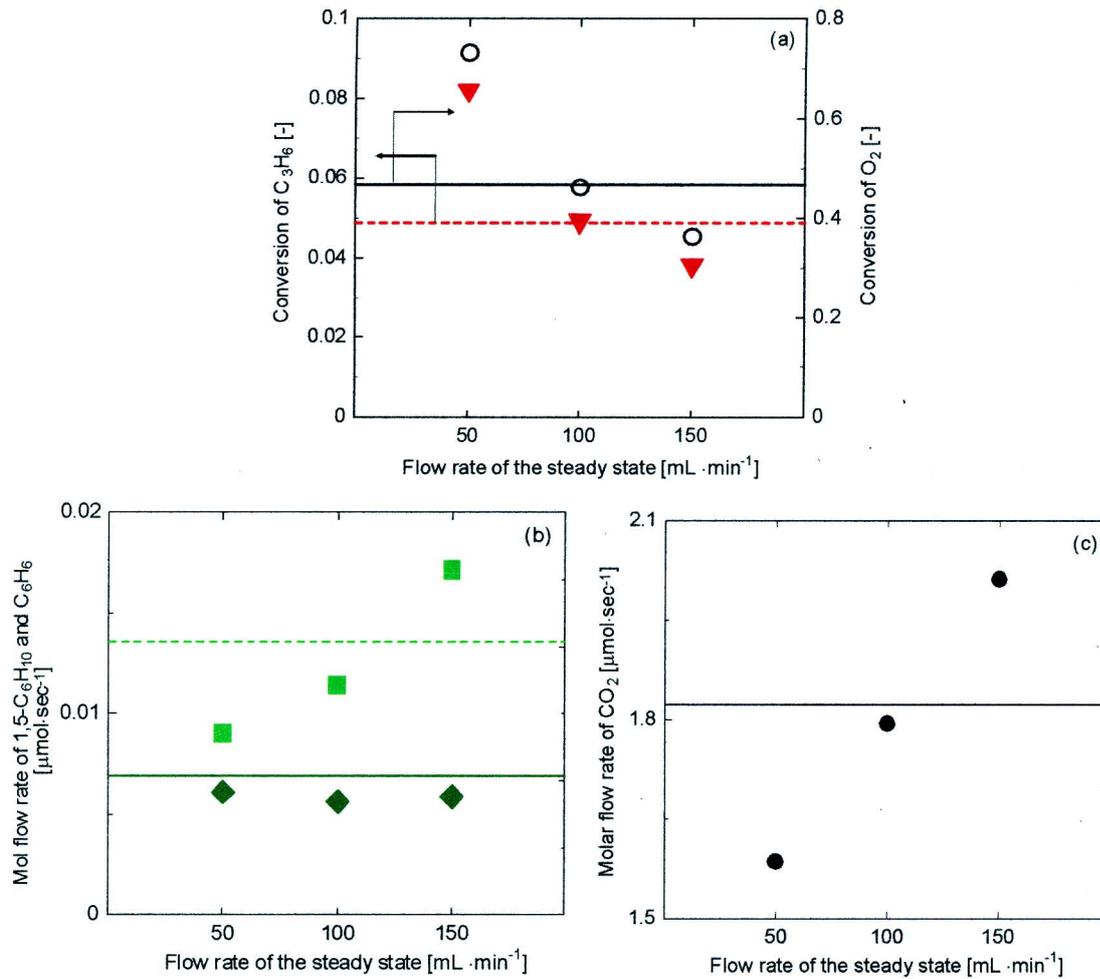


Fig.3-15 Comparison of time averaged conversion and molar flow rates in the effluent between the results from the steady state operation at the three flow rates and forced flow rate cycling operation (cyclic period: 80 s, time length for 150 mL·min<sup>-1</sup>:40 s, 50 mL·min<sup>-1</sup>:40 s) (experiment). Lines correspond to the results from the operation of forced flow rate cycling (FFRC). (a) ▼ propylene, ○ O<sub>2</sub>, (dashed line) propylene FFRC, (solid line) O<sub>2</sub> FFRC; (b) ■ 1,5-hexadiene, ◆ benzene, (dashed line) 1,5-hexadiene FFRC, (solid line) benzene FFRC; (c) ● CO<sub>2</sub>, (solid line) CO<sub>2</sub> FFRC. (Horie *et al.*, 2008a)

ことにより，触媒酸化度の向上が得られたことも要因と考えられる．1,5-ヘキサジエンについては，流量  $150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  よりも低い値であることが観察されるが，ベンゼンに関しては流量変動操作の方が生成量が高い．これは，高流量の定常操作であることから転化率が低く，二酸化生成物への選択性が上がったことによる．また，ベンゼンへの逐次酸化に至るほど十分な触媒酸化度が得られていなかったことも要因と考えられる．一方，Figure 3-15(c)では，二酸化炭素も流量  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  の結果より増加してしまっていることがわかる．周期的濃度変動操作とは異なり，気相中に酸素が存在しているため，触媒活性の向上に伴い，気相酸素，もしくは吸着酸素とプロピレンの完全酸化が起これり，二酸化炭素が増えてしまったと考えられる．流量変動操作において選択性を向上させるための温度制御が今後必要となるであろう．

Figure 3-16 は，Figure 3-15 の結果を示した周期的流量変動操作の一周期内の転化率，収率の時間変化を示した図である． $t/\tau$  が表しているのは規格化した変動周期である．つまり，0 から 0.5 は  $150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  の流量で流通させた領域であり，0.5 から 1 が流量  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  で流通させた領域である．流量が  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  から  $150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  に変化した後は，切り替え後初期（0 付近の点）のみ活性が高くなっていることがわかるが， $t/\tau$  が 0.12 から 0.5 の間は流量  $150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  の定常操作の転化率と収率とがほぼ同じ値である．切り替え初期には，流量変動によって計算で示された温度ピークの成長現象が発現し，一時的に高い活性が得られたのではないかと予想される．流量が  $150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  から  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  に変化した

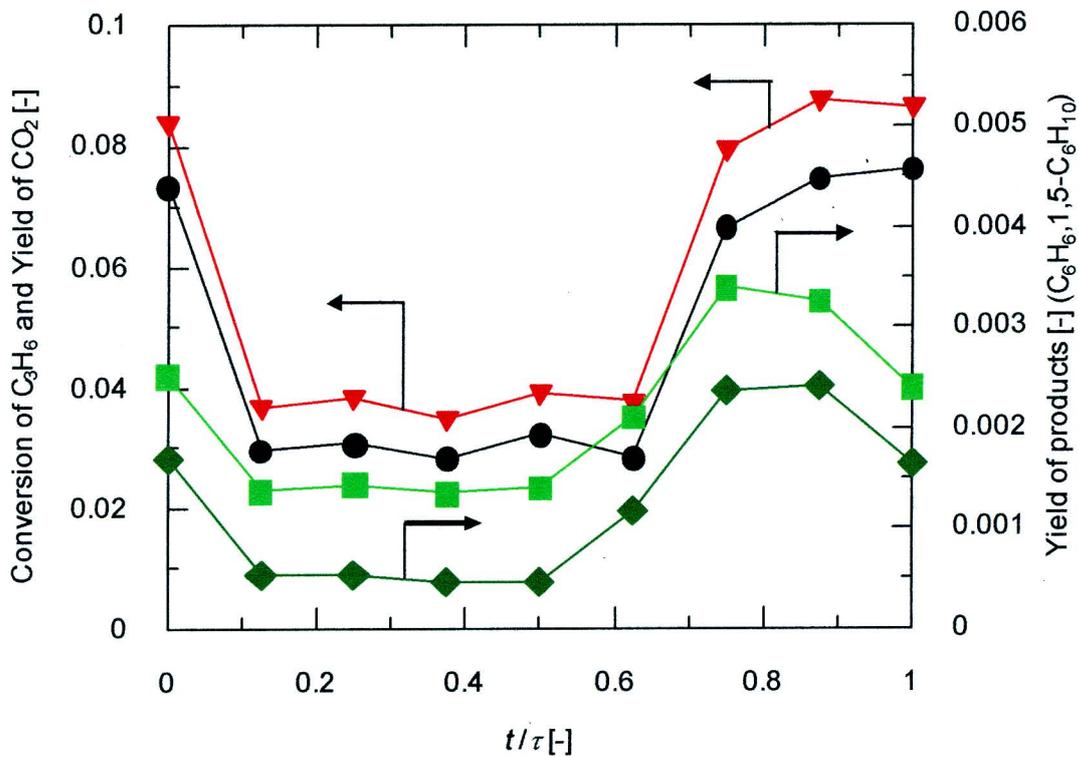


Fig.3-16 Variation of the conversion and product yields in a normalized cyclic period (experiment). The cyclic period was 80 seconds composed of 40 seconds for 150 and 40 seconds for 50  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . ( $\blacktriangledown$ ) propylene, ( $\bullet$ )  $\text{CO}_2$ , ( $\blacksquare$ ) 1,5-hexadiene, ( $\blacklozenge$ ) benzene. (Horie *et al.*, 2008a)

後（横軸 0.5 - 1）は，流量  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  の定常操作ではベンゼン収率と 1,5-ヘキサジエン収率がそれぞれ 0.0016 と 0.0024 であることから，ベンゼンと 1,5-ヘキサジエンの収率が定常操作よりも向上したことがわかる．流量変動操作によって選択性の向上が現われたといえる．また，流量が変化した瞬間（横軸 0.5）には，二酸化炭素生成が少ないにもかかわらず，ベンゼンと 1,5-ヘキサジエンの生成速度は比較的高くなった．温度分布に関しては，触媒層入口から中間にかけて変化は観察されなかったが，出口付近に周期的に 2 K 程度の変化があった．流量  $150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  のときに 2 K 程度高くなり，流量  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  のときには温度が下がった．定常操作において低流量で転化率が高いときに触媒層後方ではコークが生成していたという事実から推測すると，流量変動操作で高流量のときに出口付近の温度がやや高くなっているということは，出口付近の触媒表面のコークを酸化し，さらに，触媒の酸化度が改善されたことによって二量化生成物への選択性が向上した結果であると考えられる．

ベンゼン生成や触媒表面への物質の吸着，脱離のような他の過程，さらに軸方向伝導伝熱を考慮に入れたシミュレーションが望まれる．しかし，本章の計算と実験結果から，周期的流量変動操作によって転化率の向上と目的生成物収率の向上が得られることがわかった．

### 3 - 3 - 4 定常操作における流量が触媒層温度に与える影響

定常操作における触媒量を一定として流量を増加させたときの転化率と選択率の  $W/F$  に対する依存性を **Figure 3-17** に

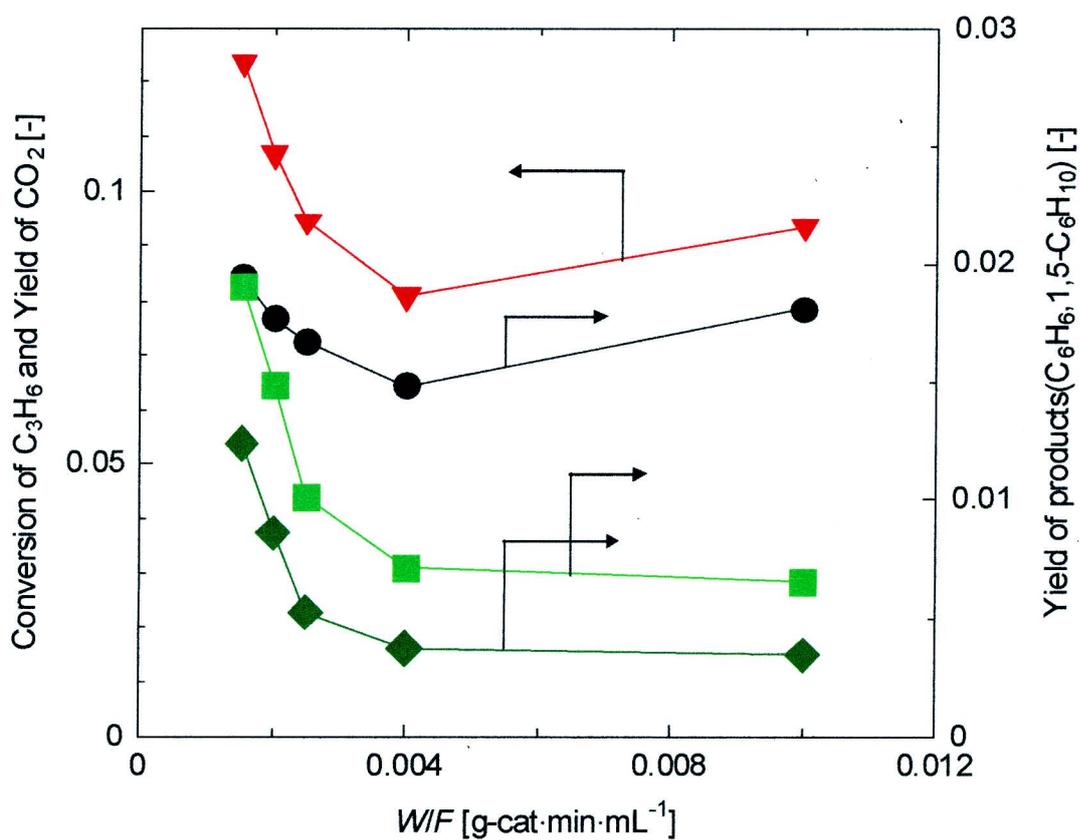


Fig.3-17 Dependency of the conversion of propylene and yields of products on  $W/F$  with the non-diluted catalyst bed reactor (experiment). The catalyst amount was fixed to 0.2 g. ▼ propylene, ● CO<sub>2</sub>, ■ 1,5-hexadiene, ◆ benzene. (Horie *et al.*, 2008 a)

示した。触媒層を石英砂で希釈していないという条件以外は Figure 3-14 の実験と同じである。それにもかかわらず、 $W/F$  の減少（流量の増加）に対して、転化率、選択率が向上するという特異な結果であった。一般的に、流量が大きい時は触媒との接触時間が短いために転化率は低い。しかし、このプロセスにおいて触媒量は 0.2 g で一定であるにもかかわらず、活性や選択性は流量の増加に対して向上した。さらに、同様の充填層反応器を用いて流量を  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  で一定として  $W/F$  を減少させる（触媒量を減らす）と活性は低下し、その傾向は全く逆であった。同じ  $W/F$  の値で比較しても、異なる転化率が得られた。

触媒反応における反応速度と選択性は触媒粒子の中と外での物質移動と熱移動に影響を受けることから、この結果を説明する方法として考えられるものに二つある。第一に、触媒表面の酸化度は炭化水素の部分酸化に影響を与えるという事実から、境界拡散律速などの影響によって流量が触媒への酸素供給を制限する領域にある場合が考えられる。すなわち、反応場における物質移動条件は触媒の酸化度と関係があり、みかけの反応速度定数に流量が依存しているという可能性が考えられる。第二に、反応場の温度上昇による反応速度の促進が挙げられる。非断熱反応器を用いた発熱反応の場合、反応器壁面からの徐熱速度が反応によって起こる発熱速度より低い場合に、反応器の温度が上昇すると考えられる。温度測定の実誤差もある程度考えられるが、熱電対によって触媒層の中心付近で測定を行っており、触媒層の温度は、原料流量が  $130 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  のときに 853 K、 $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  で 838 K、80

$\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  で 828 K,  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  で 809 K,  $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  で 795 K,  $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  で 788 K であった。853 K と 828 K で 45 K の温度差があれば, 反応速度でおよそ 1.5 倍の差が生じることになる。

Figure 3-14 と比較すると転化率と収率の傾向の違いは明らかである。しかし,  $W/F$  が 0.005 のときに, 石英砂希釈触媒層の方が低温で, 触媒量が少ないにも関わらず, 石英砂希釈しない触媒層の結果 (Figure 3-17) よりも高い転化率を示している。これは, 希釈しない触媒層が 5 mm 前後と薄いため, 部分的な圧力損失の差が生じてしまい, 触媒全体が有効に利用されなかったためと考えられる。また, 上述した物質移動が触媒酸化度に与える影響であるかもしれないが, 今のところ未解明である。

以上のことから, Figure 3-17 における高流量で高い転化率を得た原因は, 上述した二番目の可能性の温度上昇効果が最も大きいと考えられる。Figure 3-8 定常状態の計算において, このような現象が現われなかった原因として考えられるのは, 伝導伝熱による軸方向の温度ピーク点の分散を考慮していなかったためと推定される。

定常操作において計算的に示すことはできなかったが, 実験的には壁面からの熱の除去速度と反応による熱の速度の比を操作することで熱を触媒層に留まらせ, 反応速度を向上させる実験結果を得ることができた。

### 3 - 4 本章の総括

実験とモデル計算によって、 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$  触媒上でのプロピレンの酸化的二量化における流量が触媒層温度に与える影響について、流量変動条件と定常条件の観点から調べた。

