

令和 5 年 5 月 2 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05208

研究課題名(和文) 固体触媒上に複数ある活性点の機能発現を制御する、マイクロ流動反応プロセスの構築

研究課題名(英文) Development of a microfluidic reaction process to control the functional expression of multiple active sites on heterogeneous catalysts

研究代表者

谷屋 啓太 (Taniya, Keita)

神戸大学・工学研究科・助教

研究者番号：30632822

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：固体触媒には複数種の活性点が共存しており、目的反応だけでなく副反応が同時に進行する。目的反応の活性は維持したまま、副反応のみを抑制する反応操作の確立を目指して、本研究では周期変動操作を伴うマイクロ流動層反応器について評価した。Bayer-Villiger(BV)酸化反応に用いるベータゼオライト触媒とアセトニトリル溶媒により、定常操作および周期変動操作でも触媒を流動化することに成功した。また、反応器の流動特性は連続槽型反応器に類似していた。周期変動操作をBV酸化に適應することで、目的生成物の選択率が向上した。周期変動操作により副反応を抑制する反応場の構築の可能性を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

同一触媒上に複数の活性点が存在する場合、目的反応だけでなく副反応も進行するケースが多い。従来の触媒研究では、副反応を抑制するために多元素を修飾することもあるが、目的反応の活性とトレードオフになる。本研究で得られた知見のさらなる深化は、活性の高い触媒を活用し、目的反応の活性を維持したまま副反応を抑制する反応操作技術の創出につながり、触媒プロセスの早期社会実装を可能にする。

研究成果の概要(英文)：Several types of active sites coexist on heterogeneous catalysts, causing not only the target reaction but also side reactions to proceed simultaneously. In order to achieve a reaction operation that suppresses only side reactions while maintaining the activity of the target reaction, a micro fluidized bed reactor with cyclic fluctuation operation was studied. Beta zeolite catalysts for the Bayer-Villiger (BV) oxidation reaction were successfully fluidized by acetonitrile solvent, both in steady and periodic operations. The flow characteristics of the reactor were similar to those of a continuous stirred tank reactor. The selectivity of the target product was improved by adapting the periodic operation to BV oxidation in the micro fluidized bed reactor. These results indicate the possibility of constructing a reaction field in which side reactions are suppressed by periodic operations.

研究分野：触媒反応工学

キーワード：マイクロ流動層 固体触媒 Baeyer-Villiger酸化 不均一触媒

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

固体触媒は反応原料や溶媒などから容易に分離・回収できるため工業的に広く使用されている。一方、固体触媒では触媒上で反応を進行させる活性点が一般的に複数形成されることが避けられず、目的反応だけでなく副反応も同時に進行するケースが多く見られる。

固体酸触媒上での過酸化水素(H₂O₂)を酸化剤としたシクロヘキサノン(CHX)から ε-カプロラクトン(ε-CL)への Baeyer-Villiger (BV)酸化反応もこの例に該当する。申請者は β-ゼオライト(HBEA)が有効であり、HBEA 骨格内にあるアルミニウム(Al)由来の Brønsted 酸(B 酸)が活性点として機能すること、および、HBEA の骨格外に存在する Al 種が目的生成物である ε-CL の加水分解を進行し選択率を低下することを明らかにしてきた(図 1)。また、HBEA 触媒では、活性点である B 酸量の増加を目指して Al 量を増加すると、骨格外に存在する Al 種も加速的に増加することも明らかにしてきた。つまり、触媒の活性を向上しようとすると、副反応も進行しやすくなり、結果として選択率が低下することが依然として問題である。触媒プロセスの早期社会実装を可能にするために、複数の活性点が存在する触媒を活用し、目的反応の活性を維持したまま副反応を抑制することで触媒性能を最大化する反応操作技術の創出が求められている。

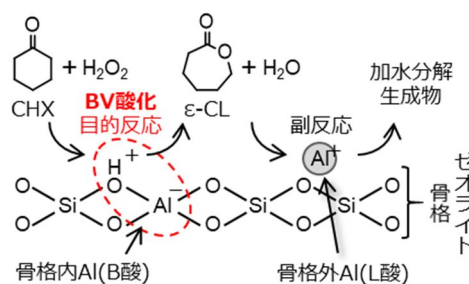


図1 HBEA 触媒上での BV 酸化反応のイメージ図

2. 研究の目的

CHX の BV 酸化反応において、副反応である ε-CL の加水分解は、BV 酸化で生成した ε-CL、H₂O₂ 水溶液に含まれる水、および、HBEA 中の骨格外 Al 種の 3 成分が共存することで進行することを申請者は明らかにしてきた。このことから、HBEA の触媒性能を最大化するためには、触媒上で ε-CL と水が共存しない反応場を実現することが求められる。

