

平成 27 年 5 月 17 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2014

課題番号：23360346

研究課題名(和文) 顕微分光法を用いたマイクロ触媒反応器の解析

研究課題名(英文) Analysis of micro-catalytic reactor by means of micro-spectroscopy

研究代表者

田川 智彦 (Tagawa, Tomohiko)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10171571

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,300,000円

研究成果の概要(和文)：マイクロ触媒化学プロセスに関する反応工学の展開のために、分光学的手法を駆使した反応系の in situ 解析を行った。微量領域の測定のため、赤外から紫外にわたる顕微分光法を開発して、反応条件下での触媒反応の解析を行った。

基礎的研究として、多相系反応器の解析のためのシミュレーションを一部タイ国との国際共同研究として行ない、ガイドライン構造による有機・水 2 相層流の形成について検討した。一方、気相触媒反応系の顕微分光手法の実験的検討として、反応中のスペクトル測定を試みた。プロパンとシクロヘキサンの脱水素反応を行い、紫外分光と赤外分光を併用して反応経路および触媒上の活性点について検討を行った。

研究成果の概要(英文)：For the progress of reaction engineering of micro-catalytic process, in situ analysis of reaction was conducted by means of micro-spectroscopic method. Micro-infrared spectroscopy and micro-ultraviolet spectroscopy were used to analyze the catalytic reaction in micro reactors. International collaboration study with Thailand was conducted to simulate organic-aqueous two phase parallel flow in microreactor with guideline structure. Experimental study was also conducted to discuss the reaction path and active site on the catalyst during dehydrogenation of propane and cyclohexane by means of micro-infrared spectroscopy and micro-ultraviolet spectroscopy.

研究分野：触媒反応工学

キーワード：化学工学 触媒・化学プロセス マイクロ反応器 反応・分離工学 表面界面物性 顕微赤外分光 顕微紫外分光 流動シミュレーション

1. 研究開始当初の背景

環境負荷の低減や、国際競争力の強化を目指す、「プロセス強化 = PI」が注目されている。海外においては当該分野が急成長を遂げ、わが国でもその組織化・体系化が喫緊の課題とされている。我々は、反応工学の新展開という視点から、反応器の多機能性を実現する触媒反応器の構造化を取り上げプロセスの強化を図ってきた。^{1, 2)}この流れと並行して、国内外においてマイクロリアクター研究の進展が著しい。^{3, 4)}実用化を視野に入れた研究が進む一方で、その反応工学の体系化は十分でなく、一層の進展が望まれている。マイクロリアクターはこれまでにないさまざまな特性を有しており、これを利用した触媒反応器の提案が活発に行われている。

申請者らは、1) 科研費一般 (B) (平成 19 ~ 21 年度) の補助を受け、気相触媒反応用マイクロリアクター開発のため、流路壁面へのナノ構造体触媒の設計と調製について検討を進めると同時に、2) 液多相系マイクロ反応場への相間移動触媒の導入も試み、触媒相の不溶化や分離・回収、超音波の照射などについて成果を上げてきた。当該分野の一層の進展のためには分子論的視点からの触媒並びに反応システムの解析が不可欠であるが、流路が小さいため多くの困難を伴っている。触媒反応系の開発には、特に分光学的手法を用いた *in situ* 解析が有用である。申請者らも、高温高压条件下での *in situ* 赤外分光法の触媒設計への応用について科研費一般 (C) (平成 6 ~ 7 年度) の補助を受け、独自のセルの設計や活性種の同定・定量などその基礎を確立してきた。

現在も、申請者らはマイクロ触媒反応器の可能性について気相・液相を含め様々な反応系を取り上げて精力的に提案を行っているが⁵⁾、シリコン壁に担持した触媒の特殊性や微小流路に起因する物質移動や関連した反応挙動に関する詳細は未解明のままである。

