

D215**非定常操作下におけるマイクロリアクタによるプロパン酸化脱水素反応**

(徳島大院 STS 研) ○(正)杉山 茂*・(徳島大院先端教育部) 杉本 直登
(徳島大工) 古川 幸美・(徳島大院 STS 研) (正)中川 敬三・(正)外輪 健一郎

1. 緒言

石油化学工業においてナフサ分解で得られるプロピレンは石油化学製品の基礎原料となるため重要である。我々の研究室では、このプロピレンを効率良く得るために固定床流通式反応器を用いた様々な触媒によるプロパン酸化脱水素反応の研究を行ってきた。しかし、反応器の構造上プロピレンの深度酸化が進行してしまい、完全酸化物である CO_2 が生成してしまうため新たな技術が必要となってきた。そこで本研究では、深度酸化を抑制するために新たにマイクロリアクタ¹⁾を用いたプロパン酸化脱水素反応について検討を行った。触媒として、本反応において活性を確認しているカルシウム水酸アパタイト【CaHAp】²⁾を用いた。さらにヒーターの加熱(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。

2. 実験**2.1 CaHAp-sol の調製**

エタノールを用いたゾルゲル法により調製を行った。 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 及び $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を用いて $\text{Ca} = 278.1 \text{ mmol/l}$, $\text{P} = 166.6 \text{ mmol/l}$ とし、 Ca/P の仕込み比 1.67 になるように調製した。得られたゾルは、マイクロリアクタに用いるアルミナチューブにディップコーティングさせ 3h, 500°Cで焼成した。

2.2 反応基準条件

プロパン酸化脱水素反応基準条件として、 $P(\text{C}_3\text{H}_8) = 14.4 \text{ kPa}$, $P(\text{O}_2) = 4.1 \text{ kPa}$ で He 希釀し、全流量 $F = 15 \text{ ml/min}$ とした。ま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 %にし $\text{O}_2 25 \text{ ml/min}$ で 1h 行った。非定常操作では、周期を 1s, 2s, 3s, 5s, 6s, 10s 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が無い事を予め確認している。

3. 結果と考察**3.1 定常操作における活性試験**

CaHAp を用いて定常操作における活性試験を行った。Fig. 1 には CaHAp での活性試験の結果を示した。ヒーター出力 39.1 %において、 $\text{C}_3\text{H}_8 \text{ Conv. } 4.7 \%$ 及び $\text{C}_3\text{H}_6 \text{ Select. } 48.1 \%$ となり $\text{C}_3\text{H}_6 \text{ Yield } 2.3 \%$ と最大となった。この均一気相反応の寄与が無いヒーター出力 39.1 %において、更なる触媒活性の向上を期待してヒーターの加熱(on)、冷却(off)を繰り返す非定常操作において検討を行った。

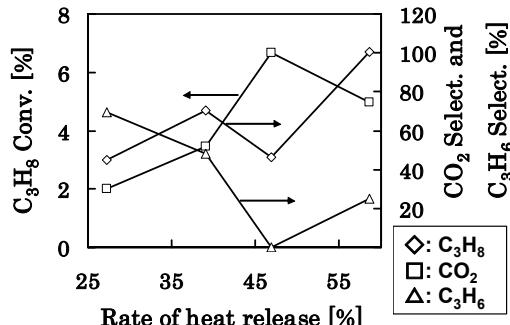


Fig. 1 Catalytic activities on CaHAp using steady state operation at 0.25 h on-stream

3.2 非定常操作における活性試験

定常操作と同様 CaHAp を用いて非定常操作における活性への影響を検討した。Fig. 2 には非定常操作による CaHAp の活性試験の結果を示した。

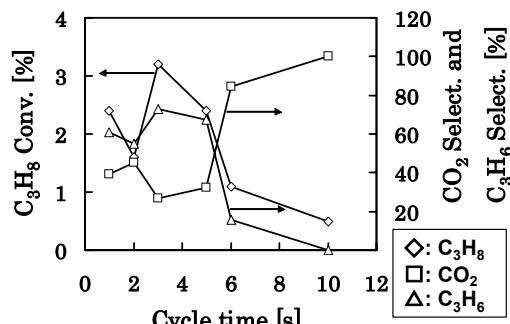


Fig. 2 Catalytic activities on CaHAp using unsteady state operation at 0.25 h on-stream

周期 3s までは、 $\text{C}_3\text{H}_8 \text{ Conv.}$ 及び $\text{C}_3\text{H}_6 \text{ Select.}$ は上昇しそれぞれ 3.2 %, 73.0 %で $\text{C}_3\text{H}_6 \text{ Yield } 2.3 \%$ と最大となった。しかしそれ以降、周期が長くなると固定床流通式反応器と同様、深度酸化が進行してしまい、周期 10s では完全酸化物である CO_2 Select. 100 %となった。よって本研究における非定常操作は周期 3s において触媒活性が最大なった事から、比較的短い周期で効果が見られ、比較的長い周期では非定常操作の利点を生かせず、不利な条件であると結論づけた。

なお、本研究は科学研究費基盤研究(A)20241020 および挑戦的萌芽研究 21656210 の助成を受けて行った。

4. 参考文献

- 1) K.-I. Sotowa, N. Shiraishi, Y. Iguchi, S. Sugiyama, Chem. Eng. Sci. 63 (2008) 2690.
- 2) S. Sugiyama, T. Osaka, Y. Hirata, K.-I. Sotowa, Appl. Catal. A: Gen. 312 (2006) 52.

*E-mail: sugiyama@chem.tokushima-u.ac.jp