計算的に得られた定常操作の温度分布は、どの流量条件においても同程度の強度をもつピークが現われ、低流量ほど入口に近く、鋭いピークであった。接触時間の増加によって出口転化率は低流量ほど高いという一般的な傾向を示した。この結果を基に、低流量 ( $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) から高流量 ( $150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) へと流量を変化させた後の遷移状態を調べたところ、温度ピークが反応器後方に向かって成長するという現象が観察され、温度上昇による転化率の向上を示した。一方、流量を高流量 ( $150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) から低流量 ( $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) に切り替えたときは、特別な現象は観察されなかった。これら2種の流量をそれぞれ同じ時間ずつ周期的に変動させる操作を適用したところ、平均流量である  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  の転化率よりも時間平均転化率が向上する条件があることがわかった。

流量  $150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  と  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  で周期  $80 \text{ s}$  の周期的流量変動操作について実験的検討を行った場合に転化率はわずかに向上した。流量切り替え時の温度ピークの成長が要因と考えられる。また、二量化生成物の生成率も向上した。温度分布の周期的な変化によって触媒が再活性化されたためと考えられる。

流量を変動させなくても温度上昇を示す場合が観察された。石英砂希釈しない触媒層を用いて定常操作の実験を行ったときに、高流量で高転化率を示すという特異な結果であった。

高流量では単位時間当たりの反応量が多いため、触媒層温度の上昇が起こり、軸方向伝熱や触媒層熱容量などの影響によってその温度上昇が触媒層内に留まることで触媒層全体の温度が上昇し、反応速度が向上したと考えられる。反応熱の発生速度と反応器壁からの除熱速度の比によって、定常操作においても定常的な温度ピークの成長現象が起こることが実験的に示された。

反応器容積に対する器壁面（伝熱面積）の比を適切な値に設定することによって、周期的流量変動操作による温度ピークの成長が起こり、温度変動操作が行えることを示した。また、定常操作においても同様に温度上昇を示す場合があることがわかった。今後、軸方向伝導伝熱や部分酸化などを考慮した詳細なシミュレーションを行う必要がある。

しかし、現状では周期的流量変動操作によって得られる効率の向上は周期的濃度変動操作に比較するとかなり小さいといわざるを得ない。次章では、より効率的な周期的濃度変動操作の適用を目標として、新規の多機能型反応器である二段触媒層反応器について、多機能型反応器の観点から検討を行う。

## 第4章 二段触媒層反応器を用いたプロパンの酸化的二量化

### 4-1 緒言

序論に挙げた多機能型反応器の一つとして、複数の反応プロセスを一つの反応器で達成するという試みがなされている。これら多機能型反応器の設計指針に根本的に共通するのは、いかにして反応場を局所非平衡にするかという点である。触媒反応における反応速度や選択性は、触媒活性点の化学的性質だけでなく触媒内外の物質移動や伝熱によっても複雑に影響される場合が多い。通常、固体触媒反応におけるラジカルなどの活性な中間体は、熱力学的に不安定であることから、物質移動を考慮されることはない。しかし、マイクロリアクターのようなコンパクト固定層流通式反応器を用いたときは、その中間体が活性を維持したまま空間を移動することができると考えられる。また、マイクロリアクターを用いなくても、二つの固体触媒を近接させて配置することで、活性中間体の物質移動が反応機構の変化に直接関与する可能性があると考えられる。

炭化水素の部分酸化反応において、二つの異なる性質をもった触媒を合わせて一つの反応器で行った反応の結果が、それぞれを単独で用いたときの結果の単なる和よりも優れた結果を得たという報告がある。一つの例として Sinev らが行ったプロパンの部分酸化によるアクロレイン生成反応である (Sinev *et al.* 2000)。彼らは、プロパンからプロピレンへの酸化脱水素反応に活性な触媒 ( $\text{VSbBiBa}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) とプロピレンからアクロレインへの部分酸化反応に活性な触媒 ( $\text{MoBiCoFe}$ )

複合酸化物)の二つの触媒を層状に重ねた二段触媒層反応器を用いて実験を行った。二種の触媒を混ぜた混合触媒層の実験結果と、二種の触媒を別々に二つの反応器に充填し、それらを直列につないだ場合のシミュレーションによる計算結果を比較対象としたところ、二段触媒層においてアクロレインの収率、選択率共に優れた結果を示したと報告した。この理由として Sinev らは不安定な活性中間体が反応に関与しているためであると考えている。通常であれば、一段目の触媒で活性な中間体が生成したとしても、非常に不安定な物質であることから、即座にプロピレンや二酸化炭素など安定な物質へと転化されてしまう。しかし、二段触媒層のように、次の反応過程が近接して配置してあることによって、この活性中間体が活性を維持したまま二段目の触媒層へと運ばれ、アクロレインへと反応が進行する。このような反応経路をとることで、比較的安定なプロピレンや二酸化炭素に反応することを避け、反応効率を上げている (Figure 4-1)。

本章では、同様の現象を期待して、プロパンからのベンゼン合成を目的とした二段触媒層による実験を行う。一段目で起こるプロパンからプロピレンへの酸化脱水素反応は高温で短い接触時間が成績の向上にとって有利となる。プロパンの酸化脱水素を効率的に行うためには、反応温度は 773 K 以上、さらに接触時間は 0.1 s 以下が好ましい。また、原料となるプロパンと酸素の存在比率も、プロパンが多く存在している方が選択性の向上が得られるといわれている。これは、触媒表面の吸着酸素が生成したプロピレンを  $\text{CO}_x$  へと逐次酸化させてしまうからである。また、プロパンがプロピレンへと酸

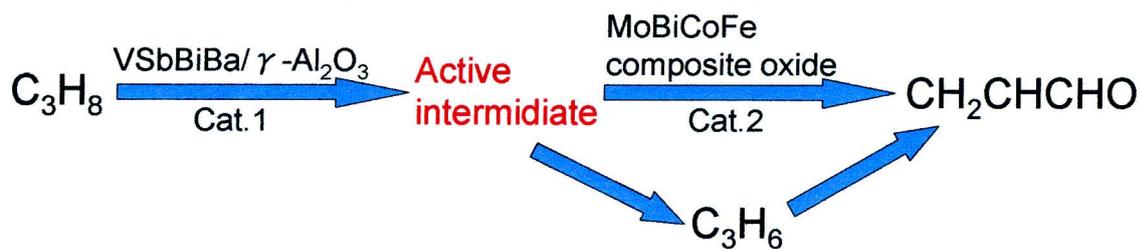


Fig. 4-1 Reaction mechanism of the two-layered catalyst bed for the production of benzene from propane.

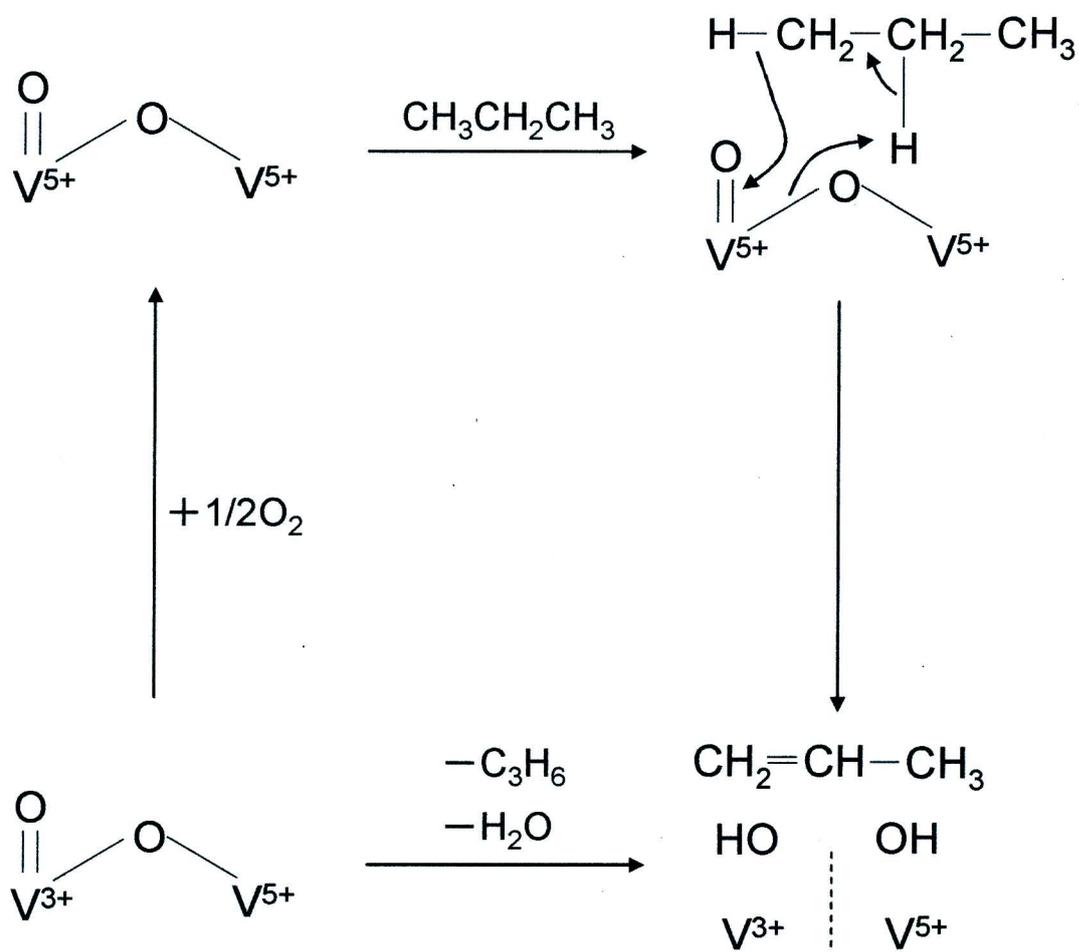


Fig. 4-2 Redox cycle of the  $V_2O_5$  catalyst for the dehydrogenation of propane.

化脱水素される際，触媒中の格子酸素が消費され，酸素分子が還元された触媒の格子酸素を再酸化して反応場を提供する redox 機構で進行すると考えられており，第 3 章で述べたプロピレンの酸化的二量化と同様の機構である (Figure 4-2). 反応機構は，まず，律速段階と考えられている C-H 結合の開裂が起こり，プロピル基が生成する．それからプロピルラジカルになり，水の生成とともにプロピレンとして脱離するといわれている．本章で触媒として用いるバナジウム系触媒上におけるプロパンからプロピレンへの酸化脱水素の反応機構を Figure 4-2 に示した．また，既往の研究によりプロパンからプロピレンへの酸化脱水素反応では触媒表面の酸化度が重要な要素となっていることが確認されており，酸化度が高すぎるとプロピレンから一酸化炭素，二酸化炭素への逐次酸化が進行してしまうため，選択率を上げるためにはある程度酸化度を抑える必要があるとしている．二段目で起こる反応はプロピレンの酸化的二量化である．プロピレンのアリル型部分酸化反応の 1 つで，触媒の redox 機構で反応が進行すると考えられている．格子酸素がプロピレンのアリル位水素を引き抜き， $\pi$ -アリル中間体経てその 2 つの中間体がカップリングしベンゼンが生成する (Figure 4-3). また，このプロピレンの二量化反応においても触媒表面の酸化度の制御が選択率や収率の向上に重要であり，酸化度が高いほどベンゼンの生成に対して有利である．

プロパンからプロピレンへの酸化脱水素反応と，プロピレンからベンゼンへの二量化反応の二つの反応からなるプロパンからベンゼンへの直接合成反応はどちらも反応開始温度は

773 K であることから，二段触媒層反応器を用いることができる．この反応系においても，プロピルラジカルのような活性な中間体が反応に関与しているため，二つの固体触媒のシナジー効果が発現すると考えられる．本章では，二段触媒層反応器と混合触媒層，さらに，触媒層間に不活性な石英砂を充填した反応器を比較検討する．また，第 2 章で紹介したマイクロリアクターに適用することでさらなる効果が期待できるということについて，物質移動の点と熱交換の観点から考察する．どちらの反応系も触媒の redox 機構によって反応が進行することから，将来的には周期的濃度変動操作へ適用することを考えているため，これについて章末に述べる．

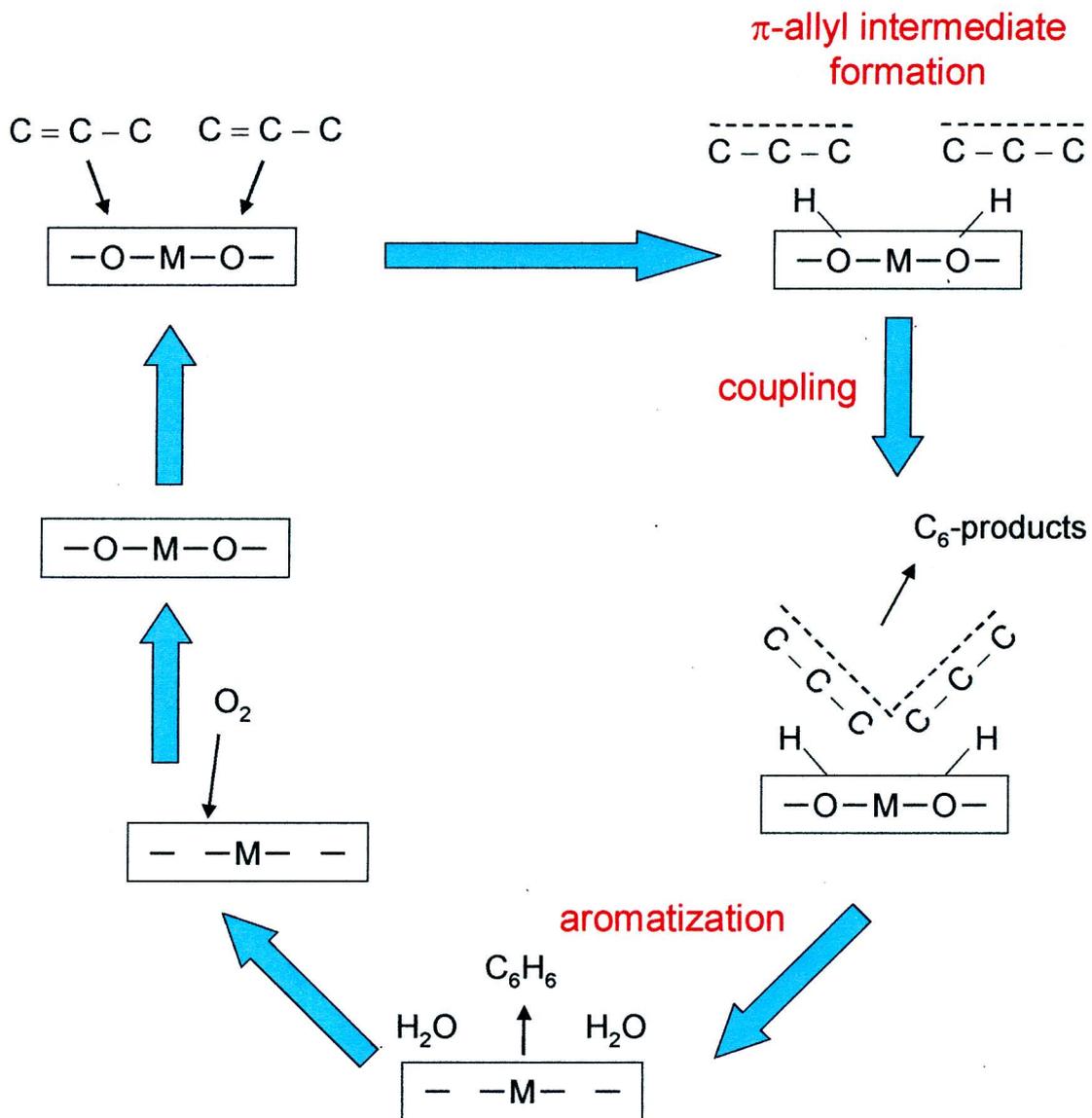


Fig.4-3 Redox mechanism of the Bi-P-O catalyst for the oxidative coupling of propylene.

## 4-2 実験装置および実験方法

### 4-2-1 触媒調製および充填方法

触媒は酸化脱水素触媒として  $V_2O_5$  触媒を用い、酸化的二量化触媒として  $Bi_2O_3-P_2O_5$  系触媒をそれぞれ用いた。 $V_2O_5$  触媒は stream 社の  $V_2O_3$  を空气中 773 K で 5 h 焼成し、酸化処理したものを  $V_2O_5$  触媒とした。 $Bi_2O_3-P_2O_5$  触媒は 3-2-1 節同様、坂本らの方法 (Sakamoto *et al.* 1970) に準じて、リン酸水素ジアンモニウム水溶液と硝酸ビスマスの硝酸酸性水溶液を原子比が  $Bi/P=2$  となるようにそれぞれを調製した。調製された触媒はそれぞれ成形後、32~42 mesh に整粒し、それを反応に用いた。触媒は **Figure 4-4** のように 3 種類の充填方法により充填した。触媒層の下部にラシヒリングを充填して触媒層の位置を調整し、触媒層の上部には石英砂を充填し予熱層とした。

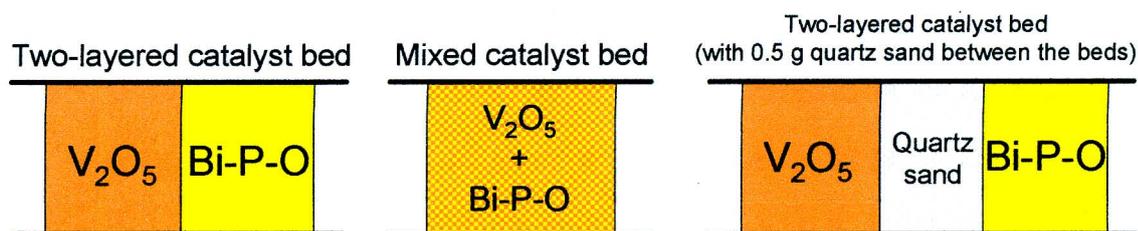


Fig. 4-4 Various ways of packing for the packed bed reactors.

