

平成22年5月28日現在

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2007～2009

課題番号：19360360

研究課題名（和文） 温度周期操作による不均一触媒反応制御技術の創出

研究課題名（英文） Technology to Control Heterogeneous Catalytic Reactions by Forced Temperature Cycling

研究代表者

外輪 健一郎 (KEN-ICHIRO SOTOWA)

徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研究部・准教授

研究者番号：00336009

研究成果の概要（和文）：化学工業において連続的に運転される化学反応装置では温度や圧力などが一定に保持されている。これに対して、本研究では振動操作、特に温度を周期的に変化させる操作が反応率に及ぼす影響について調査した。このような操作に適した反応装置を開発して実験を進めた結果、温度周期操作によって反応率を向上できることを実証した。また、解析を進めた結果、反応系によっては反応率を極めて大きく向上できる場合の有ることを示した。

研究成果の概要（英文）：Chemical reactors are usually operated at a steady state. In this work, the effect of unsteady state operations on the conversion of catalytic reactions was studied. A chemical reactor particularly suited for temperature cycling operation was developed, and in an experimental study conducted using the reactor, it was demonstrated that a higher conversion can be achieved by employing a temperature cycling operation. Also, a result from a theoretical study showed that there are cases where further acceleration of chemical reaction can be expected.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	10,900,000	3,270,000	14,170,000
2008年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2009年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
総計	13,900,000	4,170,000	18,070,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学、反応工学・プロセスシステム

キーワード：反応率・吸着・触媒・選択率・非定常

1. 研究開始当初の背景

連続運転される化学装置は一般に温度や流量などの操作変数を一定に保って運転される。これは装置が安定的に運転できるだけでなく、解析が容易である、異常を検知しやすいなどの利点があるためである。しかし、

化学産業は資源やエネルギー利用の制約や国際的な価格競争の中で、継続的な技術革新が常に求められており、非定常状態を利用した運転方法についての検討も興味深いテーマの1つと言える。実際のところ、1960年代頃から非定常操作を行うことによって反

応の収率や反応率を一層向上できる可能性が指摘されてきた。しかしそのような効果を実験的に示した検討はほとんど見られない。特に温度周期操作、すなわち温度を周期的に変化させる操作法の検討はほとんど行われていない。この理由は従来型の装置では、装置の熱容量が大きいため、温度を変化させるために大量のエネルギーを必要とするほか、非定常操作の効果が発現できるような短い周期での振動操作が不可能であったためである。

我々は微細な流路を活用した反応装置であるマイクロアクタの研究を行ってきたが、その中で、温度周期操作を容易に実現しうる反応装置の着想を得た。これは反応装置内部に電熱線を設置して加熱を行うもので、周期数秒での温度周期操作を、数十ワットの電気エネルギーで実現することができる。さらに、予備的にプロピレンの酸化反応をこの反応装置で実施して、温度周期操作による収率向上効果が見られることを確認している。

温度周期操作によって収率や反応率が向上する理由としてはいくつか考えられる。理論的検討では、主として反応速度の温度に対する非線形性が取り上げられているが、現実には、触媒表面における吸着平衡の温度依存性、および分子ごとの吸着・脱着速度の差異も関与すると予想される。例えば、定期的に温度を下げて原料を触媒表面に多く吸着させ、さらに脱着が起きるよりも早く昇温させれば、効率的に多くの分子を反応させることができると予想される。また、生成物の脱着が遅い場合には、周期的に温度を上昇させることで脱着を促し、フリーな活性サイトを増やす効果も期待できる。

2. 研究の目的

本研究は、温度周期操作が不均一触媒反応に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。特に分子の吸脱着速度、表面反応速度が反応率に及ぼす影響に着目した検討を行った。

3. 研究の方法

(1) 実験方法

研究対象としては、一酸化炭素の酸化反応を取り上げた。本研究開始前はプロピレン酸化反応を取り上げた検討によって温度周期操作の影響の有無を検討してきた。しかしプロピレン酸化は中間体や生成物、素反応の数が多く、複雑であるので解析には適さない。このため、本研究では最も単純な不均一触媒反応である白金触媒による一酸化炭素の酸化反応を取り上げた。

