

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 24 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23510142

研究課題名(和文) 光触媒担持マイクロ反応デバイスを用いた選択的酸化による高付加価値化合物合成

研究課題名(英文) Selective oxidation processes to yield high-value added compounds by utilizing micro-reaction devices with immobilized photocatalyst

研究代表者

松下 慶寿 (MATSUSHITA, Yoshihisa)

東京工業大学・理工学研究科・助教

研究者番号：80240753

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：光触媒反応に最適化されたマイクロチャネル型リアクター、および並列型マイクロ反応デバイスを開発した。酸化・還元による高付加価値化合物合成について、マイクロ反応場と光触媒反応の特性を組み合わせ、その特性を活かして最終生成物の酸化段階を制御することにより、収率、選択性を向上させ、マクロ式バッチ反応系では実現できない環境負荷低減型の新たな反応プロセスを構築できることを示した。

研究成果の概要(英文)：Micro-channel reactors and palletized micro-channel reaction devices optimized for photocatalytic reactions have been developed. We have demonstrated that reaction efficiency and selectivity of photocatalytic reactions to yield high-value added compounds can be improved by utilizing unique features of micro-reaction vessels combined with photocatalysts.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・マイクロ・ナノデバイス

キーワード：マイクロ化学システム

## 1. 研究開始当初の背景

近年、省資源、省エネルギーという社会的要請に応えるための化学プロセスのダウンサイジングが進められており、それを実現するためのマイクロデバイスの発展が目覚ましい。その中で代表径サブミクロンオーダーから数百  $\mu\text{m}$  のマイクロチャネル内の微小空間を化学反応の場として利用するマイクロデバイスはマイクロリアクターと呼ばれ、特にこの数年の間に活発に研究が行われるようになってきた。我々はこのマイクロ反応場と光触媒反応の特性を組み合わせ、化学反応装置としての能力の飛躍的向上を図るための研究を進めてきた。

本田・藤島効果の発見以来、日本では世界で最も光触媒反応の研究が盛んに行われていると言っても過言ではないが、そのほとんどは有機物の酸化分解による防汚、または可視光を用いた水の分解による水素生成を目指したものであり、光触媒反応を有機合成に応用するのは困難とされてきた。従来用いられてきた、光触媒をビーカーに分散させたようなバッチ式マクロ反応容器では最終生成物の酸化・還元段階を制御するのは困難であったことが一因と考えられる。

一方、我々はマイクロフロー型リアクターの特性を活かせば、光触媒反応を効率よく制御し、望まれない生成物の逐次的分解や副反応を抑制して反応の中途段階の高付加価値化合物を選択的に得ることが可能となることを見出した。またバッチ式マクロ反応系では観測できない特異な反応が発現すること、従来法では不可能であった光触媒反応の逆反応抑制が可能となること、従来法では高価な貴金属所触媒を用いなければ反応が進行しない系や、反応剤として有害化合物を添加しなければならぬ系でも、マイクロ反応系の特質を用いればこれら環境負荷の大きいリソースを用いることなしに従来法以上の反応効率を達成できること、さらに光触媒担持マイクロリアクターを用いて二酸化炭素を水のみで処理すれば、6 電子還元により有用化合物であるメタノールが主生成物として得られることなどを報告している。

これまでの結果を総合すると、この研究をさらに実用段階へ向けて進めるために最適な反応系を以下のようにデザインできることが明らかになってきた。すなわちマイクロフロー型リアクターの大きな比表面積と反応の迅速性、反応物が系内に滞留しないという特性を活かし、逐次的副反応や異性体の生成を抑制できるような系でその利点が最大に活かされ、特にこれら望まれない反応を避け

るため、環境負荷の大きい多段階プロセスが用いられているようなマクロ反応系のマイクロ反応場による置換えに、大きな可能性を見出せると結論できる。

## 2. 研究の目的

まず芳香族アルデヒド類の選択的合成にマイクロ反応系を適用、さらにこの手法の選択的酸化反応による高付加価値化合物合成への一般化を図る。最適な並列流路型マイクロ反応デバイスを開発し、収量、収率、選択性の向上を図る。

### 芳香族アルデヒド類の選択的合成と選択的酸化反応による高付加価値化合物合成への一般化

芳香族アルデヒド類は、機能材料、農薬・医薬品原料、香料などとして有用な化合物である。これらは、対応するトルエン誘導体を酸化すれば得られるはずであるが、逐次的に起きる副反応により付加価値の低いカルボン酸が生じるために単純な酸化法は適用できない。光触媒による酸化を用いても、一般的なバッチ式マクロ反応容器ではカルボン酸の副生が避けられない。そのため実生産では危険な塩素ガスを用いる多段階反応か有害な金属触媒と酸化剤を用いる高温反応等、非常に環境負荷の大きい手法が用いられている。しかし、これまでの我々の研究で、最も一般的な酸化チタン光触媒を担持した単一流路型マイクロリアクターを紫外光源で励起すれば、逐次的副反応を抑制し、高付加価値な 4 置換芳香族アルデヒド類を一段階で、環境負荷の低い溶媒以外の一切の添加剤を用いず選択的に合成できることが明らかとなっている。収率は 20 ~ 90 % と基質により大きく異なるが、実生産へ移れるレベルまで収率を引き上げるための反応条件の最適化を行なうとともに、光触媒の担持、励起手法、光照射条件の性能の最適化により反応系の運用コストを引き下げを図る。さらに当該技術は多くの有用な選択的酸化プロセスへの応用が期待できるので、反応効率、選択性を向上させる因子を特定し、適用範囲の拡大、この反応手法の一般化を図る。