#### 4 - 2 - 2 実験装置

実験は Figure 3-2 に示した反応器を用いて、常圧固定層流通系で行った。原料ガスの供給にはデジタルマスフローコントローラーを用い、その組成を制御した。反応器は同心円型電気炉を用い温度調節器で触媒層の温度が一定となるように制御した。反応器出口はガスの凝縮を避けるために加熱した。出口ガスは二系統×11本の採取管を持つ自動分取装置により採取した。採取されたガスは393 Kに保たれた自動分取装置恒温槽内の採取管に保持し、順次 TCD, FID の2種のガスクロに送り出した。

#### 4 - 2 - 3 分析方法

分析は TCD, FID の2種のガスクロを用いて分析を行った。TCD では Porapak-Q と molecular sieve-5A を充填した分離カラムを中間セル方式として用いた。Porapak-Q では二酸化炭素、水、プロパンを分離し、molecular sieve-5A では酸素と窒素と一酸化炭素を分離することにより、分析を行った。FID では Porapak-Q を充填した分離カラムを用い分析をした。また、今回はプロパンが原料であり、プロピレンの生成量が多く、FID ではプロパンとプロピレンのピークが現れる位置がほぼ同じであったことから、一度に分析を行うことが困難となる。したがって、それぞれの反応条件に対して FID 用にはサンプルを二つ採取し、それぞれプロパンとプロピレンを分析する条件とベンゼン、1,5-ヘキサジエン、アクロレインとアセトンを分析する条件を用いた。

#### 4-2-4 流量依存性に関する定常操作実験方法

$O_2/N_2=1/4$  のガスを 100 ml/min で流しながら触媒層の温度が 500 °C になるまで昇温し、それから 2 h 前処理を行った。そこから、 $W/F$  に対する依存性を見るために、原料ガス組成を 10 %  $C_3H_8$ 、10 %  $O_2$ 、80 %  $N_2$ 、温度 773 K、触媒量を  $V_2O_5$  触媒 0.3 g、 $Bi_2O_3-P_2O_5$  触媒 0.3 g (共に 0.45 g の石英砂で希釈) で一定とし、流量を変える実験を行った。150 ml/min から 30 min ごとに流量を小さくしていき(150→100→50 ml/min)、流量を変える直前を定常状態に達したとみなしサンプリングした。つまり、それぞれの流量条件において一定流量で 30 min 流したときにサンプリングを行った。この実験を Figure 4-4 に示すように、二段触媒層、混合触媒層、二つの触媒の間に不活性物質(石英砂)を入れた反応器に対して行った。触媒を石英砂で希釈したのは、触媒粒子と反応ガスとの接触時間を一様にし、発熱による温度変化の影響をなくすためである。

### 4-3 結果および考察

#### 4-3-1 二段触媒層と混合触媒層の比較

二段触媒層と混合触媒層におけるプロピレン，一酸化炭素，二酸化炭素濃度の  $W/F$  依存性をみた結果を，二段触媒層と混合触媒層について **Figure 4-5(a),(b)** にそれぞれ示した。二段触媒層，混合触媒層共に  $W/F$  が大きくなるにつれ，一酸化炭素，二酸化炭素濃度が増加していることがわかる。これは  $W/F$ ，すなわち接触時間が大きくなるに伴い，完全酸化が進行しているためである。それに対し，プロピレン濃度は  $W/F$  に対してほとんど変化がない，もしくは減少する傾向にある。 $W/F$  が大きくなるとプロパン転化率は上がり，プロピレン生成量は多くなる。しかし，一方で  $W/F$  が大きくなると逐次酸化が進行するので，生成したプロピレンは一酸化炭素，二酸化炭素やプロピレン由来の部分酸化生成物へと酸化されてしまう。このためプロピレン濃度が  $W/F$  に対して増加しないという結果になったものと考えられる。この条件においては，どちらの触媒層においてもプロピレン収量については  $W/F$  が 0.003 付近において最適な値が得られると考えられる。

二段触媒層と混合触媒層を用いたときのベンゼン，1,5-ヘキサジエン，アクロレイン，アセトン濃度の  $W/F$  依存性をみた結果を **Figure 4-6(a),(b)** にそれぞれ示した。1,5-ヘキサジエン濃度の挙動をみると，二段触媒層，混合触媒層共に  $W/F$  に対してほぼ同じ傾向を示した。これはプロピレンの反応と同様に 1,5-ヘキサジエンが中間体として働いているためであると考えられ，1,5-ヘキサジエン経路でベンゼンが生成していると考察できる。また，ベンゼン濃度はどちらの触媒でも  $W/F$

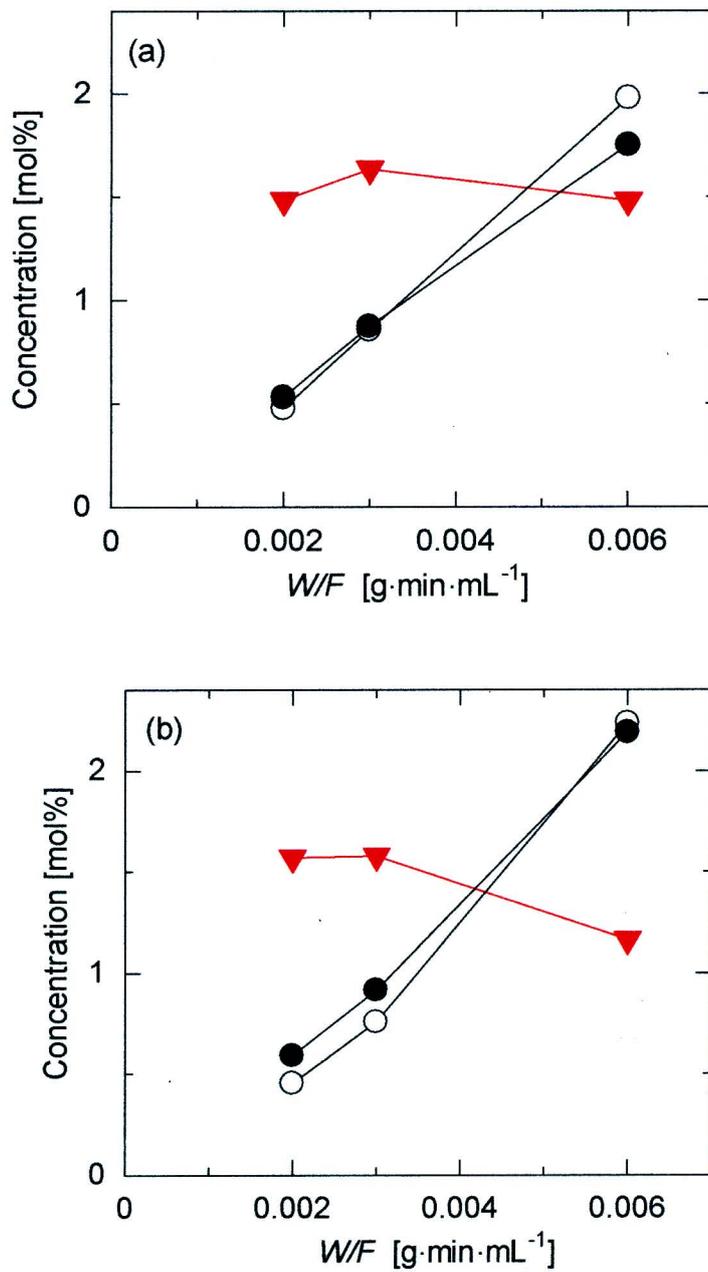


Fig.4-5 Dependency of the effluent on  $W/F$  (catalyst amount / flow rate) with the packed bed reactor. Each of the catalyst amount was fixed to 0.3 g. ( $\blacktriangledown$  propylene( $\times 10$ ),  $\circ$  CO,  $\bullet$  CO<sub>2</sub>)  
 (a) two-layered catalyst bed (b) mixed catalyst bed.

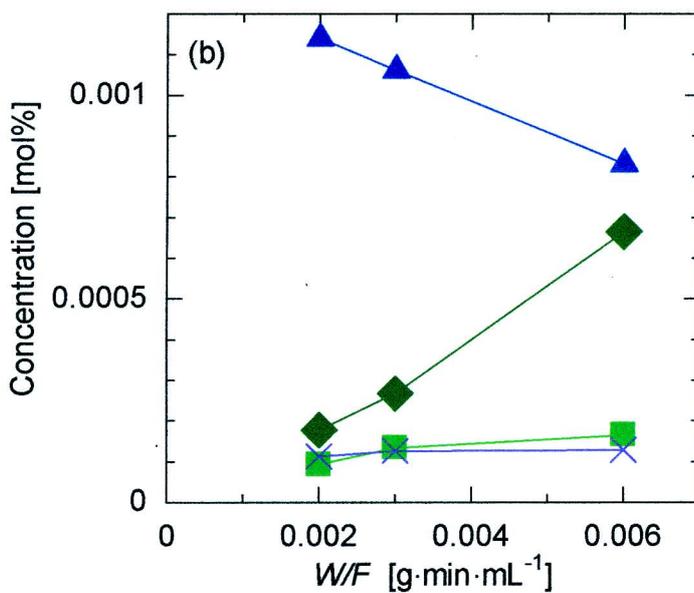
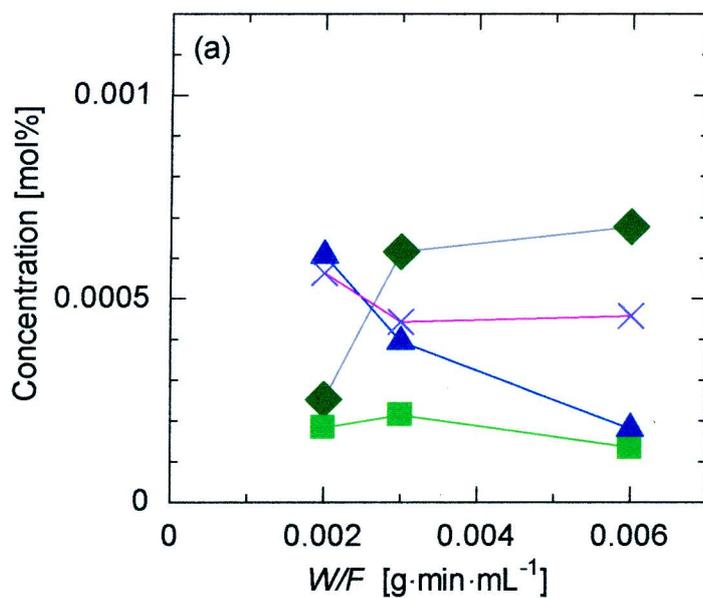


Fig.4-6 Dependency of the effluent for partial oxidative products on  $W/F$  (catalyst amount / flow rate) with the packed bed reactor. Each of the catalyst amount was fixed to 0.3 g. (◆ benzene, ■ 1,5-hexadiene, ▲ acrolein(×0.1), × acetone(×0.1))  
 (a)two-layered catalyst bed (b)mixed catalyst bed.

が大きくなるにしたがい増加する傾向を示した。

二段触媒層と混合触媒層でベンゼン生成量が  $W/F$  に対してどちらも同じように増加する傾向を示したことに対し、Sinev らの行ったアクロレイン合成反応では、二段触媒層のほうが混合触媒層よりもアクロレインの収率、選択率共に優れた結果を示し、混合触媒層ではアクロレイン生成量が極端に下がったと報告している。この二つの反応における違いはアクロレインとベンゼンの反応性の違いによるものと考えられる。アクロレイン合成反応ではアクロレインの反応性が高いため、混合触媒層でアクロレインが生成しても後に続く酸化力の強い酸化脱水素触媒と接触することによって逐次酸化が進行してしまう可能性が高く、アクロレインの収率、選択率が上がらなかったと考えられる。ベンゼン生成の反応に対しても同様の機構が推測でき、酸化力の強い  $V_2O_5$  と接触することで逐次的に酸化されてしまうと考えられるが、ベンゼンは安定な六員環構造をもち、酸化脱水素触媒による逐次酸化の影響を大きく受けなかったといえる。また、混合触媒層の方が2種の触媒が近接しているため、活性中間体の効果によって二段触媒層よりも成績が向上するはずであるが、酸化脱水素触媒の逐次酸化によって、結果として二段触媒層と同程度の値となり、ベンゼン合成反応では二段触媒層と混合触媒層で違いがみられなかったと考えられる。

#### 4-3-2 触媒間に不活性物質を入れることによる影響

触媒間に不活性物質を入れると一段目の酸化脱水素触媒と二段目の酸化的二量化触媒との間に距離ができ、さらに活性

中間体が安定化するための面を提供する石英砂粒子が存在する。そのため一段目で不安定な活性中間体が生成しているならば、不活性物質を入れると活性中間体が二段目の触媒に運ばれるのを阻害し、それによって反応効率が下がり、触媒間に不活性物質を入れた触媒と入れない触媒とで違いがみられると考えられる。

前節の二段触媒層と触媒間に不活性物質を入れた触媒層のプロピレン、CO、CO<sub>2</sub>の結果を **Figure 4-7** に示した。これらの物質に関しては前節同様、CO、CO<sub>2</sub> に関しては接触時間の増加に伴い増加し、中間生成物であるプロピレンの量はほぼ一定であった。

ベンゼン、1,5-ヘキサジエン濃度の  $W/F$  依存性に対して二段触媒層と触媒間に不活性物質を入れた触媒層のそれぞれの結果の比較を **Figure 4-8** に示した。中間生成物であるプロピレンの挙動は全く同じであったにもかかわらず、ベンゼン、1,5-ヘキサジエンのような二量化生成物に関してはこれら二つの触媒層で大きな違いがみられた。二段触媒層では  $W/F$  が大きくなるに従いベンゼン濃度は増加したが、触媒間に不活性物質を入れると  $W/F$  に対して二量化生成物の濃度は減少した。本実験において触媒量は固定しているため  $W/F$  が増加することは流量を小さくすることを意味し、流量が小さくなると触媒間の不活性物質に滞留する時間が長くなる。この滞留時間による影響を考慮し、一段目で活性中間体が生成していると仮定すると、不活性物質のみが充填されている層に滞留している間にプロピレンなどの安定な物質への変化が進み、二段目の触媒に供給される活性中間体の量が減少したと考え

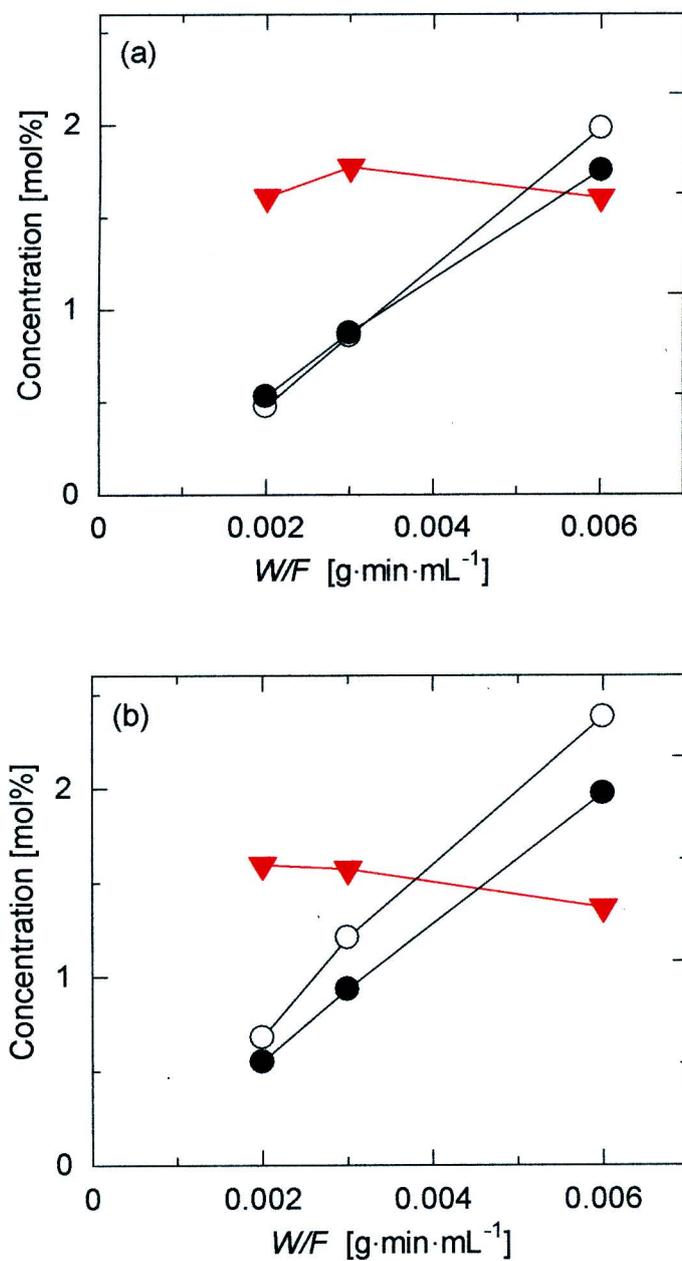


Fig.4-7 Dependency of the effluent on  $W/F$  (catalyst amount / flow rate) with the packed bed reactor. Each of the catalyst amount was fixed to 0.3 g. ( $\blacktriangledown$  propylene( $\times 10$ ),  $\circ$  OCO,  $\bullet$  CO<sub>2</sub>) (a) two-layered catalyst bed (b) two-layered catalyst bed with quartz sand between the beds.