本研究で用いた反応装置の概要を図1に示す。触媒は多孔質アルミナチューブの上にゾルゲル法で形成した。触媒はγ-アルミナ

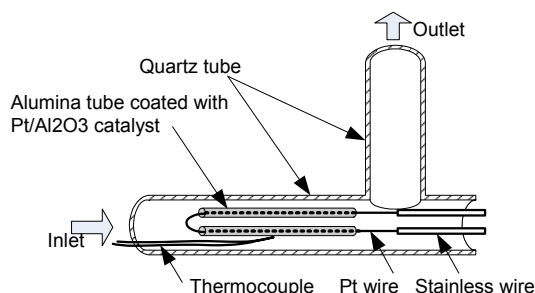


図1：本研究で開発した温度周期操作に適した反応装置

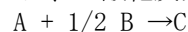
担時白金触媒である。このアルミナチューブに、図1のようにヒーターとなる白金線を通し、ステンレス線に溶接して固定した。白金線の直径は約0.1mmである。そしてこれを無機接着剤でステンレスチューブに固定し、さらに、T字型石英ガラス管に取り付けて反応装置とした。

反応に用いたガスは1-10%の一酸化炭素と酸素を含むヘリウムガスである。反応場の温度を振動させるためにヒーターを周期的にオン・オフした。このときのヒーターの操作変数としては発熱量、周期、それにサイクルスプリットの3つがある。本検討では、電源として15Vの直流電源を接続し、出力を0-100%の範囲で変化させて発熱量を制御した。周期は1-10秒の範囲とした。サイクルスプリットは、一周期中のうちヒーターがオンになっている状態の時間であり、0.1-1.0の間で変化させた。

このほか、類似の装置を用いて、一酸化炭素の吸着がパラジウム触媒に及ぼす効果や、プロパンの酸化的脱水素反応についての検討も行った。

(2) シミュレーションによる解析

温度周期操作のシミュレーションを行うに当たっては、吸脱着速度、および触媒表面上での表面反応速度の値、およびそれら全ての温度依存性のデータが必要である。本研究では当初これらについてのデータを文献から収集するほか、直接計測を試みたが信頼性のある値を得ることは極めて困難であった。そこで、本研究では、一酸化炭素と同様に



で表される一般の反応を取り上げることとした。この種の反応の数は極めて多く、その素過程の速度や温度依存性はまちまちで、温度周期操作による反応率向上の効果も異なると考えられる。本研究では、各化学種の吸脱着速度、および表面反応速度を表す速度定数の頻度因子と活性化エネルギーを変化させ、最も温度周期操作の効果が大きくなる条件を探索することとした。無次元頻度因子の