申請者は、水を系外に排出できる流通反応系において、H₂O₂ と原料を交互に供給する周期変動操作を導入することで 3 成分の共存時間を操作し、目的物質を触媒から分離して、逐次的な加水分解を抑制する理想的な反応場の構築を目指した(図 2)。

本研究では、精密流量制御による理想的な反応場の設計理論の基盤を構築するためにマイクロ流動層反応器(Micro-scale Fluidized Bed Reactor、μFBR)を用いて、周期変動操作を統合した μFBR の流動特性の評価、および、BV 酸化反応における周期変動操作の有用性の評価を行った。

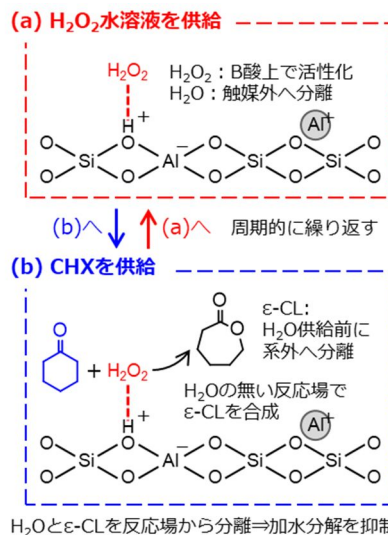


図2 周期変動操作による HBEA 触媒上での BV 酸化反応のイメージ図

3. 研究の方法

固体触媒には、東ソー株式会社製の HBEA (HSZ-931HOD1A)を用いた。ふるいで粒径を 90-100 μm、100-106 μm、106-150 μm に整粒し、平均粒径 d_p をそれぞれ 95、103、128 μm とした。

μFBR の装置写真を図 3 に示す。2 台の定量ポンプ(図 3-I)を、供給液を切り替えるためのオートバルブ(図 3-III)に接続した。オートバルブから排出される液は、ガラス製の反応器(図 3-II)に供給される。反応器の両端には平均孔径 5 μm のガラスフィルターが取り付けられている。オートバルブの切り替え間隔はリモートタイマー(図 3-IV)を用いて制御した。

μFBR の混合特性はトレーサー溶液を用いたステップ応答法により評価した。反応器をビデオカ



図3 マイクロ流動層反応器(μFBR)の装置写真

メラで撮影し、反応器出口地点における色相を濃度変位計測ソフトウェア Gray-Val を用いて解析することで色相変化を定量評価した。

BV 酸化反応は、 $d_p = 95 \mu\text{m}$ の HBEA 触媒を 0.40 g 充填したガラス製反応器(管内径 $\Phi = 8 \text{ mm}$) を用いて、供給液流量 3.0 mL/min、反応温度 50 で行った。CHX と H_2O_2 を同時に供給する定常操作では、CHX と H_2O_2 がそれぞれ 0.44 mol/L および 0.27 mol/L となるように調整したアセトニトリル溶液(原料液)をポンプ 1 台のみで反応器に供給した。CHX と H_2O_2 を交互に供給する周期変動操作においては、CHX のアセトニトリル溶液と H_2O_2 のアセトニトリル溶液の 2 つの溶液を用意し、それぞれ別のポンプから反応器に供給した。触媒層はあらかじめ流動化し、原料液を供給開始した瞬間を反応経過時間 0 min とした。生成物はキャピラリーカラム ZB-WAX (Length 30 m, I.D. 0.53 mm, Film thickness 1.00 μm) を備えた GC-FID を用いて定量した。また、過酸化水素の残存量は酸化還元滴定法により定量した。

4. 研究成果

4.1. μFBR の流動特性の評価

図 4 に流動化前後の HBEA 触媒層を示した。アセトニトリルを適正流量で定常供給することで HBEA 触媒層は図 4(b) のように一定高さを保って懸濁浮遊した。このことから、BV 酸化の反応系でも流動層を適用できることが分かった。