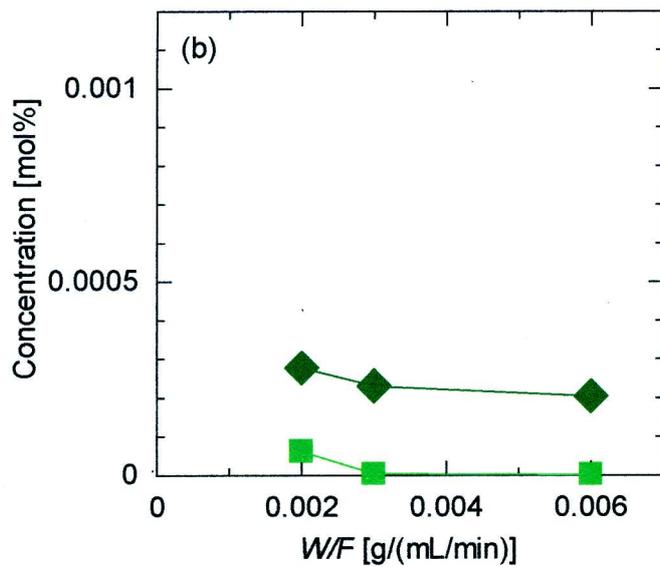
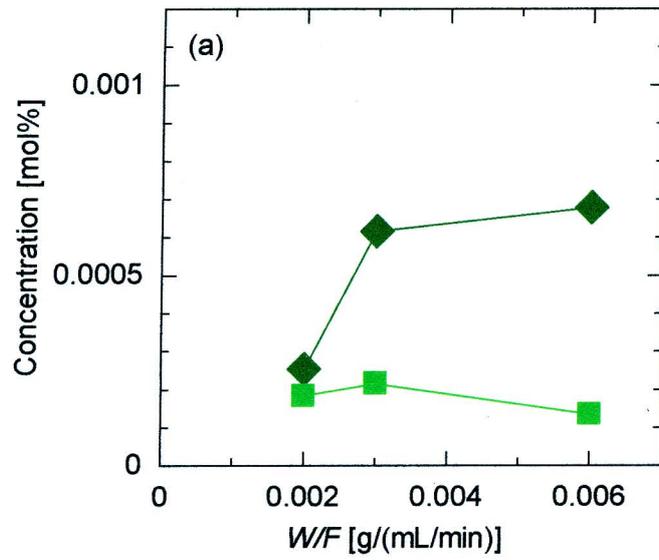


Fig.4-8 Dependency of the effluent for partial oxidative products on  $W/F$  (catalyst amount / flow rate) with the packed bed reactor. Each of the catalyst amount was fixed to 0.3 g. (◆ benzene, ■ 1,5-hexadiene) (a) two-layered catalyst bed (b) two-layered catalyst bed with quartz sand between the beds (c) mixed catalyst bed.

られる。このため、二量化生成物濃度が  $W/F$  の増加に対して減少したと考えられる。この結果によって本研究の反応で活性中間体が生成している可能性が示されたといえるだろう。

さらに、Figure 4-8(b)において二量化生成物の濃度は  $W/F$  が減少につれてわずかに増加傾向を示した。また、 $W/F$  が 0.002 のときの結果だけに注目すると Figure 4-8(a)の結果に近い値が得られていることから、ある程度流量が大きくなったことで層間に充填した石英砂の影響は小さくなったと考えられる。

以上の考察から、再度二段触媒層と混合触媒層におけるベンゼン濃度の  $W/F$  依存性をみると (Figure 4-6), どちらも増加傾向にあるが混合触媒層のベンゼン濃度は  $W/F$  に対して線形に増加しているのに対し、二段触媒層ではベンゼン濃度は増加してはいるが、その傾きは  $W/F$  が大きくなるにつれて小さくなっており、さらに  $W/F$  を大きくしていくと混合触媒層よりも早い段階でベンゼン濃度が一定となる傾向が観察される。このことは不安定な活性中間体が一段目で生成していると考えると説明できる。 $W/F$  が大きくなると一段目での滞留時間が長くなり、二段目に運ばれるまでに活性中間体が安定な物質へと変化する可能性が高くなる。そのため  $W/F$  が大きくなっても生成した活性中間体を効率的に利用できず、ベンゼン生成量が増えなかったと思われる。そして、二段触媒層では触媒量を多くしても触媒層が長くなるので、最初の段階で生成した活性中間体は一段目に滞留している間に変化すると考えられ、触媒量を多くしても効果が上がらないことが予想される。

本章では、触媒粒子の充填状態から局所的な圧力損失の差が生まれてしまうことを避け、触媒粒子と原料気体との接触が均一に起こるように、また、発熱による温度変化の影響を小さくするために、触媒を石英砂で希釈して実験を行った。しかし、これは活性中間体を効率的に利用する観点から考えると望ましくない。石英砂で希釈すると活性中間体が触媒上で反応せずに、石英砂上で安定な物質へと変化する可能性があり、これによって反応効率が下がると考えられるからである。石英砂で希釈した触媒と希釈しない触媒とで比較実験を行ったときに両者の間で違いがみられるならば、それはこの反応で活性中間体が生成していることの裏づけとなるだろう。この触媒を石英砂で希釈することによる影響をみる実験は、活性中間体の確認も含めて今後行っていく必要があると考える。

#### 4 - 3 - 3 周期的濃度変動操作適用への可能性

ここまで論じてきた活性中間体をさらに効率的に反応に利用するためのアプローチとして周期的濃度変動操作がある。周期的濃度変動操作は原料ガスのプロパンと酸素を交互に流すため、活性中間体が生成する時間帯（プロパンのみを流通させている時間帯）において酸素が気相中に存在しないことから、生成した活性中間体が気相酸素によって逐次酸化されることを抑え、より効率的に活性中間体を二段目に供給することができると考えられる。さらに、 $V_2O_5$ 触媒を用いたプロパンの酸化脱水素によるプロピレン合成において、周期的濃度変動操作を適用した場合、プロピレン収率が向上するとい

う結果が報告されている。これは、気相中に気体酸素が存在しないことにより、触媒表面の格子酸素に吸着した炭化水素が酸化されることを防ぎ、吸着炭化水素（活性中間体）が十分存在することができたからである。すなわち、活性中間体が気相酸素に酸化されないことで、より効率的に活性中間体が利用できると考えられる。また、どちらの固体触媒反応も格子酸素を利用した触媒の redox 機構によって進行することから、周期的濃度変動操作によって、触媒の酸化度を向上させる効果と触媒表面に発生するコークの燃焼の効果によってベンゼン収率の向上が望めることが予想される。

#### 4-3-4 マイクロリアクターの二段触媒層としての利用に関する検討

二段触媒層をマイクロリアクターに応用することでさらなる効果が現れる可能性が考えられる。Yube *et al.* (2007) の報告によれば、壁面塗布型の反応器を用いた場合に生成する中間体の収率が向上するといわれている。触媒壁面塗布のマイクロチャンネルを原料が流れていることから、流れは層流である。触媒表面近傍を流れる原料は触媒表面に拡散して行き、そこで転化する。原料の主流には、生成した中間生成物は存在しないため、主流に原料は拡散すると考えられる。したがって、触媒表面での中間生成物濃度は局所的に平衡に至ることがなくなり、全体として中間生成物の濃度は高くなるとされている。二段触媒層では中間生成物ではなく、活性中間体を利用することを目的としているが、同様の機構によって一段目の触媒層で発生する活性中間体の量が多くなると予想さ

れる。

さらに、第2章で紹介したマイクロリアクターを用いて、周期的濃度変動操作を利用する場合に位相のずれを利用した熱交換を行うことができる。Figure 4-9には  $V_2O_5$  触媒を用いてプロパンと酸素を原料として周期的濃度変動操作を行った場合の一周期内における温度プロファイルと生成物プロファイルを模式的に示した。また、Figure 4-10には Bi-P-O 触媒を用いてプロピレンと酸素を原料として周期的濃度変動操作を行った場合の一周期内における温度プロファイルと生成物プロファイルを示した。二つの温度プロファイルを比較すると、炭化水素を流通させている時間帯は酸化脱水素触媒上では発熱するが、酸化的二量化を行っているときは比較的溫度が下がる。一方、酸素流通時には、酸化脱水素触媒層の溫度が下がるが、酸化的二量化の場合は触媒表面上に生成していたコークが燃焼して溫度が上昇することが観察された。Figure 4-11に示すように、この温度プロファイルの位相のずれを利用し、触媒層を等温化することが可能となると予想される。

以上の検討から、二段触媒層を第2章のマイクロリアクターに応用する利点が見えてくる。

## Oxidative dehydrogenation of propane

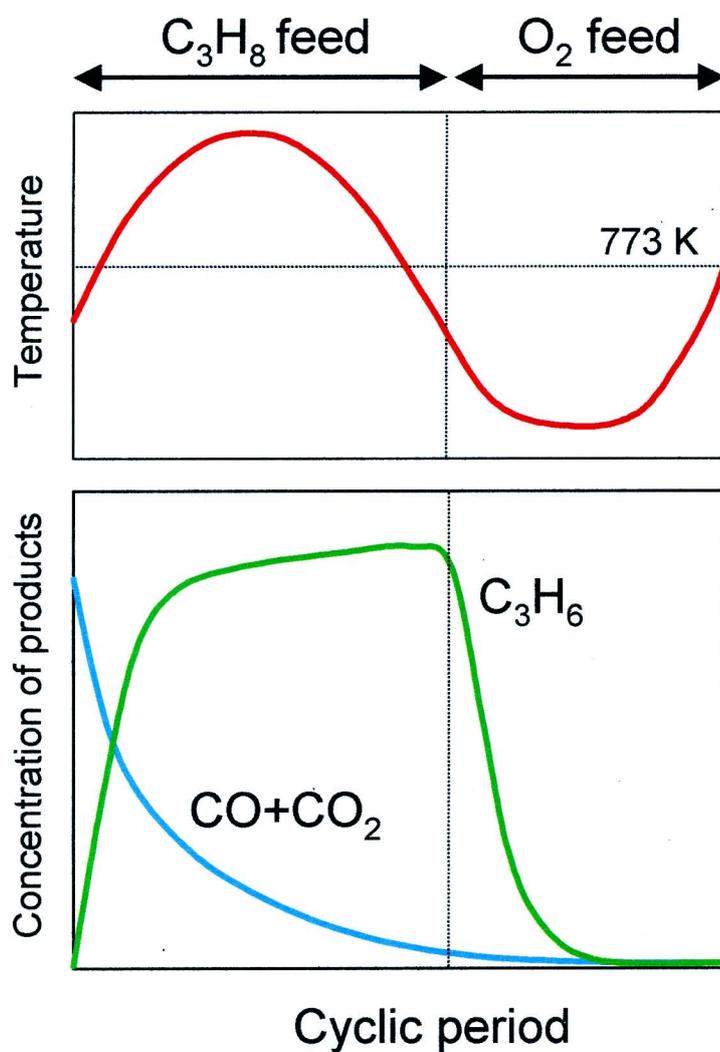


Fig.4-9 Temperature profile and concentration profile of products in 1 cyclic period of the forced concentration cycling between propane and oxygen with V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

## Oxidative coupling of propylene

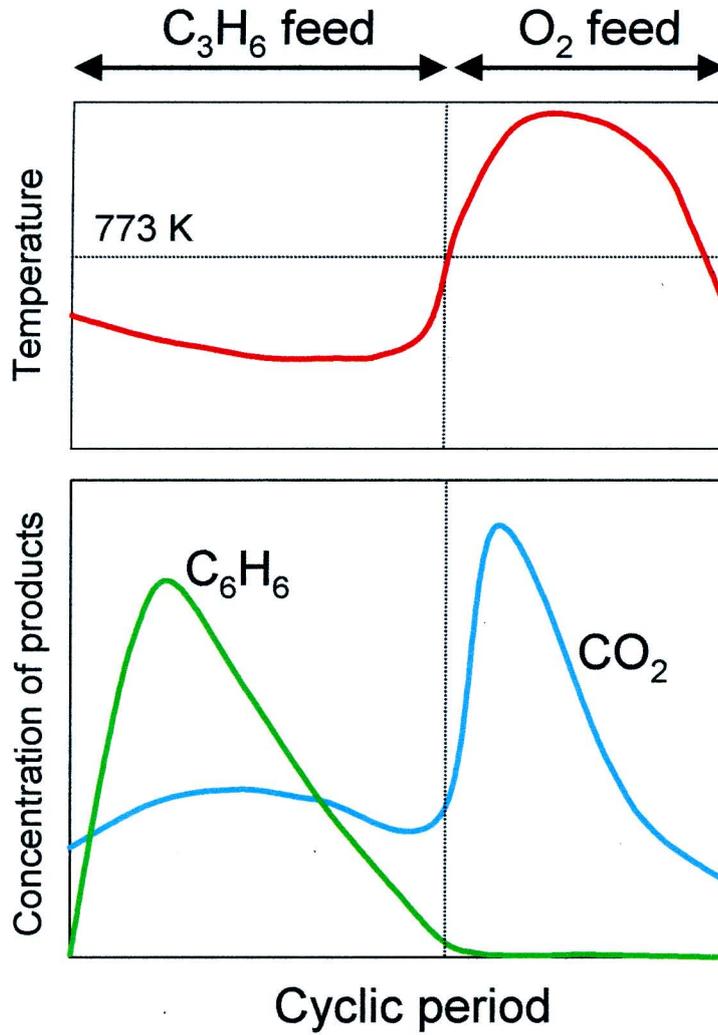


Fig.4-10 Temperature profile and concentration profile of products in 1 cyclic period of the forced concentration cycling between propane and oxygen with Bi-P-O.

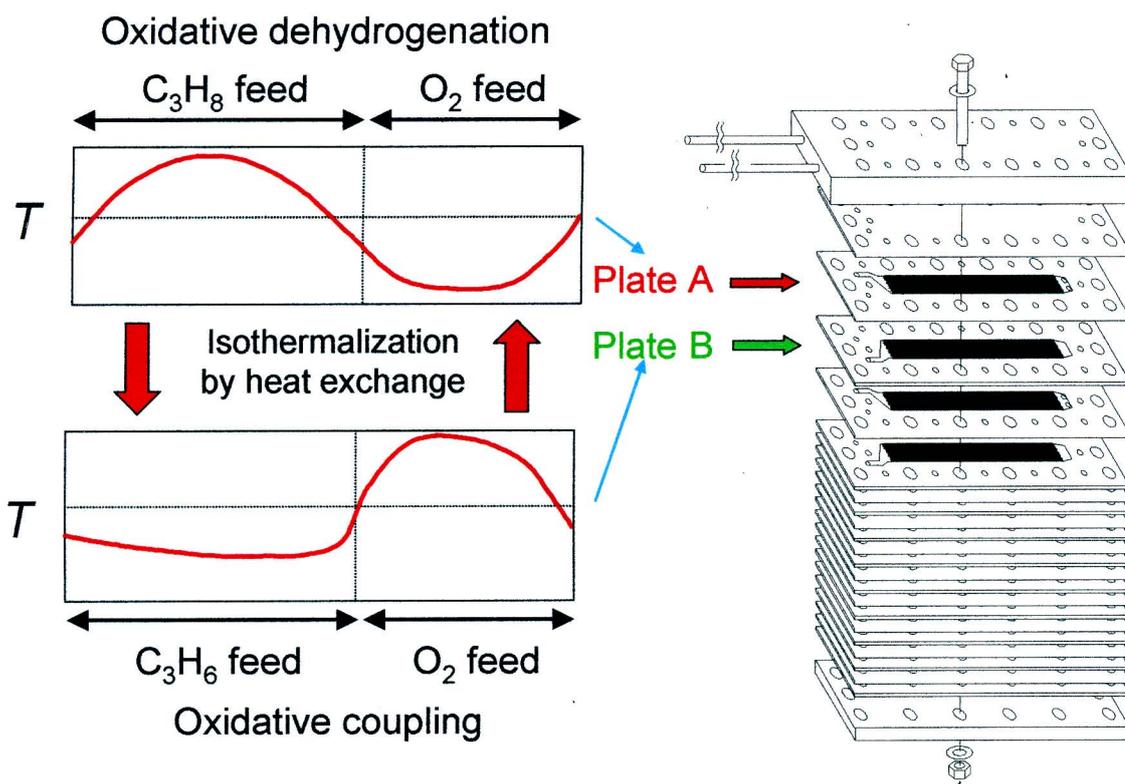


Fig.4-11 Schematic illustration of isothermalization by heat exchange applying phase lag of forced composition cycling.