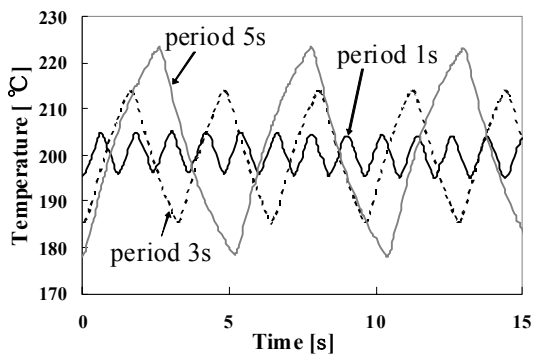


図 2 : 熱電対で計測された温度変化

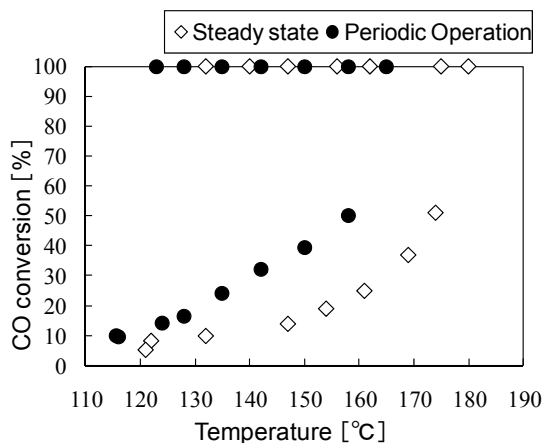


図 3 : 温度と反応率の関係

変化幅は 0.01-100 とし、活性化エネルギーの変化幅は 0-300kJ/mol とした。この探索にはシミュレーテッドアニーリング法を採用した。

4. 研究成果

(1) 実験結果

今回使用した反応装置(図 1)では触媒層の近傍に熱電対が設置されている。図 2 にその熱電対で計測された温度変化の様子を示す。これはヒーター出力を 18%、サイクルスプリットを 0.5 として周期を変化させた場合であるが、平均温度が変わることなく、振幅が変化していることが分かる。また、1 秒という短い周期であっても、約 10°C の幅をもって温度を変化できる。また触媒層通過直後の部分に熱電対を挿入して温度を計測したところ、反応部の温度にかかわらず常温に近い温度となっていることが明らかとなった。これは使用した反応装置が小さいことから周囲への放熱によってガスを急速に冷却できることを示している。

図 3 に反応実験を行った結果の一例を示す。これは総流量 20mL/min で、一酸化炭素と酸素のフィード濃度はそれぞれお 6、10% である。周期操作の効果を明らかにするため、

定常状態における温度と反応率の関係を調べた。150°C~180°C 程度の温度範囲で反応率が急激に上昇し、100% に達する挙動が見られた。一方で、本条件では、ヒステリシスを示すことも明らかとなった。すなわち、100% に達するまで温度を上昇させたのちにヒーターの出力を低下させながら反応率を計測すると、130°C 付近の温度に達しても 100% に近い反応率が保持された。このことから、非定常状態における反応速度を評価するには、ヒステリシスをも考慮に入れた比較が必要であることが明らかとなった。

図 3 には温度周期操作における中心温度と平均反応率の関係も示している。中心温度が次第に上昇すると反応率が上昇したが、定常状態よりも高い反応率を示している。また、反応率が 100% に達した後に温度を低下させていくと、定常状態では反応率が大きく低下する 120°C においても、100% の反応率が維持されることが確認された。

温度周期操作のパラメータも反応率の変化に大きく影響している。周期については長くなるほど反応率が上昇した。これは、図 2 に示すように温度変化の振幅が大きくなることの効果と原料の吸脱着のための時間が長くなることの 2 つの要因が考えられる。サイクルスプリットについては、大きくなるほど加熱時間が長くなるので、より高い反応率を示すようになる。しかし、サイクルスプリットが 1 に近づくると定常操作に近くなり、反応率の差が見られなくなる。

原料濃度は白金上での一酸化炭素の酸化反応に大きな影響を及ぼす因子として知られている。これは一酸化炭素が金属上に吸着して、酸素との接触を阻害するためである。以上は定常操作について知られていた知見であるが、本研究では同様の傾向が温度周期操作でも確認された。また、一酸化炭素濃度が上昇すると温度周期操作の効果も減少した。

温度周期操作技術を、プロパンの酸化的脱水素反応に適用する検討も行った。触媒としてはカルシウムヒドロキシアパタイトを用いた。その結果、温度周期操作で反応率が 3.2% となると、プロピレンが 73% の選択率で得られた。通常の固定床反応装置で、同等の反応率を達成した場合には、一酸化炭素と二酸化炭素のみが検出された。これにより、温度周期操作によって選択率を向上できることが実証された。

(2) 解析結果

数値計算によって、温度周期操作が有利となる条件を探索した。ここでは、温度周期操作における周期は 10 秒とした。温度周期操作における中心温度は 400K、振幅は 10K とした。そして、410K での定常操作における反応