また、ポンプを 2 台用いてアセトニトリルを交互に連続供給する周期変動操作を行った場合も、一定高さのまま懸濁浮遊することができた(図なし)。さらに、供給液の切り替え時に流動層高さの大きな変動は見られなかった。供給液の切り替えが流動状況に影響しないことから、マイクロ流動層型反応器に周期変動操作を導入できることがわかった。

図 5 に $d_p = 103 \mu\text{m}$ の HBEA 触媒を用いてアセトニトリルを供給した際の線速と $(h-h_0)/h_0$ の関係を示す。線速の減少に伴い触媒層高さは減少した。得られたプロットを外挿し、 $(h-h_0)/h_0 = 0$ となる点を最小流動化速度 U_{mf} とした。

図 6 に HBEA 触媒の平均粒径 d_p と最小流動化速度 U_{mf} の関係を示す。最小流動化速度の推算式として、Ergun 方程式(Ergun et al., *Ind. Eng. Chem.*, 41 (1949) 1179-1184) が提案されている。これを元に、本実験条件を用いて推算された最小流動化速度を点線で示した。定常操作(図中の●)および周期変動操作(図中の■)のいずれの場合でも、触媒の平均粒子径の増加につれて U_{mf} が増加した。これは推算式と類似の傾向であるため、定常操作および周期変動操作ともに流動化を確認できたといえる。

一方で、平均粒子径 d_p が 100 μm を超えると、Ergun 方程式から得られた推算値から U_{mf} が解離する傾向が見られた。さらに、同じ d_p の触媒を用いた場合、定常操作より周期変動操作の方が U_{mf} は低い値を示した。これらの詳細な原因について追求できていないが、Ergun 方程式に用いるパラメーターの一部を実測できていないことや、周期変動操作によるミクロスケールでの混合挙動の違いなどが影響した可能性が考えられる。

BV 酸化反応条件下で HBEA 触媒層の流動化が可能となったので、本研究で用いた μFBR 内の混合状態をトレーサー溶液を用いたステップ応答法により評価した。ステップ応答測定において、測定時間を t [min]、体積流量を v [mL/min]、反応器体積を V [mL] とすると、トレーサー溶液の平均滞留時間 \bar{t} [min] は以下ようになる。

$$\bar{t} = \frac{V}{v} \quad (1)$$

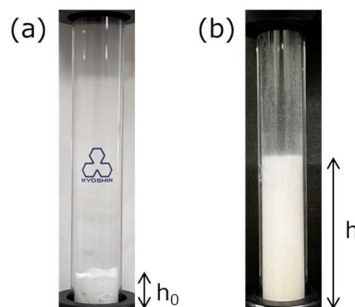


図 4 μFBR における(a)流動前、(b)流動後の HBEA 触媒層

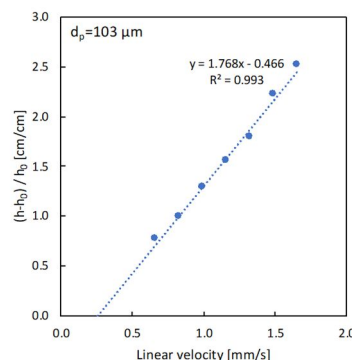


図 5 アセトニトリルの線速と HBEA 触媒層高さの関係

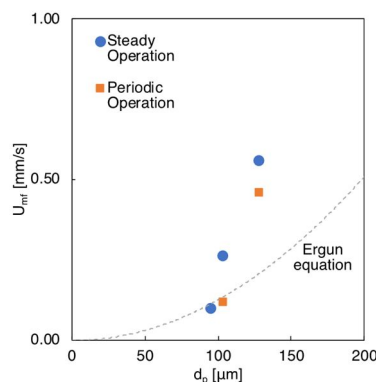


図 6 HBEA 触媒の平均粒径(d_p)と最小流動化速度(U_{mf})の関係

また、この平均滞留時間を用いて無次元化した滞留時間 θ を以下の様に得た。

$$\theta[-] = \frac{t}{\bar{t}} \quad (2)$$

ビデオカメラで記録した動画を用いて、反応器出口付近の色相変化を解析し、トレーサー濃度とした。各時間におけるトレーサー溶液濃度を C 、反応器全体の溶液の色が一定になった際のトレーサー溶液濃度を基準濃度 C_0 とした。これらを用いて、無次元化したトレーサー溶液濃度 $F(\theta)$ を以下の様に得た。