#### 4 - 4 本章の総括

二段触媒層と混合触媒層においてベンゼン濃度は  $W/F$  に対して増加する傾向を示し，アクロレイン合成反応とは異なる結果となった。これはベンゼンが六員環構造をもち比較的安定であるため，逐次酸化の影響を受けにくかったことが原因であると考えられる。混合触媒層のベンゼン濃度が  $W/F$  に対して線形に増加しているが，二段触媒層では  $W/F$  に対して徐々に傾きが小さくなり一定となっていく傾向がみられた。これは二段触媒層では  $W/F$  が大きくなり一段目の触媒での滞留時間が長くなることで，生成した活性中間体が二段目に運ばれる前に安定な物質へと変化したためである。

二段触媒層と触媒間に不活性物質を入れた触媒層との比較から，活性中間体を安定化させる面を持つ不活性物質が層内に存在すると，二量化生成物収率が低下することがわかり，この反応系において活性中間体が生成している可能性が示された。しかし，この結果だけで活性中間体が生成していると断定することはない。今回は温度と流れの安定化を図るために触媒層を石英砂で希釈して用いたが，触媒同士がより近接した方が大きい効果が得られると予想される。希釈梨の触媒層を用いる実験を行うなどして，活性中間体の存在を確認するための研究をさらに進めていく必要がある。

以上の検討から，二段触媒層反応器にマイクロリアクターを応用した場合，さらなる効率の向上が期待できる。次章では，二段目の反応であるプロピレンの酸化的二量化をモデル反応として，実際に周期的濃度変動操作をマイクロリアクターに適用して，その効果を検討する。

## 第 5 章 マイクロリアクターを用いた周期的濃度変動操作 によるプロピレンの酸化的二量化

### 5 - 1 緒言

触媒プロセスにおける非定常操作の研究は触媒活性，選択性の向上を目的として長年に渡り行われている。通常，工業的には非定常条件は避けられるべきものとされているが，特定の反応系においては定常操作を超える反応性を示す場合がある。工業化に成功した例として，循環流動層反応器（circulating fluidizing bed reactor）を用いた無水マレイン酸合成がある（Contractor & Sleight, 1987; Pugsley *et al.*, 1992）。*n*-ブタンと空気（酸素）を原料として部分酸化反応を行い，無水マレイン酸を合成するプロセスである。炭化水素の部分酸化反応の多くは触媒自身の redox サイクルを経て反応が進行するため，*n*-ブタンは触媒表面で格子酸素と反応し，消費された格子酸素は気相酸素によって補給されるというサイクルを繰り返す。工業的にこの機構を利用するために，*n*-ブタンと空気（酸素）を空間的に分離した反応装置を用いている。触媒は部分酸化を行う反応器と触媒の再酸化を行う再生塔の二つの流動層反応器を循環する（Bemrose & Bridgwater, 1987）。部分酸化反応中に気相の酸素が存在しないことから，副反応や逐次酸化が抑制でき，目的生成物の選択性が向上する。また，気相酸素による触媒の再酸化が気相中に *n*-ブタンが存在しない条件で行われるため，触媒を高酸化度にすることができる。さらに，原料が分離されているために爆発限界の問題を回避できるという利点もあるであろう。

このような部分酸化反応は酸化生成物合成段階で気相の酸素分子を用いないことからアンエアロビック酸化（無気相酸素酸化）と呼ばれる。このシステムは、定常的に原料が供給されているという点においては定常プロセスと考えることができるが、流動する触媒の視点から観測した場合に、触媒は還元雰囲気と酸化雰囲気を交互に経験する非定常プロセスといえることができる。一方、研究レベルでは、周期的濃度変動操作が盛んに行われている。周期的濃度変動操作では、原料となる炭化水素と酸素を時間的に分離した形で交互に反応器に導入し、アンエアロビック酸化を達成する手法である。技術的な違いはあるが、両者は本質的に良く似たコンセプトの上に成り立っていることがわかる。

プロピレンの酸化的二量化は、格子酸素によって部分酸化を行う系であるため、周期的濃度変動操作に対して正の効果を発揮すると考えられる。触媒としては、ZnO (Spinicci & Tofanari, 1981),  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$  (Sakamoto, *et al.*, 1970),  $\text{SnO}_2$  (Aso, *et al.*, 1976) などが用いられる。格子酸素がプロピレンのアリル位水素を引き抜くことで $\pi$ -アリル中間体が生成し、2つの中間体がカップリングして、1,5-ヘキサジエンが生成する。さらに環化することによって本研究の目的生成物であるベンゼンへと逐次酸化される (Seiyama *et al.*, 1974)。さらに、この系は二分子反応であることから、高濃度のプロピレンが導入される周期操作により、ベンゼン生成の反応速度に対する寄与が大きいことが予想される。しかし、濃度変動の最適な周期は反応速度に依存するため、プロピレンの二量化のように反応速度の大きい系においては変動周期を短くしな

ければならないという問題がある。通常の実験室用充填層反応器を用いたのでは軸方向拡散による混合の影響で最適な操作が行えないこととなる。また、触媒が還元雰囲気になくさらされると容易に失活するという問題もある。このような反応に対して、短周期で精度良く濃度変動を行えるマイクロリアクターに大きな関心が寄せられている (Ehrfeld *et al.*, 2000)。

本研究で取り扱うのは、径が500  $\mu\text{m}$ 以下の矩形のマイクロチャンネルを持つ金属製の反応器であり、反応と同時に除熱と熱交換を行うことの可能な多機能型反応器である。著者らは本研究と同じアルミニウム製マイクロリアクターによって、反応器のみで2-5 sの変動周期が可能であると報告した (Horie *et al.*, 2004)。これまでのマイクロリアクターによる濃度変動操作の報告例としてRouge *et al.* (2001) による2-プロパノールの脱水反応がある。これは、IMM社の開発したマイクロ熱交換器の構成部品であるステンレス製の薄板上のマイクロチャンネルに触媒を塗布して反応器とし、同時に熱交換を行う構造であった。この反応系と同様に、マイクロリアクターの研究は比較的低温(100-200 $^{\circ}\text{C}$ )での反応が多く、本研究で目指す温度領域の500 $^{\circ}\text{C}$ 付近では報告例は見当たらない。マイクロリアクターは金属製であることから、プロピレンの二量化のように大きい発熱を伴う反応に対して温度を均一化できるという効果も期待できる。

本研究では、プロピレンの酸化的二量化を取り上げ、流体制御能力の高いマイクロリアクターを用い、短周期での濃度変動操作を行うことによってベンゼン収率の向上を目指す。

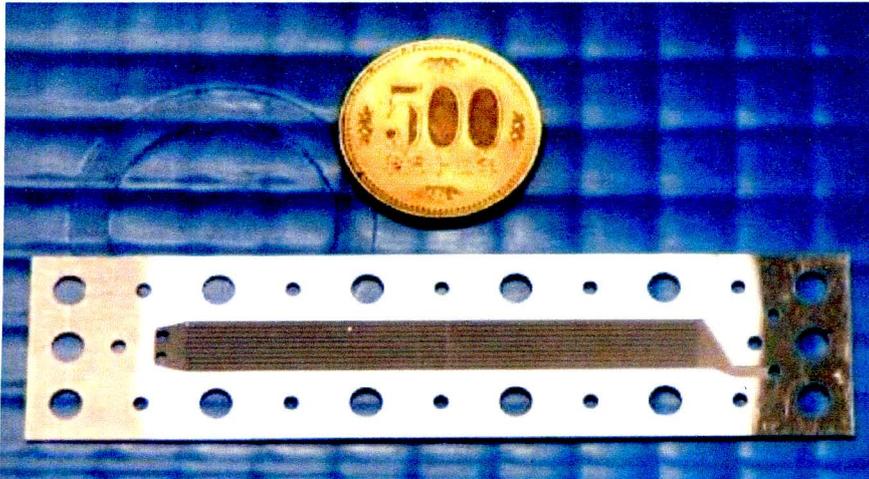
また、充填層反応器における周期的濃度変動操作の結果と比較し、マイクロリアクターの有用性を示すことを目的とする。

## 5-2 実験方法および反応器形状と触媒充填方法

### 5-2-1 マイクロリアクターと充填層反応器の形状と実験装置

マイクロリアクターは、アルミニウムプレート A (Figure 5-1(a)) とほぼ同様の構造を持つアルミニウムプレート B の二つを積層させたものを 1 セットとする。この反応器セットを 10 セット重ねて作った構造体がマイクロリアクターモジュール (Figure 5-1(b)) となる。構造の詳細については、第 2 章に、もしくは Horie *et al.* (2004) に紹介されているので、本章において重要となる項目について紹介する。プレート A, B にはマイクロチャンネル (1 枚につき 10 本) と原料導入出部・プレート間流通部が刻まれている。原料はプレート A の導入溝からチャンネルを通り、貫通口 (プレート A 溝部分左: Figure 5-1(a)) へ流れ込む。そして、貫通口から下段のプレート B へ流通し、チャンネルを通った後、出口へ流出する。本研究において、プレート B は触媒を塗布せずに用いているため、プレート A 上で反応した後の流体が反応せずに流通することで徐熱の役割を期待している。それぞれの反応器セット (10 セット) には並列に流通する。マイクロチャンネルの幅は 500  $\mu\text{m}$  で長さは 65 mm (プレート 1 枚の反応部底面積  $3.3 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ ), 深さをプレート A, B でそれぞれ 200  $\mu\text{m}$ , 500  $\mu\text{m}$  とし、A と B で異なる値とした。プレート A, B の導入出部の面積はプレート 1 枚あたり共に  $3.1 \times 10^{-5} \text{ m}^2$  で、プレート間流通部は A, B 共に  $2.4 \times 10^{-5} \text{ m}^2$  である。流量コントローラー出口から触媒部までの容積の合計は  $6.6 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ , 反応部の容積は  $6.5 \times 10^{-7} \text{ m}^3$ , 反応部から FID 用サンプリング部までの容

(a)



(b)



Fig. 5-1 (a) picture of aluminum plate A. On the right part of the plate A, there is a channel for leading gas flow to microchannels. On the left part of the plate A, a trapezoid shaped area has 2 holes for leading the flow to plate B under the plate A (b) picture that the microreactor module was being fabricated. There are 14 holes to insert bolts to compress the aluminum plates and smaller 12 holes to insert thermocouples. (Horie *et al.*, 2008b)

積は  $9.4 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ ，反応部から TCD用サンプリング部までが  $1.3 \times 10^{-5} \text{ m}^3$  である．触媒部までの気体の滞留時間は 3.8 s であり，触媒部から TCD用サンプリングカラムまでは 4.9 s，FID用までは 3.4 s である．

充填層反応器は Figure 3-2 に示されているように，外径 10 mm，内径 8 mm のパイレックス製管型反応器であり，同材質の外形 4 mm，内径 2 mm の熱電対挿入用の管を挿入して用いた．触媒層部の長さは触媒 0.8 g のとき 2.4 mm であった．充填率は 0.56 とする．原料の供給口から触媒部までの容積の合計は  $2.17 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ ，反応部の空塔容積は  $9.0 \times 10^{-7} \text{ m}^3$ ，反応部から FID用サンプリング部までの容積は  $1.9 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ ，反応部から TCD用サンプリング部までが， $2.2 \times 10^{-5} \text{ m}^3$  である．触媒部までの気体の滞留時間は 7.4 s であり，触媒部から TCD用サンプリングカラムまでは 7.0 s，FID用までは 5.5 s である．

## 5 - 2 - 2 触媒調製と充填法

触媒は  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$  系を用いた．3-2-1 節同様，坂本らの方法 (Sakamoto *et al.*, 1970) に準じて，リン酸水素二アンモニウム水溶液と硝酸ビスマスの硝酸酸性水溶液を，Bi と P の原子数の比が 2:1 となるようにそれぞれを調製した．充填層用には触媒を成形後，32-42 mesh (径：約 400  $\mu\text{m}$ ) に整粒し，パイレックス製反応管に充填した．マイクロチャンネルには，微粒化した触媒をチャンネル壁面 (サンドブラストにより，表面に微細な凹凸をもつ) にドクターブレード法により塗布し定着させた (触媒壁厚さ：約 100  $\mu\text{m}$ )．メノウの乳鉢により微粒化した触媒 1.5 g を 8 wt% のポリビニルアルコール水溶液

$3.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ に分散させ、チャンネル上にその液滴を滴下し、市販のかみそりの刃（ドクターブレード）を用いて、チャンネル方向に分散溶液を塗布した。これを388 Kで約20 h乾燥し、モジュールを組み立て、空気を $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ で流しながら773 Kで2 h焼いて触媒を定着させた。上記の手法により、マイクロリアクターモジュールに塗布できた触媒量は総量で0.8 gであった。比較として用いた充填層反応器にも触媒0.8 gを充填した。どちらの反応器も流通空気によって773 K、2 hで触媒前処理をした後、反応実験を行った。

### 5 - 2 - 3 実験操作および温度制御，分析方法

定常実験においては原料ガスの流量は標準状態（STP）で $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ，組成は20 %  $\text{C}_3\text{H}_6$ ，10 %  $\text{O}_2$ ，70 %  $\text{N}_2$ とした。周期的濃度変動操作では，Figure 5-2に示したように40 %  $\text{C}_3\text{H}_6$ （ $\text{N}_2$ 希釈），100 %  $\text{N}_2$ ，20 %  $\text{O}_2$ （ $\text{N}_2$ 希釈），100 %  $\text{N}_2$ の順に繰り返し反応器へ導入した。この1サイクルに要する時間を一周期（ $\tau$ ）と定義した。流量は $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ （STP）で、一定である。一周期内の $\text{C}_3\text{H}_6$ 供給時間と $\text{O}_2$ 供給時間は同一とした。純 $\text{N}_2$ は両物質の混合による爆発限界の問題を回避するために導入しており、1回の供給時間は $\text{C}_3\text{H}_6$ と $\text{O}_2$ の供給時間の1/5である。反応器の温度設定はどちらの操作においても、前処理の段階（反応なし）に触媒層に挿入した熱電対（温度測定用）が773 Kを示すように反応器外部の熱電対（温度制御用）によって設定し、反応開始後もヒーターの出力は変えずに保持した。したがって、反応実験を行ったときの発熱によって、触媒層内の温度は上昇した。充填層では触媒層に挿入

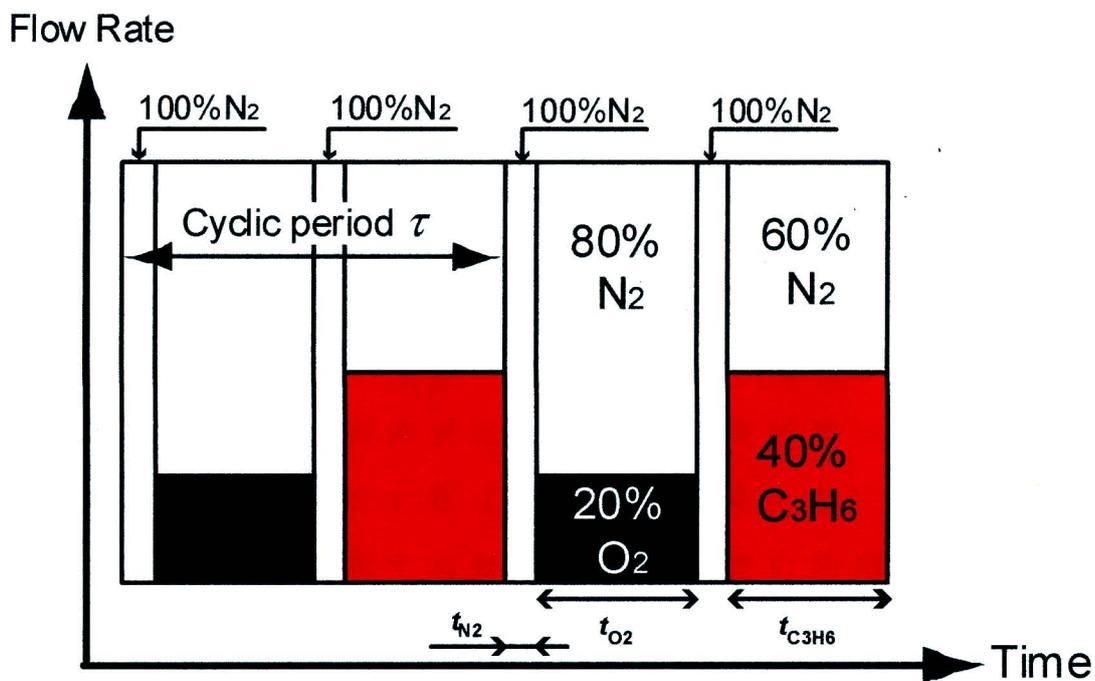


Fig.5-2 Schematic illustration of the forced composition cycling. 40% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 100% N<sub>2</sub>, 20% O<sub>2</sub>, 100% N<sub>2</sub> were repeatedly introduced into the reactors in this order. Time length of introducing C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> ( $t_{C_3H_6}$ ) and O<sub>2</sub> ( $t_{O_2}$ ) were the same, and that of pure N<sub>2</sub> ( $t_{N_2}$ ) was 1/5 of each of them ( $t_{C_3H_6} = t_{O_2} = 5 \times t_{N_2}$ ). (Horie *et al.*, 2008b)