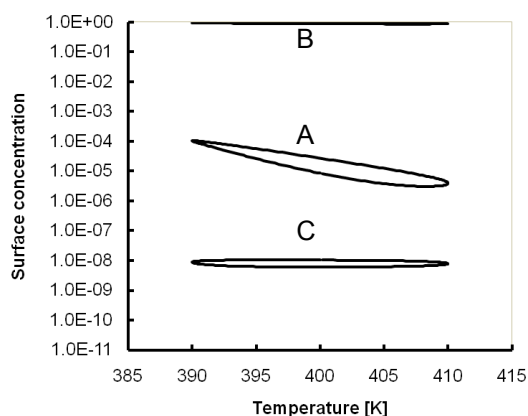


図4：触媒表面の無次元吸着濃度の変化

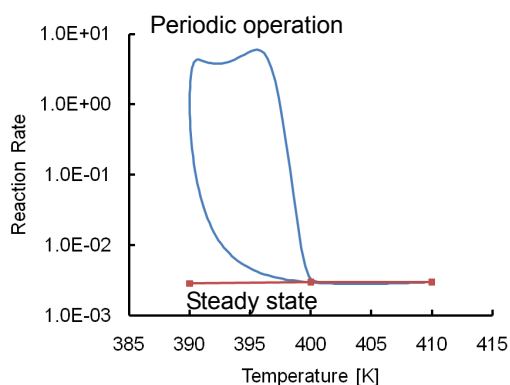


図5：無次元反応速度の変化

率に対する、振動操作における平均反応率の比を評価関数として、アレニウスパラメータの最適化を行った。その結果、温度周期操作を採用することで反応率が最大で280倍も増大できる可能性のあることが示された。このようなパラメータを有する反応系が実在すれば、温度周期操作によって反応装置の一層の小型化が実現できる。

この計算において、反応率向上効果が大きくなる場合のパラメータの値を調査した。頻度因子に着目すると、原料AおよびBの吸着速度の頻度因子が大きく、脱着に関する値が小さいという特徴が見られた。また、表面反応速度の頻度因子も大きな値を取った。

一方の活性化エネルギーに着目すると、表面反応の温度依存性が小さい方が有利であることが示唆された。また、原料Aは吸脱着速度双方、また原料Bについては脱着速度のみに関する活性化エネルギーが大きくなる傾向が見られた。これは吸着量の温度変化は、原料Aが小さく、原料Bが大ききことを意味している。また、原料Aの吸着平衡に達する時定数が温度によって大きく変化することを示している。

反応率増大の割合が最大となる条件における触媒表面上の無次元吸着濃度の変化を図4に示す。原料Bが表面をほぼ覆っており、

原料Aの吸着量は小さい。また、低温時において原料Aの吸着量が増大するという特徴がみられた。

この条件における無次元反応速度の変化を図5に示す。定常状態では温度変化に伴う反応速度の変化は小さいが、周期操作条件では、温度が低下した際に大きく増大することが示された。これは温度が低下した際に原料Aの吸着濃度が大きく上昇することが原因である。

(3) まとめと展望

本研究では、不均一触媒反応に対して温度周期操作を適用した場合の効果を実験とシミュレーションの両面から検討した。一酸化炭素の酸化反応およびプロパンの酸化的脱水素反応を取り上げた実験的検討によって、温度周期操作が、反応率や選択率の向上に有効である場合のあることが実証された。また、シミュレーションによって、温度周期操作によって反応が加速するメカニズムについての知見が得られた。

温度周期操作は実施が難しく、これまでに研究報告はあまり行われていない。本研究で温度周期操作が定常操作とは全く異なる反応率、収率を示すことが明らかにされたことの意義は大きく、今後の触媒の新たな活用技術となる可能性がある。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計7件)