$$F(\theta)[-] = \frac{C}{C_0} \quad (3)$$

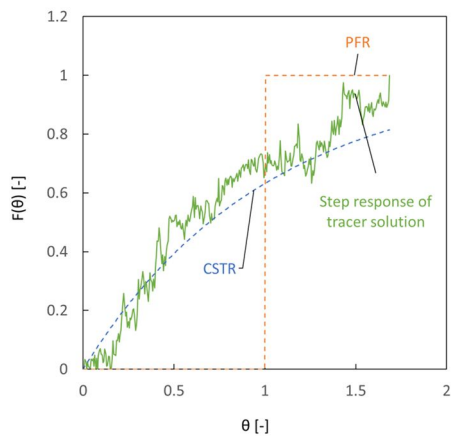


図 7 μ FBR のステップ応答に対する過渡応答曲線

この $F(\theta)$ は、反応器出口地点において、滞留時間が $0-\theta$ であるトレーサー溶液の割合と等しい。

図 7 にトレーサー溶液のステップ応答に対する経時的濃度変化曲線（過渡応答曲線）を示した。得られた $F(\theta)$ 曲線は連続槽型反応器(Continuous Stirred Tank Reactor、CSTR)の理想曲線に類似していることから、マイクロ流動層型反応器中での混合特性は CSTR に近いことが分かった。

以上をまとめると、本研究で用いたマイクロ流動層反応器では、アセトニトリル溶液による HBEA の流動化が可能であり、その混合状態は CSTR に類似していることが分かった。

4.2. BV 酸化反応における周期変動操作の有用性の評価

マイクロ流動層反応器を用いた BV 酸化反応における各操作の影響を評価した。表 1 に経過時間 90 min までの各結果の平均値を示す。原料である CHX と H_2O_2 を同時に反応器に供給する定常操作では、CHX 転化率と ϵ -CL 選択率はそれぞれ 7.7 % および 25.6 % であった。触媒との接触時間は 50 s の流動層条件下でも BV 酸化反応が進行することがわかった。また、 ϵ -CL 選択率は 25.6 % 程度であったが、これは本研究で用いた HBEA 触媒の Al 含有量が多いことで骨格外 Al 種が多く存在したためだと考えられる。

周期変動操作は、CHX のアセトニトリル溶液と H_2O_2 のアセトニトリル溶液を 10 s 毎に切り替えて供給することで行った。CHX 転化率と ϵ -CL 選択率はそれぞれ 13.2 % および 31.5 % であり、いずれも定常操作より向上した。周期変動操作することで、触媒反応場での水の濃度を能動的に制御でき、目的生成物の選択率向上につながったと考えられる。以上のように、周期変動操作により副反応の抑制を実現する反応場の構築の可能性を見出した。

図 2 に示した様な理想的な反応場を構築するためには、混合状態の改善が必要であると考えられる。本研究で用いたマイクロ流動層反応器の混合状態は CSTR に類似したものであった。より理想的な反応場に近づけるためには、混合状態として押出流れを実現することが求められる。さらにポンプを 1 台追加し、CHX 溶液 アセトニトリル H_2O_2 溶液のような操作を繰り返して擬似的な押出流れを形成することが 1 つの方法として挙げられる。

表 1 反応操作がマイクロ流動層型反応器を用いた BV 酸化反応に及ぼす影響

反応操作	転化率 (%)		ϵ -CL 収率 (%)	ϵ -CL 選択率 (%)
	CHX	H_2O_2		
定常操作	7.7	5.3	2.0	25.6
周期変動操作	13.2	8.8	4.3	31.5

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

神戸大学工学部応用化学科 触媒反応工学研究グループ HP
<http://www2.kobe-u.ac.jp/~ichiy/cx8HP/cx8.html>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	西山 覚 (Nishiyama Satoru) (00156126)	神戸大学・工学研究科・教授 (14501)	
研究分担者	市橋 祐一 (Ichihashi Yuichi) (20362759)	神戸大学・工学研究科・准教授 (14501)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------