された熱電対挿入管に熱電対を挿し込み触媒層入口からおよそ5 mmの位置で温度を測定した。マイクロリアクターにおける熱電対は、マイクロリアクターモジュール上面に設けられた挿入口に挿し込んで用いられるため、モジュール全体から見ると、最下段のプレート近傍となる。プレート1枚における位置は、触媒反応部入口から13.5 mm、プレートの軸方向中心から長辺方向に8 mm（最端のチャンネルから3.5 mm）離れている。原料ガスの反応器への供給にはデジタルマスフローコントローラ（（株）エステック製）を用いた。それぞれの原料ガス流量を制御することができ、標準状態の体積流量により設定可能である。流量変化に対する応答時間は0.1 sであるが、新たに流量を設定する（流量を切り替える）には最低1 sは継続して同流量で流す必要がある。前述の周期的濃度変動操作実験にはこのシステムを用いている。

出口ガスは2系統（TCD, FID用）×12本の採取管を持つ自動分取装置により採取した。最短1 s間隔での11本の生成ガスのサンプリングが可能であり、濃度変動操作を行った場合の反応の過渡挙動を観察することができる。サンプリングに必要な時間は流量が $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  (STP) のときにTCDでは0.42 s, FIDでは0.20 sである。採取されたガスは393 Kに保たれた自動分取装置恒温槽内の採取管に保持し、順次TCD, FIDの2つのガスクロマトグラフィーに送り出し分析した。TCDでは $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ を、FIDでは生成した炭化水素を検出する。分析を行った生成物は、1,5-ヘキサジエン、ベンゼン、アクロレインである。ここで、アクロレインは $\pi$ -アリル中間体に酸素付加した副生成物である。

### 5-3 結果および考察

#### 5-3-1 定常操作実験におけるマイクロリアクターと充填層反応器の比較

Figure 5-3は触媒0.8 gを用いて行った定常操作実験における触媒活性の経時変化を、マイクロリアクター(a)と充填層(b)それぞれについて、反応器出口ガスの各成分の濃度およびプロピレンの転化率とCO<sub>2</sub>、アクロレイン、1,5-ヘキサジエン、ベンゼンの収率で示したものである。マイクロリアクター、充填層共に反応初期にベンゼンの生成速度が急激に落ちているのがわかる。これに比較して、CO<sub>2</sub>の低下が小さいことから、二量化生成物（ベンゼン、1,5-ヘキサジエン）の選択性を向上させるためには、触媒の酸化度が高い必要があるということを示している。つまり、触媒の再酸化直後は定常状態よりも高いベンゼン選択性を持つということを表している。また、触媒層の温度については、マイクロリアクターでは2 K、充填層では65 Kの温度上昇があり、その後上昇した温度で安定した。

反応開始後、初期のベンゼン選択性の低下については充填層反応器よりもマイクロリアクターの方が速く、開始1 min以内に定常状態まで落ちている。Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>触媒は表面の格子酸素が消費されると粒子内部の酸素原子が表面に拡散する性質がある。充填層の粒子径はおよそ400 μmで、マイクロリアクターの触媒壁の厚さはおよそ100 μmである。また、触媒表面積を概算すると、それぞれ $3.1 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ 、 $4.6 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ となる。したがって、マイクロリアクターは表面積が大きいにもかかわらず、拡散距離が短いことによって、比較的速く触媒

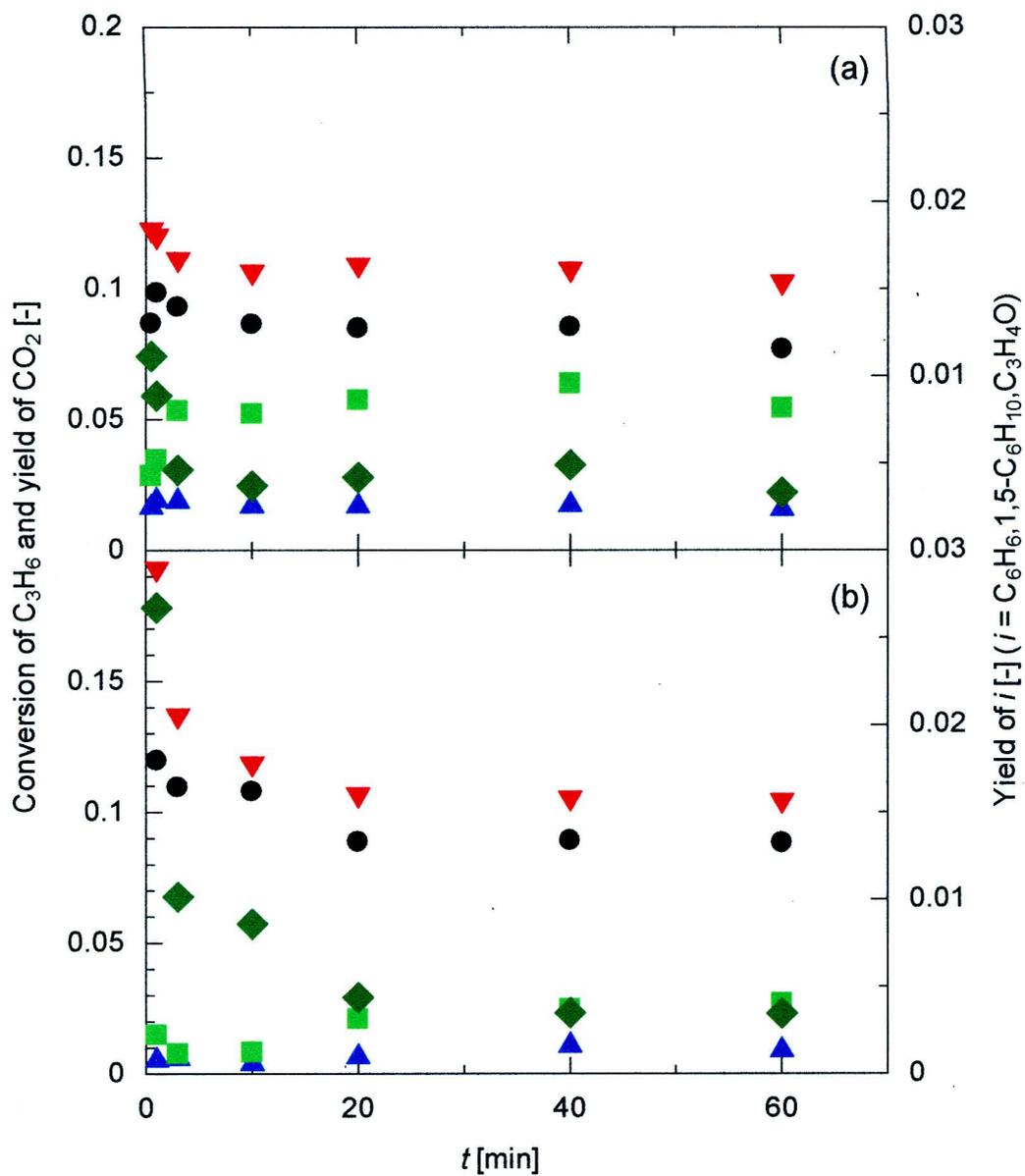


Fig.5-3 Variation of conversion of  $C_3H_6$  and yields of products with time by steady state operation. (a) microreactor, (b) packed bed reactor (  $\blacktriangledown C_3H_6$ ,  $\bullet CO_2$ ,  $\blacktriangle$  acrolein,  $\blacksquare$  1,5-hexadiene,  $\blacklozenge$  benzene ) (Horie *et al.*, 2008b)

内部から表面への格子酸素の供給が定常に至る，すなわち，触媒内部の格子酸素濃度が一定になると考えられる．

定常状態に至った後は，マイクロリアクター，充填層共に生成物に大きな違いは見られない．ベンゼン収率はどちらも約0.004である．しかし，1,5-ヘキサジエン収率は充填層で0.004に対してマイクロリアクターでは0.009とややマイクロリアクターが高いことがわかる．Yube *et al.*, (2007)は，壁触媒型のマイクロリアクターを用いて，流速を変える実験によって外境膜物質移動を変化させると選択率が変わるという事実を明らかにした．この現象に対して物質移動速度過程が変わることで，生成物の触媒表面濃度が変化したためであると説明している．つまり，壁面触媒であることからチャンネル内の対流流れが一次元的であり，主流と触媒表面間の生成物濃度勾配が大きくなることによって，触媒表面上の生成物が主流に拡散しやすくなる．逐次酸化の中間生成物が触媒表面に長く留まることがないため，中間生成物の選択性が向上する．1,5-ヘキサジエンがマイクロリアクターにおいて比較的多く生成したのは，プロピレンからの逐次酸化における一次生成物であるため，その次のステップであるベンゼンまで至らなかったと考えられる．

Figure 5-4は，充填層反応器を用いて触媒層の温度を773 Kで一定としたときの生成物の収率を， $W/F$ （触媒量／流量）に対して示した図である．ここで，触媒量 $W$ は0.8 gで一定とし，流量 $F$ を，30，50，70，100，180 mL $\cdot$ min $^{-1}$ （STP）で変化させた．この実験においては反応開始時の温度が同じであっても流量によって温度が変化してしまうため，反応器外部熱

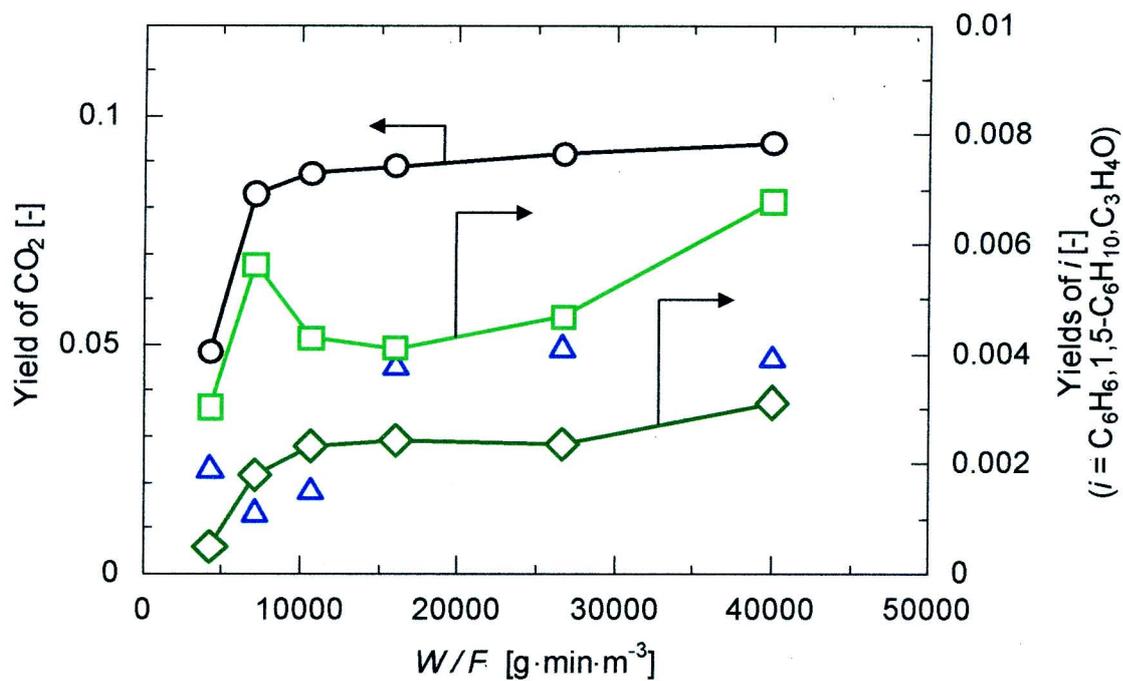


Fig.5-4 Dependency of product yields on  $W/F$  (catalyst amount / flow rate) with the packed bed reactor. The catalyst amount was fixed to 0.8 g and temperature inside the bed was kept to 500°C. ( ○ CO<sub>2</sub>, △ acrolein, □ 1,5-hexadiene, ◇ benzene ) (Horie *et al.*, 2008b)

電対ではなく、触媒層に挿入した熱電対によって温度制御をした。したがって、発熱反応中であっても触媒層入口の温度は常に773 Kに保たれた。

Figure 5-4より、ベンゼン収率は流量の増加と共に低下していることがわかる。これは触媒への接触時間が短くなったことによって逐次酸化が十分に行えなかったことを示している。一方、1,5-ヘキサジエンは $8.0 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{min} \cdot \text{m}^{-3}$ で急激に上昇している。CO<sub>2</sub>の生成が落ちることで、触媒の酸化に利用可能なO<sub>2</sub>が十分に存在できるようになったことが一因として挙げられる。しかし、それ以上流量の大きい領域では接触時間の短縮の効果によって、すべての生成物の収率が低下してしまっている。また、CO<sub>2</sub>、1,5-ヘキサジエン、ベンゼンの生成比が $4.4 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{min} \cdot \text{m}^{-3}$ と $8.0 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{min} \cdot \text{m}^{-3}$ であり、ほぼ同一であることから、定常操作においてはベンゼン生成が有利になるほどの触媒酸化度の向上は望めないと考えられる。したがって、773 Kにおける最適な条件は $W/F$ が $8.0 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{min} \cdot \text{m}^{-3}$ のとき、すなわち、流量が $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ のときとなる。次項の周期的濃度変動操作の条件はこれを基準として行った。

### 5-3-2 周期的濃度変動操作におけるマイクロリアクターと充填層反応器の比較

Figure 5-5に周期的濃度変動操作における一周期内のプロピレンの濃度応答を示した。自動分取装置によって濃度変化一周期の間に複数点のサンプリングをし、それらを順次分析する。分析結果を結合することで、連続的に変化するプロピレン濃度応答を表している。横軸は周期を規格化して表現し

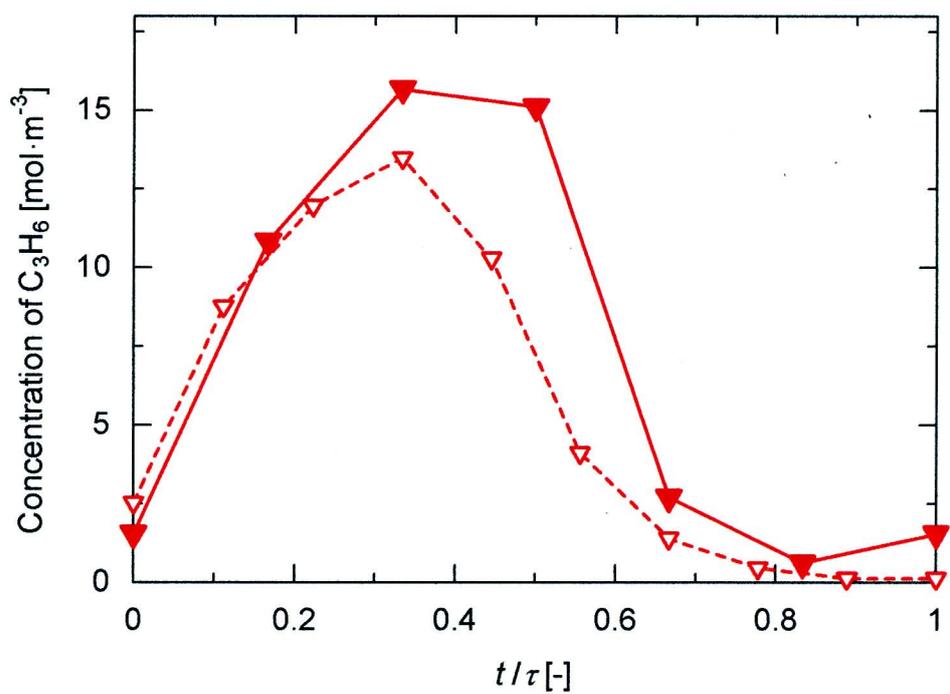


Figure 5-5 Response curves of propylene concentration in the effluent at cyclic operation. ( filled mark: microreactor  $\tau = 12$  s, hollow mark: packed bed reactor  $\tau = 72$  s ) (Horie *et al.*, 2008b)

ている。マイクロリアクターを用いた場合は周期 12 s、充填層反応器の場合は周期 72 s である。一周期の長さが大きく異なるにも関わらず、マイクロリアクターの応答性能の高さから、両者のプロピレン濃度波形はほぼ同じ形状となった。もし、同じ 72 s という周期でマイクロリアクターを用いた場合には、よりはっきりとした矩形の波形となることが予想される。以上のことから、周期的濃度変動操作条件におけるマイクロリアクターと充填層反応器の結果の比較基準として、緩和時間を同一とする。すなわち、マイクロリアクターにおける周期 12 s の結果と充填層における周期 72 s の結果を比較する。

Figure 5-6 は、濃度変動周期がマイクロリアクターでは 12 s (a)、充填層反応器では 72 s (b) における一周期内の生成物濃度の時間変化である。Figure 5-6 のプロットは Figure 5-5 の一周期内における原料（プロピレン）濃度波形と時間的に一対一対応している。これらの図を比較すると、原料であるプロピレンの濃度波形はほとんど同じであったにも関わらず、生成物に関する濃度波形は全く異なっていることが観察される。まず、充填層反応器の結果 (b) について考察する。プロピレン導入初期においてベンゼン生成が最大値をとり、その後は徐々に減少していくことがわかる。この結果から充填層反応器における周期を 72 s よりも長くすると、ベンゼンの時間平均収率が低下することが理解できる。つまり、これは一周期において酸素を流通させずにプロピレンのみを流通させている時間帯が長くなることを意味しており、この間に触媒の格子酸素が消費され続け、触媒酸化度の低い状態が長く保たれ