2. 研究の目的

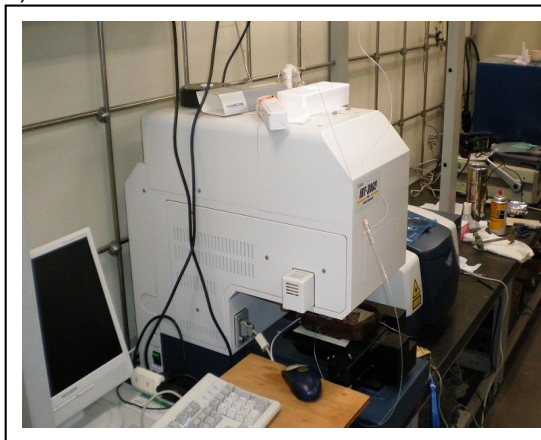
前項の背景を踏まえ、マイクロ触媒反応器の反応工学のより一層の精密化と体系化を目指して、分光学的手法を駆使した解析手法の確立を目的とする研究を着想するにいたった。具体的には、現有の顕微赤外分光器に加え、顕微紫外分光器を導入し、*in situ* 顕微分光法を駆使して、微小領域における反応条件下での触媒反応中間種の特定と動的特性の把握、反応器形状がそれらに及ぼす影響を解明することを目的とする。これらの新しい知見を従来のマクロ系触媒工学の知見と対比しつつ、不均一相触媒反応系の高効率な実施の場として、マイクロ触媒反応器を応用するための「多相系マイクロ反応工学」の新しい展開を図る。我々は、1) 反応器壁への触媒の調製と 2) 液多相触媒反応系における相間移動触媒の相分離・回収について、反応工学の視点から検討してきた。マイクロ触媒化

学プロセスに関する反応工学の一層の展開のため、赤外から紫外にわたる *in situ* 顕微分光法を駆使して、微小領域における反応条件下での触媒中間種の特定と動的特性の把握、反応器形状がそれらに及ぼす影響を解明することを目的とする。

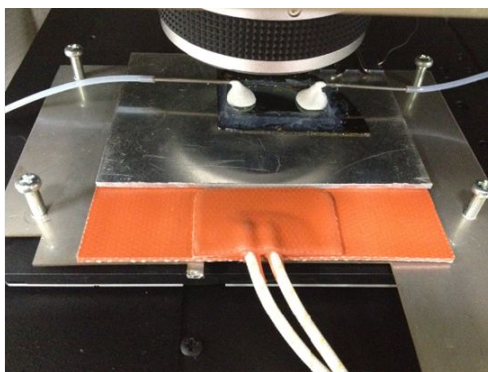
3. 研究の方法

マイクロチャンネルはシリコン基板上にフォトリソグラフィ法により作成した。深さ方向へのサイズを確保するためエッチング溶液に TMAH を採用した。作成したチャンネル表面を酸素気流中 1273K、6h 処理してシリカ薄膜を作成し、その上に触媒層を担持した。チャンネル上面を試料出入り口が取り付けられた窓板で覆い、測定用反応セルとした。窓板として赤外分光測定の場合は KBr 板を、紫外分光測定の場合は石英ガラスをそれぞれ使用した。測定装置と作成したセルの一例を Fig. 1 に示す。

a)



b)



c)

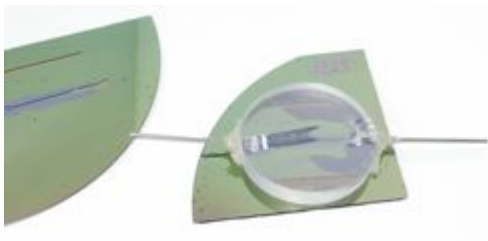


Fig.1 試作した a)測定装置 (IR)、b) 試料用ステージ、c) 反応セル (IR 用)

セルを平板状ヒータ上に固定し、顕微分光装置のステージ上に設置して測定を行った。反応物はガスタイトシリンジより送出した。白金触媒を担持したマイクロチャンネルに、1-メチル-1,4-シクロヘキサジエンを 8mmol/h で供給し、反応を行った。393K で反応を行いつつ分光器によるその場測定を行った。セルの出口ガスを随時サンプリングして GC にて分析した。測定は、顕微赤外分光光度計 IRT-3000 (JASCO) および顕微紫外分光光度計 MSV-350 (JASCO) を用いた。

4. 研究成果

白金触媒を担持したマイクロチャンネルで、1-メチル-1,4-シクロヘキサジエンを 8mmol/h で供給し、反応を行った場合の、紫外吸収スペクトルを Fig.2 に示す。反応器出口で微量のトルエンが検出されたことから、脱水素反応が進行していることを確認した。白金が存在すると、生成物であるトルエンとは異なる新しい吸収が生じた。これは 1,3-または 1,5-メチルシクロヘキサジエンに起因するものと推定され、2重結合が共役化した中間体を経てトルエンが生成する経路を示唆するものである。

