

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 4月 2日現在

機関番号：16101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2009～2011

課題番号：21656210

研究課題名（和文） 固体触媒によるプロパン酸化脱水素反応の完全酸化抑制に対する装置工学的アプローチ

研究課題名（英文） Approach using reactor design to suppress a deep oxidation in the oxidative dehydrogenation of propane over solid catalysts

研究代表者

杉山 茂 (SUGIYAMA SHIGERU)

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

研究成果の概要（和文）：プロパンからプロピレンへの接触酸化脱水素反応において、プロピレンの完全酸化による CO や CO<sub>2</sub> の生成を抑えるため、マイクロリアクタを用いた。カルシウム水酸アパタイトを触媒とし、反応温度に対し非定常操作を用いると、3.2%のプロパン変化率の時、73%のプロピレン選択率が得られ、通常の常圧固定床流通式反応器におけるプロパン変化率 3.1%におけるプロピレン選択率 0%を著しく改善できた。

研究成果の概要（英文）：A microreactor was employed for the oxidative dehydrogenation of propane to propylene in order to suppress a deep oxidation of the resultant propylene to CO and CO<sub>2</sub>. The enhancement of the selectivity to propylene was the most advantageous effect from using the microreactor, and it occurred when calcium hydroxyapatite was used under an unsteady-state on reaction temperature. For example, the selectivity to propylene was 0 and 73.0% using a fixed-bed continuous-flow reactor and the microreactor, respectively, under almost identical propane conversion of 3.1 and 3.2%, respectively.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,700,000	0	1,700,000
2010年度	900,000	0	900,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
総計	3,200,000	180,000	3,380,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：触媒反応、マイクロリアクタ、プロパン、酸化脱水素、プロピレン、単元系酸化物触媒、イソブタン、イソブチレン

## 1. 研究開始当初の背景

触媒開発において、活性の高い触媒を開発できても、触媒反応装置上の問題から、その性能が発揮できない場合も多い。我々の研究室では、プロパンからプロピレンを得るための酸化脱水素触媒の開発を、常圧固定床流通式反応器を用いて行ってきた。しかし、反応器の構造上プロピレンの深度酸化が進行し、最終的には完全酸化物である CO<sub>2</sub> が生成してしまう。Fig. 1 に常圧固定床流通式反応器の

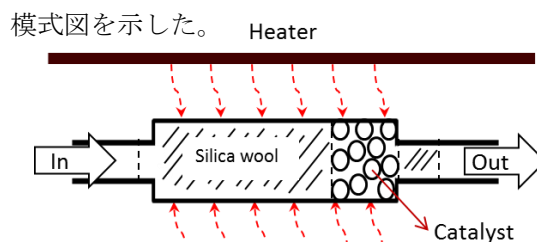


Fig. 1 Schematic illustration of fixed-bed continuous flow reactor.

Fig. 1から明らかのように通常の反応器では触媒上でプロピレンが生成しても、酸素存在下、外部加熱という条件のため、たたちにCO<sub>2</sub>へ完全酸化されてしまい、新たな装置工学的技術の開発が必要と感じていた。

## 2. 研究の目的

本研究では、深度酸化を抑制するために、マイクロリアクタを用いたプロパンの酸化脱水素反応を検討した。マイクロリアクタでは反応温度の秒サイクルでのON-OFF制御が可能であり、ONの時の高温時にはプロパンの酸化脱水素反応の進行と生成物であるプロピレンの触媒からの脱離を促進、OFFの時の低温時には反応物プロパンと酸素の触媒表面上への吸着の促進を行うことができる。そこでヒーターの加熱(ON)、冷却(OFF)を繰り返す非定常操作を組み合わせ、触媒活性への影響も検討した。

## 3. 研究の方法

常圧固定床流通式反応器(A)、定常操作を用いたマイクロリアクタ(B)、非定常操作を用いたマイクロリアクタ(C)の性能調査を行う触媒として、カルシウム水酸アパタイト(CaHAp)、マグネシウムオルトバナデート(MgVO)およびMgVOにPdを導入した触媒(Pd-MgVO)を用いた。この3種類の触媒でマイクロリアクタの特性がつかめたため、ストロンチウム水酸アパタイト(SrHAp)、マグネシウムモリブデート(MgMoO)、酸化セリウム(CeO<sub>2</sub>)、酸化サマリウム(Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、マグネシア(MgO)を触媒とした場合は、定常操作を用いたマイクロリアクタ(B)にて活性の検討を行った。反応ガスは、He希釈したP(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) = 14.4 kPa, P(O<sub>2</sub>) = 4.1 kPaの混合ガスを、全流量F = 15 ml/minで供給した。

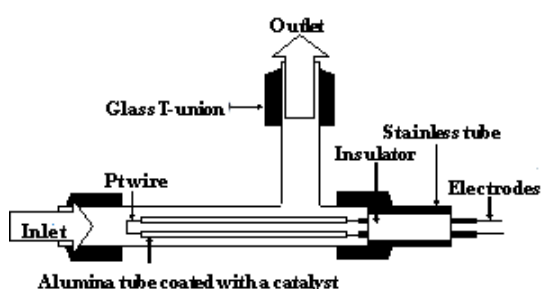


Fig. 2 Microreactor used in this study.