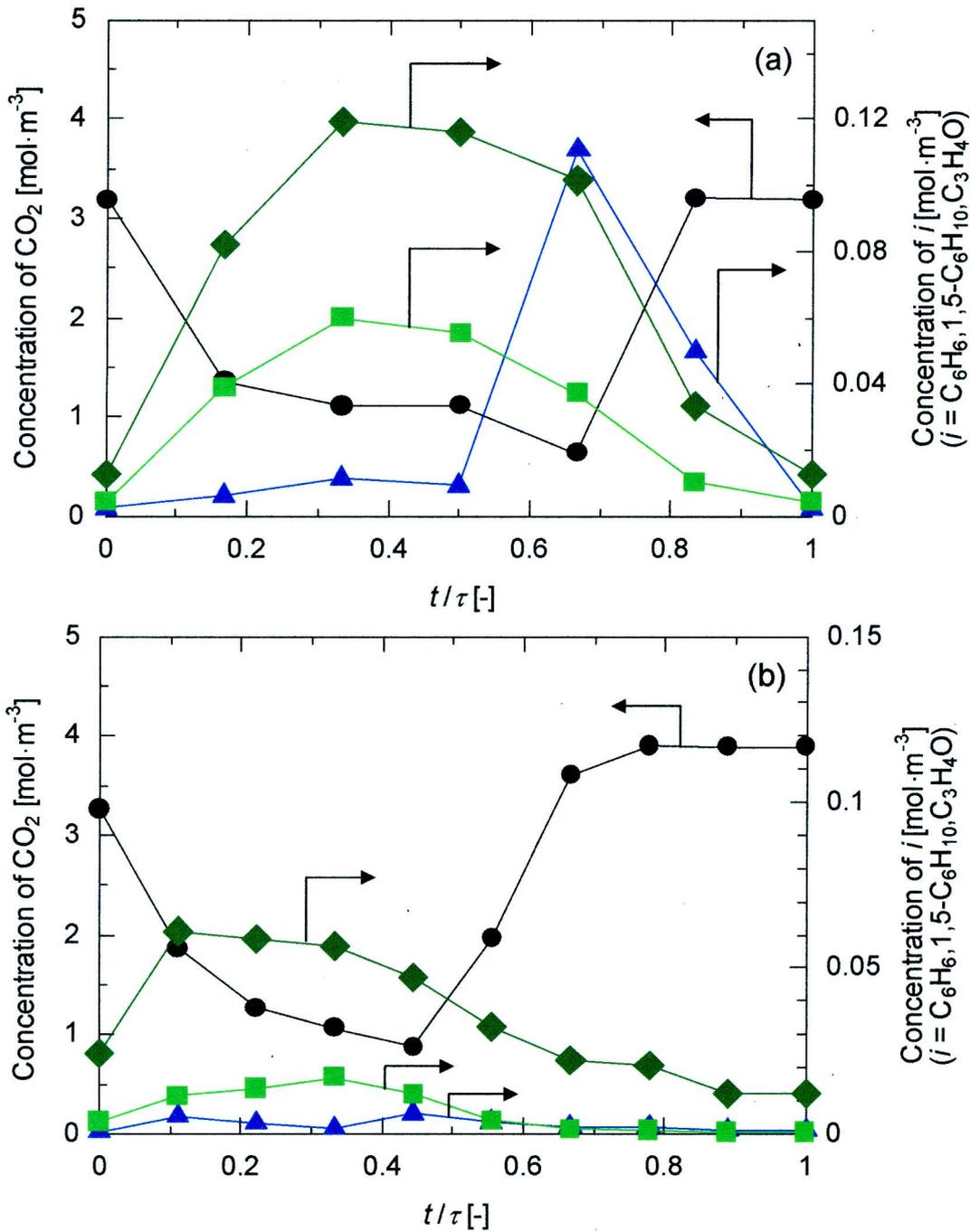


Fig.5-6 Variation of product concentrations in the effluent during 1 period of the cyclic operation. (a) with the microreactor ( $\tau = 12$  s ), (b) with the packed bed reactor ( $\tau = 72$  s ) (  $\bullet$   $\text{CO}_2$ ,  $\blacktriangle$  acrolein,  $\blacksquare$  1,5-hexadiene,  $\blacklozenge$  benzene ) (Horie *et al.*, 2008b)

てしまうこととなる。一方、マイクロリアクターを用いた場合(a)はベンゼン生成が増大していき、プロピレンの濃度が最大になる点においてベンゼン収率が最大値をとっていることがわかる。すなわち、マイクロリアクターを用いた場合は短周期であっても原料の混合が起こらないことから、触媒活性が高い状態を維持し続ける周期で有効に酸化的二量化を行えていると考えられる。そして、触媒のベンゼン選択性が大きく低下する前に、プロピレンから酸素に切り替わり、再酸化を行えたといえる。これにより、充填層反応器よりも濃度変動操作の効果が大きく表れたと結論付けることができる。また、マイクロリアクターにおけるアクロレイン生成が酸素への切り替え時に多くなっていることから、気相酸素と $\pi$ -アリル中間体が反応してアクロレインが生成しているとする、プロピレンの供給が終わった瞬間においても $\pi$ -アリル中間体が触媒表面に多く存在していると考えることができる。充填層では、切り替え初期にはアクロレイン生成が起こっている可能性があるが、確認できるほどの値ではなかったのであろう。このことから、マイクロリアクターを用いた場合には、二量化生成物の前駆体が触媒表面により多く生成していることを示唆している。

Figure 5-7は生成物収率に対する濃度変動操作周期長さの依存性を示した図である。この図から、それぞれの反応器における最適な変動周期を見つけることができる。 $\tau = 0$ は濃度変動の周期を限りなく小さくした場合と捉えられるが、原料が完全に混合した状態を維持して流通させる状態として捉え、定常操作の結果を表記した。この場合の定常とは、時間に対

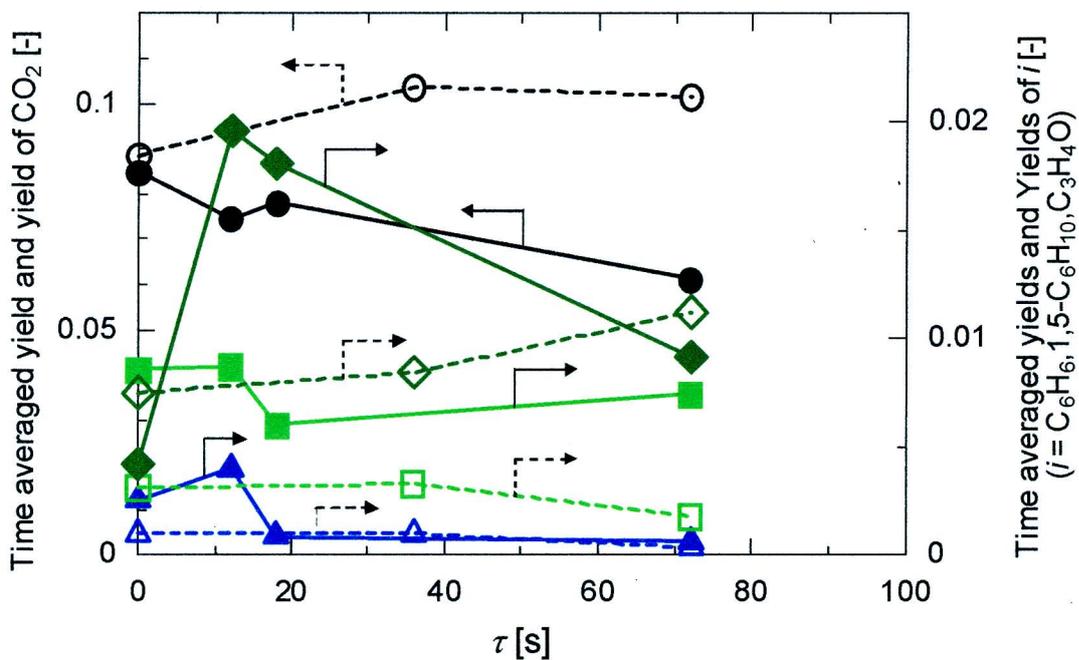


Fig.5-7 Dependency of the time averaged product yields on time length of 1 cyclic period.  $\tau = 0$  represents results of the steady state operation. ● CO<sub>2</sub>, ▲ acrolein, ■ 1,5-hexadiene, ◆ benzene ( filled marks: microreactor, hollow marks: packed bed reactor ) (Horie *et al.*, 2008b)

して生成物濃度に変化がみられなくなったときとし，Figure 5-3の結果から20 minのときの結果を用いた．触媒の劣化による活性の低下が現れる時間領域までは考慮に入れないこととした．ここで，周期的濃度変動操作における収率の算出方法について説明する．生成物収率は濃度が変動しているために，時間に対して一定値を示さない．そこで，一周期内の原料，生成物の濃度変動がその後の一周期（位相）と比較して変化がないときを周期的定常状態と仮定して，一周期内の複数点を分析した結果を積分し，一周期の時間で割って算出した値を時間平均収率（time averaged yield）として示した．

充填層反応器の結果では，周期72 sにおいてベンゼン収率は定常操作の値を超えることができたが，それよりも短い周期においては混合の影響で濃度変動操作の効果は小さくなり，定常の結果に近づいたことが観察される．したがって，Figure 5-6に関する考察を考え合わせると，充填層反応器を用いて周期的濃度変動操作を行った場合に最大ベンゼン収率が得られるのは周期72 sであると考えられる．充填層においては周期的濃度変動操作によるCO<sub>2</sub>生成の抑制効果が現われていないが，これはプロピレン導入時間が長かったために，触媒表面が酸素不足となりコークが多く生成してしまったことが原因と考えられる．

一方，マイクロリアクターを用いた場合は，周期が短ければ短いほどベンゼン収率が大きくなっていくことがわかる．マイクロリアクターによる濃度変動が速く，かつ正確であったことを示している．しかし，マイクロリアクターを用いた場合に最適な操作が行われたとはいえず，より短周期での濃

度変動が行えればさらに高効率で濃度変動操作が行える可能性を残している。また、短周期での操作が正の効果を表したことからベンゼン生成の反応速度が大きいことがわかる。

定常操作の結果と比較した場合は、12 s周期での結果はベンゼン収率を約4倍も得ることができた。気相プロピレンと気相酸素が共存しないことからプロピレンからの直接完全酸化が抑えられたこと、そして、触媒が高い酸化状態に保たれ続けたことによってベンゼン選択率が向上したことが要因である。周期的濃度変動操作を行った場合の充填層における周期72 sのベンゼン収率と比較した場合においても約2倍得ることができた。

以上から、壁面触媒塗布型のマイクロリアクターは短い周期の濃度変動操作を可能とし、触媒を常に高酸化状態に保つことで、選択的にベンゼンを生成させることのできる反応器であるといえる。今回は装置の問題により、周期12 s以下の操作は行えなかったが、この反応系においてより効果の高い操作が行えると考えられる。その他の炭化水素の部分酸化反応に適用した場合、反応速度が遅い場合であっても、マイクロリアクターを用いることで、矩形の波形による操作が可能となり、気相酸素との接触なく反応を効率的に行えることがメリットとなるであろう。また、原料の混合の効果を除外して、最適な変動周期を見つけることもできると考えられる。今後、さらに発展して二段触媒層反応器などの多機能型反応器と周期的濃度変動操作を複合化させることが望まれる。

#### 5 - 4 本章の総括

プロピレンの酸化的二量化を取り上げ、流体制御能力の高い壁面触媒塗布型のマイクロリアクターを用いて、周期的濃度変動操作によるベンゼン収率の向上を目指した。比較としてパイレックス製充填層反応器を用いた。

定常操作実験においては、マイクロリアクターを用いたときに逐次反応の中間生成物である1,5-ヘキサジエンが充填層よりもわずかに多く生成したが、ベンゼンとCO<sub>2</sub>収率に大きな差は見られなかった。

周期的濃度変動操作実験を行ったときの2つの反応器の比較のために、原料プロピレン濃度波形を調べた。周期12 sにおけるマイクロリアクターの濃度波形は、周期を規格化したときに、充填層反応器の72 sにおける濃度波形とほぼ同一であった。

プロピレンの濃度波形が同一であったにも関わらず、触媒酸化度が高く維持されたこと、変動応答が正確であることによって生成物の濃度応答は大きく異なり、ベンゼン収率を向上させ、CO<sub>2</sub>生成を抑制した。マイクロリアクターでは周期的濃度変動操作によって、定常操作に比べてベンゼン収率が約4倍となり、充填層反応器を用いた場合の濃度変動操作の結果の最大値と比較しても約2倍であった。

炭化水素の部分酸化における周期的濃度変動操作にマイクロリアクターを適用することで、大きなベンゼン収率の向上が得られた。多機能型反応器によって創出される非平衡場と変動操作を複合的に利用することが今後求められる。

## 第 6 章 総括

### 6 - 1 研究結果の総括

本論文では，平衡論による制約を受けない非定常条件を創出し，定常操作で得られる最適値を超えることを目標として，非定常操作，主に，周期的濃度変動操作をマイクロリアクターのようなコンパクト多機能型反応器に適用することで得られる効果について調べた．また，新規の手法として，周期的流量変動操作を提案し，変動操作を適用するために必要となる反応器設計の指針について，反応器のコンパクト化という観点から検討した．さらに，多機能型反応器としての二段触媒層反応器の効果について調査を行い，コンパクト二段触媒層反応器と周期的濃度変動操作の共同効果についての指針を得た．

第 2 章「周期的濃度変動操作を目指した高温接触酸化反応用マイクロリアクターの設計および作製」では，本研究で利用したマイクロリアクターについての設計指針を示すとともに，作製したマイクロリアクターの健全性を評価し，充填層反応器と比較して短周期の周期的濃度変動操作が可能であることをパルス応答法によって明らかにした．

第 3 章「流量の層内温度に与える影響：周期的流量変動操作の可能性」では，非断熱の充填層反応器を用いて，流量が触媒層内の温度分布に与える影響について，定常操作と周期的流量変動操作のそれぞれに対するシミュレーション検討と実験的検討を行った．定常操作においては計算によりピークをもつ温度分布が存在することがわかり，高流量に切り替え

る非定常操作を行った瞬間から十数秒間は同温度ピークが成長しながら移動する現象が起こり、定常操作よりも転化率を向上させることができた。さらに、触媒の温度を振動させることによって吸着脱離平衡に変化を与え、選択率も改善することができた。一方、触媒のみを充填した反応器においては、高流量において高い転化率と選択率が得られるという特異な結果が得られ、伝熱面からの除熱速度を適切な値に設定することにより定常操作であっても触媒層内の温度上昇が起こることがわかった。

第4章「二段触媒層反応器を用いたプロパンの酸化的二量化」では、プロパンからの酸化脱水素、プロピレンからの酸化的二量化を同時に行う多機能型反応器である二段触媒層反応器を用い、二つの活性中間体の触媒層間の移動による効率の向上について検討を行った。脱水素触媒と二量化触媒を二層に充填した二段触媒層と、それらを混合した混合触媒層とを比較したところ、プロパンからのアクロレイン合成とは異なり、両者の間に差はなかった。二段触媒層と二層間に不活性粒子を充填した反応器とを比較すると、不活性粒子によって触媒間の距離が伸びたことにより活性中間体がプロピレンなどの安定な物質へと変化し、低流量においてベンゼン収率が落ちる結果となった。このことから、活性中間体の存在によってベンゼン収率の向上が得られるものと考えられる。また、二反応間の熱交換と活性中間体の有効活用の観点から二段触媒層マイクロリアクターへの周期的濃度変動操作の適用が有効であることがわかった。

第5章「マイクロリアクターを用いた周期的濃度変動操作に

よるプロピレンの酸化的二量化」では、流体制御能力の高い壁面触媒塗布型のマイクロリアクターを用いて、周期的濃度変動操作によるベンゼン収率の向上を目指した。充填層反応器では原料の混合による変動効果の低下が問題であったが、マイクロリアクターでは短周期で変動操作を行うことができる利点がある。定常操作実験においては、マイクロリアクターと充填層反応器の結果に大きな違いは見られなかったが、出口プロピレンの濃度波形による緩和時間を比較基準として、周期的濃度変動操作実験での二つの反応器の結果を比較すると、充填層反応器よりもマイクロリアクターでは最適値で約2倍のベンゼン収率を得た。さらに、マイクロリアクターでは周期的濃度変動操作によって、定常操作の結果と比較して約4倍のベンゼン収率を得ることができた。

## 6 - 2 結言

周期的変動操作，多機能型反応器，いずれも収率の向上，副生成物の抑制，消費エネルギーの極小化，環境負荷抑制など，プロセスから要求される課題を解決することが求められている．しかし，どちらにも共通していることは，非平衡場の創出もしくは利用である．これに答えるためには，反応器単独の改良よりも，最適な反応操作を行える反応場，もしくは最高のパフォーマンスを発揮する反応器のための反応操作として，お互いの利点を有機的に活かすような取り組み，すなわち，プロセス全体を捉えた最適化が望まれるであろう．コンパクト固定層流通式反応器を用いた周期的変動操作はこの要求を満たすために，今後重要となると考えられる．