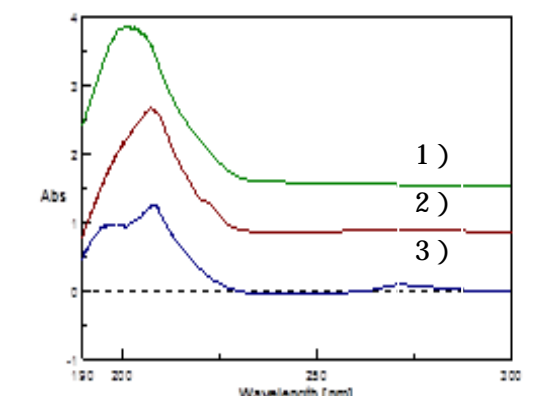


Fig.2 1-methyl-1,4-cyclohexadiene の反応場での UV スペクトル (Pt/SiO₂/Si); 1) シリコン基盤のみ、6.7mmol/h, 2) 基盤を酸化してシリカ層 (SiO₂) としたものの、8.9mmol/h, 3) シリカ層上に白金触媒を担持した Pt/SiO₂ 触媒 (6.7mmol/h), いずれもキャリアガス (N₂, 60ml/h) 気流中、393K

チャンネル表面にゾルゲル法でアルミナ層を作製した後に白金を担持した反応セルを用いて、プロパンの反応を行い、赤外分光観察を行った。結果を Fig.3 に示す。反応器出口で微量のプロピレンが検出されたことから、脱水素反応が進行していることを確認した。

反応中に -アリル種相当の吸収が観測された。比較的安定なピークであるが、パージ

によりその強度は減少した。これらは、プロパンが -アリル中間体を経て脱水素され、プロピレンへと誘導される反応経路を示唆するものである。このように、顕微分光法を用いることにより、マイクロ触媒反応器の in situ キャラクター化が可能となり、反応機構に関する有用な知見を得ることができた。

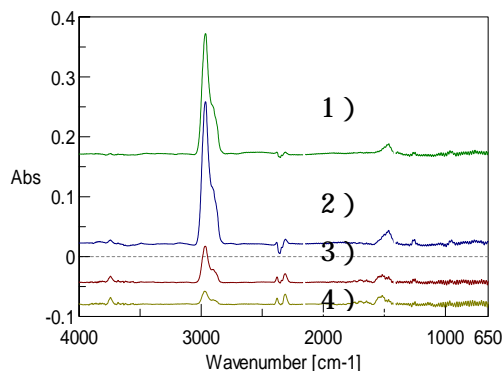


Fig.3 プロパンの反応場での IR スペクトル; 1) 反応後 10 分、2) 30 分、3) N₂ パージ、4) H₂ 処理。

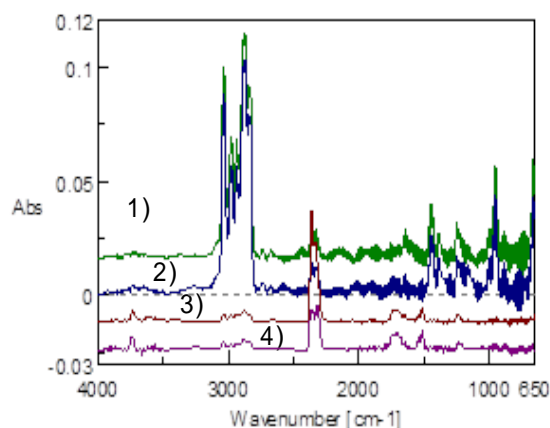


Fig.4 1-methyl-1,4-cyclohexadiene の反応場での IR スペクトル (Pt/Al₂O₃/SiO₂/Si); 1) 反応開始後 10 分、2) 反応開始後 20 分、3) 窒素パージ、4) 水素パージ

Fig.4 には、シリカ表面に単体のアルミナ層を形成させた後に白金を担持した触媒チャンネルでの、1-メチル-1,4-シクロヘキサジエンの反応中の赤外スペクトルを示す。気相の原料のスペクトルに加え、表面 OH、C=C 二重結合、-アリル中間体等が観測された。パージにより気相成分は消失するが、吸着種は残存した。