また、Fig. 2で示したマイクロリアクタの電源には、15V、256 μsの電気パルスを流し、ヒーター出力を27.3%、39.1%、46.9%、58.6%と変化させた。前処理はヒーター出力39.1%に設定しO<sub>2</sub>を25 ml/minの流量で流して、1h行った。非定常操作では、周期を1s、2 sec、3 sec、5 sec、6 sec、10 secとし、1周期中の加熱時間の割合であるサイクルスプリットを0.5とした。サンプリングは反

応15分後に行った。また、この条件下では、均一気相反応の寄与は無いため、触媒自体の活性が現れる。なお、マイクロリアクタには約0.4 mgの触媒を塗布している。

## 4. 研究成果

Table 1に、Pd-MgVO以外の触媒において、同程度のC<sub>3</sub>H<sub>8</sub> Conv.における(A)常圧固定床流通式反応器、(B)定常操作を用いたマイクロリアクタ、(C)非定常操作を用いたマイクロリアクタでの結果を示した。プロパンのようなアルカンの酸化脱水素反応の場合、変化率を下げると、酸化脱水素生成物の選択率が上がる傾向にあるため、変化率を揃えることによって、その効果を見逃すようにした。Pd-MgVOでは、(C)の条件で高い反応率が達成できなかったため、最も高い変化率の結果を参考値として示した。

Table 1 Catalytic activities on various catalysts.

Catalyst	Conv. [%]		Selectivity [%]		
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
Pd-MgVO (A)	6.4	100	0	16.6	83.4
Pd-MgVO (B)	6.0	100	0	3.5	96.5
Pd-MgVO (C)	1.2	27	35.2	0	64.8
CaHAp (A)	3.1	45	0	44.3	55.7
CaHAp (B)	4.7	30	48.1	0	51.9
CaHAp (C)	3.2	16	73.0	0	27.0
MgVO (A)	1.1	17	0	41.6	58.4
MgVO (B)	1.7	23	30.9	0	69.1
MgVO (C)	1.0	19	41.8	0	58.2

非定常操作では、冷却状態では触媒への反応物の吸着を促進し、加熱状態では吸着分子の反応と脱離を促進させる意図がある。格子酸素の移動が速いPd-MgVOではマイクロリアクタ中で非定常操作を行なうと(C)、格子酸素を活性化する熱エネルギーが十分に供給されず、(A)および(B)より活性が著しく低い。他の2種類の触媒において常圧固定床流通式反応器をマイクロリアクタにするとC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>への選択性が向上し、非定常操作を併用するとC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>への選択性はさらに向上した。したがってマイクロリアクタと非定常操作の組み合わせがC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>の深度酸化抑制に効果的である。また本研究においては格子酸素の寄与が大きな複合酸化物系では、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>の選択性が低いものに対して、格子酸素の寄与が小さなCaHApの方が高選択的にC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>を生成した。したがって、本反応では、格子酸素の寄与が小さい触

媒が有利である。CaHAp(C)の結果は通常の最適化した常圧固定床流通式反応器を用いて得られた活性と比較しても格段にプロピレンの選択率が高い。通常の反応器では 0.5 g の触媒を用いるが、マイクロリアクタでは 0.4 mg の触媒量である。したがって 1/1000 の触媒量で従来の触媒活性を大きく超えたことになる。また、反応器に与える電気エネルギーもマイクロリアクタの場合(10 W)は、常圧固定床流通式反応器(800 W)よりも格段に低い。本研究の結果は、触媒とマイクロリアクタを組み合わせることで、省資源・省エネルギー型の装置構成が組める可能性があることを示している。

上記の結果から、通常の反応器を用いた場合のプロパン酸化脱水素触媒として知られており、格子酸素の移動度が低い MgMoO を触媒として(B)の条件で反応させたが、プロピレンは全く得られなかった。一方、CaHAp の  $\text{Ca}^{2+}$  を  $\text{Sr}^{2+}$  に置換した形の SrHAp を触媒とした場合、ヒーター出力 27.2%において、プロパン変化率 1.3%、プロピレン選択率 21.8%、またヒーター出力 58.6%において、プロパン変化率 1.9%、プロピレン選択率 30.4%が得られた。CaHAp も SrHAp も活性点は OH 基の水素が脱離して形成される酸素化学種であり、通常の酸化物とは異なる。アパタイトに見られたマイクロリアクタに対する適合性もこのような活性種の性質によると思われる。