- ① [S. Sugiyama](#), N. Sugimoto, A. Ozaki, Y. Furukawa, K. Nakagawa, [K.-I. Sotowa](#), Application of a Microreactor in the Oxidative Dehydrogenation of Propane to Propylene on Calcium Hydroxyapatite and Magnesium ortho-Vanadate Doped and Undoped with Palladium, Journal of Chemical Engineering of Japan, 査読有, in press.
- ② [M. Katoh](#), K. Nishihara, K. Kinouchi, K. Chohama, T. Horikawa, T. Tomida, [K.-I. Sotowa](#), The Effect of Carbon Monoxide on the Hydrogen Permeability of a Palladium Membrane, International Journal of Modern Physics B, 査読有, in press.
- ③ [S. Sugiyama](#), T. Osaka, Y. Hirata, Y. Kondo, K. Nakagawa, [K.-I. Sotowa](#), Redox Nature of Fe-incorporated Magnesium ortho-Vanadate as a Catalyst for the Oxidative Dehydrogenation of Propane, Journal of Chemical Engineering of Japan, 査読有, Vol.40, No.12, 2007, pp. 1064-1071.

[学会発表] (計39件)

- ① [S. Sugiyama](#), N. Sugimoto, A. Ozaki, Y. Furukawa, K. Nakagawa, [K.-I. Sotowa](#),

Highly Selective Production of Propylene from the Oxidative Dehydrogenation of Propane on Dydroxyapatite using Microreactor, 11th International Conference on Microreaction Technology, Mar. 2010, Kyoto, Japan.

- ② D. Okuyama, K.-I. Sotowa, K. Nakagawa, S. Sugiyama, Reaction Kinetics and Conversion of CO Oxidation under Forced Temperature Cycling, 22nd Symposium on Chemical Engineering, Dec. 2009, Daejeon, Korea.
- ③ N. Sugimoto, K. Nakagawa, K.-I. Sotowa, S. Sugiyama, Oxidative Dehydrogenation of Propane in Microreactor under Steady State and Unsteady State Operations, 22nd Symposium on Chemical Engineering, Dec. 2009, Daejeon, Korea.
- ④ K.-I. Sotowa, K. Nakagawa, S. Sugiyama, Reaction Mechanism and the Effect of Forced Temperature Cycling on the Reactor Performance, AIChE Annual Meeting 2009, Nov. 2009, Nashville, USA.
- ⑤ 外輪健一郎, 黒田勝也, 奥山大輔, 杉山茂, 中川敬三, 温度周期操作下における不均一触媒反応の平均反応速度と素反応の温度依存性の関係, 化学工学会第41回秋季大会, 2009年9月, 広島
- ⑥ K. Kuroda, K.-I. Sotowa, S. Sugiyama, K. Nakagawa, Effect of Feed Concentration on CO Oxidation under Forced Temperature Cycling, 21st Symposium on Chemical Engineering, Dec. 2008, Saga, Japan.
- ⑦ K.-I. Sotowa, K. Kuroda, K. Nakagawa, S. Sugiyama, Time-Average Reaction rate of CO Oxidation over Pt/Al₂O₃ Catalyst under Forced Temperature Cycling, International Workshop on Process Intensification, Oct. 2008, Tokyo, Japan.
- ⑧ 石花健太, 外輪健一郎, 黒田勝也, 中川敬三, 杉山茂, 温度周期操作デバイスの熱的挙動と一酸化炭素の酸化反応への適用, 化学工学会第73年会, 2008年3月, 浜松
- ⑨ K. Kuroda, K. Ishihana, K.-I. Sotowa, S. Sugiyama, K. Nakagawa, Oxidation of Carbon Monoxide under Forced Temperature Cycling, 20th Symposium on Chemical Engineering, Dec. 2007, Daejeon, Korea.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

外輪 健一郎 (KEN-ICHIRO SOTOWA)

徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス
研究部・准教授

研究者番号：00336009

(2) 研究分担者

杉山 茂 (SHIGERU SUGIYAMA)

徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス
研究部・教授

研究者番号：70175404

(3) 研究分担者

加藤 雅裕 (MASAHIRO KATOH)

徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス
研究部・准教授

研究者番号：80274257