Fig.2 の結果とあわせると、吸着した 2重結合が -アリル中間体を生成し、これが共役ジエンへと異性化して、最終的に吸着した表

面共役ジエン種が脱水素により芳香環を形成し、トルエンとして脱離する反応機構が推定される。

このように、顕微分光法を用いることで、数十ミクロンの範囲の分光測定が可能となり、触媒を表面に担持したマイクロチャンネル反応器の動作中の吸着種の観測に成功した。

モデル反応を用いて、反応中の赤外分光測定と紫外分光測定を組みあせることにより、より精密な反応機構の議論が可能となった。

また、本手法を液多相系の触媒反応にも適用すべく、液系マイクロリアクターの流動状態の把握についてタイ国チュラロンコン大学との国際共同研究を実施し、流動状態のシミュレーションを行った。分光測定には至っていないが、測定に必要な安定な相分離状態の保持について知見を得た。

<引用文献>

- 1) 田川編著：化学工学の進歩 40「進化する反応工学」(2006) ,
- 2) 田川：触媒 48、558 (2006) ,
- 3) 田川：化学工学 70、286 (2006) ,
- 4) Hassel et al., "Chemical Micro Process Engineering" Wiley (2004),
- 5) 田川：ケミカルエンジニアリング 35(2005)

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 4 件)

Evaluation of catalyst prepared in microchannel with in situ FT-IR microscopy
Tagawa, Isobe, Tanaka, Yamada
Chemical Engineering Journal、167、427-430
(2011) 査読あり

Flow pattern of liquid multiphase flow in microreactors with different guideline structures
Kositanont, Putivisutisar, Piyasan, Suttichai, Yamada, Tagawa
Journal of Chemical Engineering of Japan
44、649-652 (2011) 査読あり

Process intensification of de-hydrogenation reactions by pressure swing reactor
T.Tagawa
Journal of Japan Petroleum Institute
54、310-319 (2011) 査読あり

Effect of surface modification on parallel flow in microchannel with guideline structure
Kositanont, Putivisutisar, Piyasan, Suttichai, Yamada, Tagawa

Chemical Engineering Journal
215、404-410 (2013) 査読あり

〔学会発表〕(計 15 件)

Organic-aqueous two phase flow reaction using microreactors with guideline structure、Tagawa, Yamada, Kositanont, Putivisutisar, Suttichai
3rd Frontiers in organic synthesis technology conference、2011年10月11-13日、ブダペスト(ハンガリー)

Evaluation of microcatalytic reactor with in situ UV microscopy、Tagawa, Yamada, Lee、19th Regional Symposium on Chemical Engineering、2012年11月07-08日、バリ(インドネシア)

Effect of surface modification on parallel flow in microchannel with guideline structure、
Kositanont, Assabumrungrat, Tagawa, Yamada、22nd International Symposium on Chemical Reaction Engineering、2012年9月02-05日、マーストリヒト(オランダ)

Use of Microchannel Reactor for Multiphase Reactions、T.Tagawa、COE in Catalysis and Catalytic Reaction Engineering(招待講演)2013年03月29日、バンコク(タイ国)

Use of micro-spectroscopy for in situ characterization of catalyst on silicon microchannel wall、Lee、Tagawa、Yamada、14th Japan-Korea Symposium on Catalysis、2013年7月01-03日 ウィンク愛知、名古屋市

Reaction Engineering of Microchannel Catalytic Reactors for Green Process、T. Tagawa、ICPEAM2014(招待講演)、2014年06月03-05日、クアラルンプール(マレーシア)

Liquid-Liquid-Liquid Three Phase Parallel Flow Microchannel Reactor Using Phase Transfer Catalyst、Tagawa、Sengoku、Yamada、CAMURE-ISMIR (2014)、2014年12月07-10日、リヨン(フランス)

〔その他〕

ホームページ等
<http://www.nuce.nagoya-u.ac.jp/L3/>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

田川智彦 (TAGAWA, Tomohiko)
名古屋大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：10171571

(2)研究分担者

山田 博史 (YAMADA, Hiroshi)
名古屋大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：70293644