本触媒反応系には、通常酸化物触媒が用いられる。上記のように触媒の酸素移動度がキーとなる可能性があるため、格子酸素の移動度が高い  $\text{CeO}_2$  と  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 、さらに格子酸素の移動がない MgO を用いて検討した。MgO では、プロピレンは全く得られず、 $\text{CO}_2$  のみが生成した。一方、 $\text{CeO}_2$  と  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  では、酸化脱水素反応は進行せず、C2 化合物やメタンが得られた。

$\text{CeO}_2$  と  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  は代表的なメタンなどの酸化脱水素触媒であるが、本研究では全く酸化脱水素生成物は得られなかった。これは、プロパンの反応性が高く、酸化脱水素により C-H 結合が切れるより、C-C 結合が切れることが優先したのではないかと考えた。そのため、マイクロリアクタを用いて、プロパンよりも反応性の低いイソブタンを反応基質として  $\text{CeO}_2$  と  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  を触媒とした酸化脱水素反応を検討した。

Fig. 3 に  $\text{CeO}_2$  触媒を用いた、各ヒーター出力に対するイソブタンの酸化脱水素反応に対する、イソブタン変化率(◆)、イソブチレン選択率(■)、 $\text{CO}_2$  選択率(▲)を触媒を用いない均一気相反応の場合のイソブタン変化率(◇)の場合とともに示した。ヒーター出力 39.1%以上において、均一気相反応を超える明確なイソブタン変化率が観測され、均一気相反応では得られなかった酸化脱水素生成物であるイソブチレンの生成が見られた。

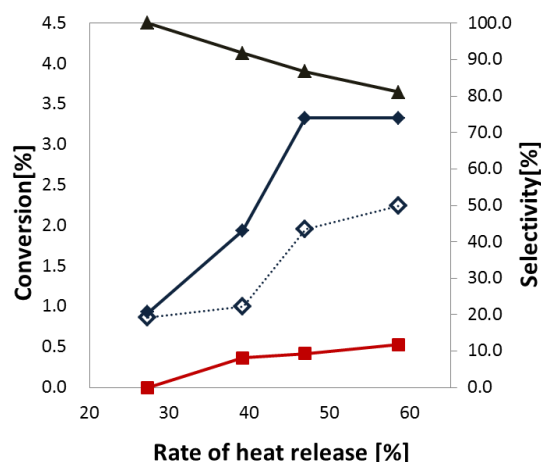


Fig. 3 Catalytic activities on  $\text{CeO}_2$ .

$\text{Sm}_2\text{O}_3$  の場合 (Fig. 4)、ヒーター出力 27.3 ~ 46.9%までは完全酸化生成物  $\text{CO}_2$  のみ得られたが、ヒーター出力が 58.6%になると、イソブチレンの生成が観測された。この際、赤点線矢印で示したように、均一気相反応の結果より活性は著しく高くなっている。プロパンの酸化脱水素反応では酸化脱水素生成物であるプロピレンが得られないのに対し、イソブテンの酸化脱水素反応では酸化脱水素生成物であるイソブチレンが得られたため、やはりマイクロリアクタを用いる場合、反応基質の反応性の差異によって、酸化脱水素生成物の生成が影響されることが確認された。

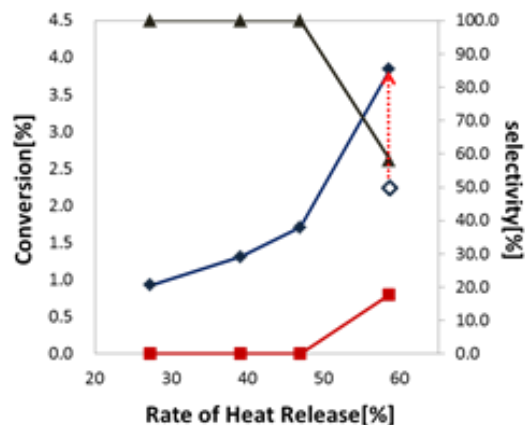


Fig. 4 Catalytic activities on  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ .

以上より、アルカンの接触酸化脱水素をマイクロリアクタで行うと、①触媒活性種である酸素化学種、②触媒の格子酸素の移動度、および③反応基質の安定性の差異の組合せより、完全酸化を抑え、目的生成物の選択率を上げることが可能であることを明らかにした。特に、カルシウム水酸アパタイトを触媒に用いた場合、1/1,000 の触媒量でこれまでにない選択率でプロパンの接触酸化脱水素反応を進めることを見出すことができた。

これらの成果をまとめた論文を公益社団法人化学工学会が出版している欧文学術雑誌

に発表した、“Outstanding Paper Award of 2010, Journal of Chemical Engineering of Japan”を受賞することができ、触媒反応工学の分野で画期的な成果であることが学会から認められた。また、2010年3月京都で開催された11th International Conference on Microreaction Technologyではヨーロッパの研究グループから、本研究のようなマイクロリアクタを用いた接触気相反応は珍しいと注目を浴びる等、挑戦的萌芽研究としての目的を達成できたと考えている。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

①杉山 茂、アパタイトの特異触媒活性と接触型マイクロリアクタを用いた省資源化の試み、セラミックス、Vol.46、No.9、査読無、2011、735-738、

[http://www.ceramic.or.jp/ihensyub/bulletin\\_j/contents\\_j/2011\\_j/2011\\_09.html](http://www.ceramic.or.jp/ihensyub/bulletin_j/contents_j/2011_j/2011_09.html)

②杉山 茂、希少資源リンの高度化利用に向けた新規リン戦略、Phosphorus Letter、No.68、査読無、2010、19-26、

[http://www.jaic.jp/?page\\_id=164](http://www.jaic.jp/?page_id=164)

③S. Sugiyama, N. Sugimoto, A. Ozaki, Y. Furukawa, K. Nakagawa and 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、Vol.43, No.7, 2010, 575-580、

[https://www.jstage.jst.go.jp/article/jcej/43/7/43\\_43.575/\\_pdf](https://www.jstage.jst.go.jp/article/jcej/43/7/43_43.575/_pdf)

[学会発表] (計8件)

①杉山 茂・古川幸美・米田沙織・杉本直登・中川敬三・外輪健一郎、プロパンの接触酸化脱水素用マイクロリアクタに対する最適触媒の探索、第108回触媒討論会(触媒討論会A)、2011.9.22、北見工業大学(北見市)

②杉山 茂・杉本直登・尾崎あずさ・古川幸美・中川敬三・外輪健一郎、固体触媒によるプロパン酸化脱水素反応の完全酸化抑制に対するマイクロリアクタの応用、化学工学会第43回秋季大会、2011.9.15、名古屋工業大学(名古屋市)

③S. Sugiyama, N. Sugimoto, A. Ozaki, Y. Furukawa, K. Nakagawa, K.-I. Sotowa, Application of Magnesium Vanadates and Calcium Hydroxyapatite as a Catalyst for the Oxidative Dehydrogenation of Propane Using Microreactor, 6th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and

Technology & 5th Asia Pacific Congress on Catalysis, 2010.7.20, Sapporo Convention Center (Japan)

④杉山 茂・杉本直登・尾崎あづさ・古川幸美・中川敬三・外輪健一郎、マイクロリアクタによるプロパン酸化脱水素反応への酸化物およびリン酸塩触媒の適応性、第105回触媒討論会(触媒討論会A)、2010.3.24、京都テルサ(京都市)

⑤S. Sugiyama, N. Sugimoto, A. Ozaki, Y. Furukawa, K. Nakagawa, K.-I. Sotowa, Highly Selective Production of Propylene from the Oxidative Dehydrogenation of Propane on Hydroxyapatite Using Microreactor, 11th International Conference on Microreaction Technology, 2010.3.8, Kyoto Research Park, Kyoto (Japan)

⑥N. 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, 2009.12.5, International Convention Center (Daejeon, Korea)

⑦杉山 茂・杉本直登・古川幸美・中川敬三・外輪健一郎、定常操作下におけるマイクロリアクタによるプロパンの酸化脱水素反応、第2回化学工学3支部合同北九州大会、2009.10.31、西日本総合展示場(北九州市)

⑧杉本直登・尾崎あづさ・中川敬三・外輪健一郎・杉山 茂、マイクロリアクタによるプロパン酸化脱水素反応、化学工学会第41回秋季大会、2009.9.16、広島大学(広島市)

[図書] (計1件)

①杉山 茂(共著)、(株)エヌ・ティー・エス、触媒調製ハンドブック 第2編金属酸化物触媒 第3章複合酸化物 第5節ヒドロキシアパタイト、2011、180-181

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

杉山 茂 (SUGIYAMA SHIGERU)

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

##### (2) 研究分担者

外輪 健一郎 (SOTOWA KEN-ICHIRO)

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

##### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：