## Nomenclature

$a$	= half the width of the cross section of a rectangular tube	[m]
$b$	= half the depth of the cross section of a rectangular tube	[m]
$C$	= total concentration in fluid phase	[mol·m <sup>-3</sup> ]
$C_{pg}$	= heat capacity of the reaction mixture	[J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]
$C_{ps}$	= heat capacity of the catalyst	[J·kg-cat <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]
$d$	= collision diameter,	[m]
$D$	= inner diameter	[m]
$E$	= residence time distribution function	[s <sup>-1</sup> ]
$Ea$	= activation energy	[J·mol <sup>-1</sup> ]
$f$	= friction factor	[-]
$F$	= volumetric flow rate	[mL·min <sup>-1</sup> ]
$F_{leak}$	= volumetric flow rate of leakage	[m <sup>3</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
$F_V$	= volumetric flow rate	[m <sup>3</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
$\Delta H_R$	= heat of the reaction	[J·mol <sup>-1</sup> ]
$k$	= kinetic constant	[mol·kg-cat <sup>-1</sup> ·Pa <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
$k_0$	= pre-exponent of kinetic constant $k$	[mol·kg-cat <sup>-1</sup> ·Pa <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
$k_p$	= rate constant for pressure reduction	[s <sup>-1</sup> ]
$L$	= catalyst bed length or length for axial direction	[m]
$M$	= molecular weight	[kg·mol <sup>-1</sup> ]
$n_i$	= moles of the gas inside the system shown in Fig.2-4, at atmospheric pressure	[mol]
$P$	= total pressure	[Pa]
$P_a$	= atmospheric pressure	[Pa]
$P_g$	= gauge pressure	[Pa]
$P_i$	= partial pressure of $i$ th substance	[Pa]
$P_{i0}$	= initial partial pressure of $i$ th substance	[Pa]
$P_0$	= initial gauge pressure	[Pa]
$r$	= reaction rate	[mol·kg-cat <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
$r_p$	= pressure reduction rate	[Pa·s <sup>-1</sup> ]
$R$	= gas constant	[J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]
$Re$	= Reynolds number	[-]
$Re_{eq}$	= Reynolds number for a rectangular tube	[-]
$t$	= time	[s]
$T$	= gas temperature or catalyst bed temperature	[K]
$T_a$	= atmospheric temperature	[K]

$T_c$	= surrounding temperature	[K]
$T_{in}$	= inlet gas temperature	[K]
$T_R$	= reactor temperature	[K]
$u$	= flow velocity	$[m \cdot s^{-1}]$
$UA_i S^1$	= overall heat transfer coefficient per unit length	$[J \cdot m^{-3} \cdot K^{-1} \cdot s^{-1}]$
$v_z$	= gas linear velocity in the axial direction	$[m \cdot s^{-1}]$
$V_i$	= volume of the gas inside the system shown in Figure 2-4, at atmospheric pressure	$[m^3]$
$V_{MR}$	= calculated inner volume of microreactor	$[m^3]$
$V_t$	= inner volume of the system shown in Figure 2-4	$[m^3]$
$W$	= catalyst amount	[g-cat]
$x$	= position in the x axis from the center of the cross section of a rectangular tube	[m]
$X_A$	= conversion of oxygen	[-]
$y$	= position in the y axis from the center of the cross section of a rectangular tube	[m]
$y_{A0}$	= initial mole fraction of oxygen	[-]
$y_{B0}$	= initial mole fraction of propylene	[-]
$z$	= axial co-ordinate (along the bed length)	[m]
$\Delta P$	= pressure drop	[Pa]
$\varepsilon_t$	= void fraction of the catalyst bed	[-]
$\mu_M$	= variance of set-up with microreactor	$[s^2]$
$\mu_S$	= variance of set-up without microreactor	$[s^2]$
$\mu_V$	= viscosity of fluid	$[Pa \cdot s]$
$\rho$	= density of fluid	$[kg \cdot m^{-3}]$
$\rho_b$	= bulk density of the catalyst bed	$[kg \cdot cat \cdot m^{-3}]$
$\rho_c$	= density of the catalyst	$[kg \cdot cat \cdot m^{-3}]$
$\sigma$	= standard deviation	[s]
$\tau$	= time length of 1 cyclic period	[s]
$\tau_M$	= mean residence time of set-up with microreactor	[s]
$\tau_S$	= mean residence time of set-up without microreactor	[s]
$\Omega_v$	= collision integral	[-]

## Literature Cited

- Abdul-Kareem, H.K., R.R. Hudgins and P.L. Silveston; "Forced Cycling of the Catalytic Oxidation of CO over a V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Catalyst—II Temperature Cycling," *Chemical Engineering Science*, **35**, 2085-2088 (1980)
- Agar D.W.; "Multifunctional Reactors: Old Preconceptions and New Dimensions," *Chemical Engineering Science*, **54**, 1297 (1999)
- Aida T. and P.L. Silveston; *Cyclic Separating Reactors*, Backwell Publishing, Oxford, UK (2005)
- Aida, T., R. Kobayashi and H. Niiyama; "Periodic Operation of NO-CO Reaction over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Effect of Intraparticle Diffusion—," *Kagaku-Kogaku*, **23**, 962-968 (1997)
- Aso, I., M. Nakao, M. Egashira, N. Yamazoe and T. Seiyama; "Reduction of Metallic Oxide Catalysts by Olefine," (in Japanese), *Shokubai*, **18**, 106-109 (1976)
- Bailey, J.E., F.J.M. Horn and R.F. Lin; "Cyclic Operation of Reaction Systems: Effect of Heat and Mass Transfer Resistance," *A.I.Ch.E. Journal*, **17**, 818–825 (1971)
- Brandner, J.J., G. Emig, M.A. Liauw and K. Schubert; "Fast Temperature Cycling with Microstructure Devices," *The 17<sup>th</sup> Intern. Sym. on Chem. React. Eng.*, (ISCRE17), MS#444 (2002), Hong Kong, China
- Brandner, J., M. Fichtner, K. Schubert, M.A. Liauw and G. Emig; "A New Microstructure Device for Fast Temperature Cycling for Chemical Reactions," In: *Proceedings of the Fifth International Conference on Microreaction Technology*, May 27–30, 2001, Strasbourg, France. Springer, Berlin, pp. 164–174.
- Bemrose C. R. and J. Bridgwater; "A Review of Attrition and Attrition Test Methods," *Powder Technology*, **49**, 97-126 (1987)
- Contractor, R.M. and A.W. Sleight; "Maleic Anhydride from C-4 Feedstocks using Fluidized Bed Reactors," *Catalyst Today*, **1**, 587-607 (1987)
- Creaser, D., B. Andersson, R. R. Hudgins and P. L. Silveston; "Cyclic Operation of the Oxidative

- Dehydrogenation of Propane," *Chemical Engineering Science*, **54**, 4437-4448 (1999)
- Cybulski, A. and J. A. Moulijn; *Structured Catalysts and Reactors*, Marcel Dekker, Inc., New York, USA (1998)
- Denis, G.H. and R.L. Kabel; "The Effect of Temperature Change on Tubular Heterogeneous Catalytic Reactors," *Chemical Engineering Science*, **25**, 1057-1071 (1970)
- Dorawala, T.G. and J.M. Douglas; "Complex Reactions in Oscillating Reactors," *A.I.Ch.E. Journal*, **17**, 974-981 (1971)
- Ehrfeld, W., V. Hessel and H. Löwe; *Microreactors: New Technology for Modern Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany (2000)
- Hashimoto K.; *Kuromato Bunri Kogaku, Baifukan, Japan* (2005).
- Horie, T. and T. Aida; "Oxidation Coupling of Propylene in a Microreactor Coated with Bi-P-O Catalyst," 5th World Congress on Oxidation Catalysis, Sept. 25-30, (2005), Sapporo, Japan, OA4-04
- Horie, T. and T. Aida; "Effect of Flow Rate on Temperature in a Bi-P-O Catalyst Bed: Global Enhancement by Forced Flow Rate Cycling," *Chemical Engineering Science*, in reviewing (2008a)
- Horie, T. and T. Aida; "Oxidative Coupling of Propylene under the Condition of Forced Composition Cycling with a Microreactor," *Kagaku-Kogaku Ronbunshu*, **34**, (2008b)
- Horie, T., T. Aida and H. Niiyama; "Design and Fabrication of a Microreactor for High Temperature Catalytic Oxidation using Forced Composition Cycling," *Kagaku-Kogaku Ronbunshu*, **30**, 142-147 (2004)
- Horn, F.J.M. and R.C. Lin; "Periodic Processes - a Variational Approach," *Industrial & Engineering Chemistry Process Development and Design*, **6**, 21-30 (1967)
- Ito, N.; "Membrane Reactors for Hydrogen Production and Recovery," (in Japanese), *Maku*, **30**, 38-61 (2005)

- Janicke, M.T., H. Kestenbaum, U. Hagedorf, F. Schüth, M. Fichtner, y and K. Schubert; “The Controlled Oxidation of Hydrogen from an Explosive Mixture of Gases Using a Microstructured Reactor/Heat Exchanger and Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst,” *Journal of Catalysis*, **191**, 282–293 (2000)
- Kawase, M., Y. Inoue, T. Araki and K. Hashimoto; “The Simulated Moving-Bed Reactor for Production of Bisphenol A,” *Catalysis Today*, **48**, 199-209 (1999)
- Lee, C.K. and J.E. Bailey; “Modification of consecutive-competitive reaction selectivity by periodic operation,” *Industrial & Engineering Chemistry Process Development and Design*, **19**, 160–166 (1980)
- Levenspiel, O.; *Chemical Reaction Engineering* 3<sup>rd</sup> ed., John Wiley & Sons, New York, USA (1972)
- Matros, Yu. Sh.; “Catalytic Processes under Unsteady-State Conditions,” *Studies of surface Science and catalysis*, **43**, Amsterdam: Elsevier (1989)
- Matros, Yu. Sh. and G.A. Bunimovich, “Reverse Flow Operation in Fixed Bed Catalytic Reactors. *Catalysis review : science and engineering*, **38**, 1-68 (1996)
- Moulijn J.A.; “Preface (Special Issue ISMR-1),” *Chemical Engineering Science*, **54**, 1297 (1999)
- Ohmori T.; “Improvement in Efficiency of Chemical Process for Producing Light Olefins under Periodic Temperature Modulation,” *Kagaku-Kogaku* **70**, 295-298 (2006)
- Pugsley, T.S., G.S. Patience, F. Berruti and J. Chaouki; “Modeling the Catalytic Oxidation of n-Butane to Maleic Anhydride in a Circulating Fluidized Bed Reactor,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 2652-2660 (1992)
- Rouge, A., B. Spoetzl, K. Gebauer, R. Schenk and A. Renken; “Microchannel Reactors for Fast Periodic Operation: the Catalytic Dehydration of Isopropanol,” *Chemical Engineering Science*, **56**, 1419-1427 (2001)
- Luther, M., J. J. Brandner, L. Kiwi-Minsker, A. Renken and K. Schubert; “Forced periodic temperature cycling of chemical reactions in microstructure devices,” *Chemical Engineering Journal*, **135**, S191-S198 (2008)

- Sakamoto, T., M. Egashira and T. Seiyama; "New Catalytic Aromatization of Lower Olefins over Bismuth Phosphate Catalyst," *Journal of Catalysis.*, **16**, 407-409 (1970).
- Sasaki, M. and T. Wakabayashi; "Reactive Distillation and Its Industrial Applications," *Kagaku-Kogaku*, **70**, 282-285 (2006)
- Seiyama, T., T. Uda, I. Mochida and M. Egashira; "Oxidative Dehydroaromatization III. The Mechanism of Oxidative Dehydrodimerization Process of C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> olefins over Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> Catalyst," *Journal of Catalysis.*, **34**, 29-34 (1974)
- Silveston, P. and R.R. Hudgins; "Periodic Temperature Forcing of Catalytic Reactions," *Chemical Engineering Science*, **59**, 4043-4053 (2004)
- Silveston, P., R.R. Hudgins and A. Renken; "Periodic Operation of Catalytic Reactors - Introduction and Overview," *Catalysis Today*, **25**, 91-112 (1995)
- Silveston, P.L.; *Composition Modulation of Catalytic Reactors*, Gordon and Breach Scientific Publishers, Lausanne, Switzerland (1998)
- Sinev, M.Y., O.V. Udalova, Y.P. Tulenina, L.Y. Margolis, V.P. Vislovskii, R.X. Valenzuela and V. C. Corberán; "Propane Partial Oxidation to Acrolein Over Combined Catalysts," *Catalysis Letters.*, **69**, 203-206 (2000)
- Spinicci, R. and A. Tofanari; "Behaviour of Zinc Oxide Towards Propylene Oxidative Dehydroaromatization," *Applied Catalysis*, **1**, 387-394 (1981)
- Sundmacher K., A. Kienle and A.S. Morgenstern, eds.; *Integrated Chemical Processes*, Wiley-VCH, Germany (2005)
- Swift, H. E., J.E. Bozik and J.A. Ondrey; "Dehydrodimerization of Propylene using Bismuth Oxide as the Oxidant," *Journal of Catalysis*, **21**, 212-224 (1971)
- Vaporciyan, G.G. and R.C. Kadlec; "Periodic Separating Reactors : Experiments and Theory," *A.I.Ch.E.*, **35**, 831-844 (1989)

Venkataraman, K., J. M. Redenius and L. D. Schmidt; "Millisecond Catalytic Wall Reactors: Dehydrogenation of Ethane," *Chemical Engineering Science*, **57**, 2335-2343 (2002)

Yamamoto, S., T. Hanaoka, S. Hamakawa, K. Sato and F. Mizukami; "Application of a Microchannel to Catalytic Dehydrogenation of Cyclohexane on Pd Membrane," *Catalysis Today*, **118**, 2-6 (2006)

Yube, K., M. Furuta and K. Mae; "Selective Oxidation of Phenol with Hydrogen Peroxide using Two Types of Catalytic Microreactor," *Catalyst Today*, **125**, 56-63 (2007)

Zech, T. and D. Hönigke; *Endoel Erdgas Kohle*, **114**, 578 (1998)

## 謝 辞

本論文は、多くの方々のご支援、ご協力によって完成したものでございます。ここにお世話になった方々への謝辞を述べさせていただきます。

本論文の研究を遂行するに当たり、東京工業大学相田隆司准教授より、研究の進め方および内容について議論をして頂き、数々のご助言を賜りました。また、研究成果のまとめ方や発表の方法についても懇切なるご指導を頂きました。さらに、多くの学会で研究成果を発表する機会を与えて下されたこと、早くから論文投稿の勧めを賜りましたことなど、様々な場面で貴重な経験を積ませて頂きました。とくに、師が運営委員を務められた国際会議に参加させて頂いた際に受けた感銘が今に繋がっていると思われ、ここに深甚な万謝の意をささげる次第であります。

東京工業大学化学工学専攻黒田千秋教授には、多忙を極めておられる中、博士論文作成の方法、研究成果のまとめ方、発表の手順について頻繁に議論をして頂き、ご懇篤なるご指導ならびにご鞭撻を賜りました。また、マイクロリアクター研究において、研究開始当初から有用なご助言を頂きました。研究内容に限らず、進路、生活等に至るまで親身に相談にのってくださる姿に研究者として、また、教育者としてのこころを学ぶことができました。ここに深く低頭して感謝申し上げます。

研究生活の様々な場面で指導を仰がせて頂いた東京大学化学工学専攻の先生方、とりわけ、博士論文公聴会における審査教員を快くお引き受け下さり、最終試験において、多くのご指導及びご助言を賜りました津田健教授、太田口和久教授、吉川史郎准教授、関口秀俊准教授に、心より厚く御礼申し上げます。また、学部、修士課程の際、東京工業大学学術国際情報センター教授であられた新山浩雄教授のご芳情に感謝の念をささげます。

小川研究室助教大川原真一先生には、マイクロリアクター研究開始当初の反応器試作品製作から進路についてまで、親身にご指導を賜りました。黒田研究室助教松本秀行先生には、博士論文研究結果についてご助言を頂き、且、博士論文執筆にあたっての、いつでも相談にのると仰って下さったお言葉が望外の支えとなりました。お二人に、心より「ありがとうございました」と申し上げたいと思います。

学外では、マイクロリアクター研究についてご指導を拝しました福岡女子大学草壁克己教授、化学工学誌編集委員として在籍させていただいていた折、アドバイスを賜りました東京大学山口由岐夫教授、その他研究生活においてご協力を下された皆様に厚く御礼申し上げます。

研究に関する議論や学会の活動等で、充実した研究室生活を共に歩ませていただいた化学工学専攻の学生の皆様、とくに相田研究室の方々に謝意を表します。共同研究者の佐藤祐介氏と同じテーマに取り組んだことが意欲喚起につながりました。

最後に、様々な面で激励、支援してくれた家族に感謝の意を表させていただきます。

平成 20 年 2 月 28 日

堀江 孝史