### 光触媒担持並列流路型マイクロ反応デバイスの開発

単一流路での製造量は小さいが、製造量拡大に伴う反応条件、安全管理技術の新たな最適化・開発を行なうことなく、並列化(ナンバリングアップ)により収量拡大が実現できるという一面からもマイクロリアクターは期待を持たれている。我々はマイクロチャネルリアクターを並列化した場合の光照射特性、および偏流の抑制、多チャンネルへの均一な試料の分配等を勘案し、コンピューターを用

いた流体解析を併用しながらナンバリングアップ手法を探ってきた。既に単一流路型リアクターに比べ、100倍以上の反応容積を実現する基本デバイスを試作しているが、その高い反応性を損なうことなくマイクロ反応デバイスの並列度をさらに高めるとともに、マイクロチャンネル内に生じる層流、多相流を用いて反応効率、選択性を向上させる。また従来用いていた酸化チタン光触媒に加え、助触媒を添加するなどして可視応答型の触媒を用いたデバイスの開発を行い、さらに環境負荷、運用コストを低減させた反応システムの実現を目指す。

### 3. 研究の方法

マイクロ空間と光触媒反応のそれぞれの特徴を組み合わせ高付加価値化合物製造に適用、それぞれ従来の手法が持つ問題点を解決、従来法の問題を低減または解決し、化学反応装置としての飛躍的な性能向上(Quantum Leap)を実現、持続的な社会の発展に寄与する、省資源、省エネルギー型の新規化学プロセスを開発することを目的とした研究を行った。

まず独自に開発した酸化チタン担持単一流路型マイクロリアクターチップと紫外発光ダイオード光源(UV-LED)を用いて、これら反応効率、反応の選択性を向上させる因子を精査、それを最大限発揮させるための反応条件の最適化、光触媒担持マイクロチャンネルリアクター基本構造、およびフロー、光照射、反応条件等の最適化を行なった。

また、リアクターを並列化した場合の光照射特性、最適な流路形状、流速、滞留時間とのバランス、を併用しながらナンバリングアップ手法を探った。光触媒反応容器としての高い活性を維持したまま、偏流の抑制、多チャンネルへの均一な試料の分配を実現するため、コンピューターを用いた流体(CFD)解析を併用、このマイクロ反応デバイスの並列度をさらに高めた。さらに多相流を用いて反応の効率を高める手法を取り入れたデバイス設計を行った。

### 4. 研究成果

光触媒反応に最適化されたマイクロリアクターを開発、酸化・還元による高付加価値化合物合成について、マイクロ反応場と光触媒反応の特性を組み合わせ、その特性を活かして最終生成物の酸化段階を制御することにより、収率、選択性を向上させ、マクロ式バッチ反応系では実現できない環境負荷低減型の新たな反応プロセスを構築できることを示した。トルエン誘導体を酸化して香料、農薬、医薬品原料などをバッチ式マクロ反応系では見られない高い収率、選択性をもって合成できること、純水中に飽和させた二酸化炭素の水のみを電子源とした還元・資源化を試みれば、犠牲還元剤等を加えずとも10%を超える収率

でメタノールが得られること、さらにマイクロ流路内に生じる多相流を用いれば、バッチ式マクロ反応容器では不可能な、光触媒反応副反応の抑制が実現できることを示した。光触媒担持マイクロ反応系の特性を活かした反応スキームの実用化について検討するため、トルエン誘導体を酸化してアルデヒド類を得る反応の機構について精査した。相当するアルコールが中間体として重要な働きをしていることが明らかとなった。またマイクロチャンネル内に担持する酸化チタン系光触媒の高機能化に取り組み、ガラス材料ばかりでなく、金属基板にもクラックを最少にして均一な担持をする技術、および酸化チタン表面に金属助触媒を担持、さらにカーボンナノチューブ等の高機能材料と複合化して触媒の能力を高める手法を開発した。反応容量を高めながら高い反応性を維持するため、フォーリング・フィルム型マイクロリアクターに光触媒を担持した装置を開発、トルエン類の選択的酸化反応に適用できることを示した。

### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

Bruno Ramos; Shinichi Ookawara; Yoshihisa Matsushita; Shiro Yoshikawa  
Intensification of Photochemical Wastewater Decolorization Process Using Microreactors  
JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN, 47(2014), 136-140.

Hiroki Kobayashi, Brian Driessen, Dannie J.G.P.van Osch, Ali Talla, Shinichi Ookawara, Timothy Noel, Volker Hessel  
The impact of Novel Process Windows on the Claisen rearrangement  
Tetrahedron 69 (2013), 2885-2890.

〔学会発表〕(計8件)

Abdalla M. Abdalla, Haitham M. El-bery1, Mohamed N. A. Nasr, Y. Matsushita, Ahmed Eldesouky1, and Ahmed Abdelmoneim  
Effect of Growth Temperature on Vertically-Aligned Carbon Nanotubes Prepared by Radio-Frequency Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition  
Sixth International Conference on NANO-TECHNOLOGY IN CONSTRUCTION  
23 March, 2014, Cairo

#### 松下慶寿

マイクロ空間の特性を利用した光触媒反応による高付加価値化合物合成  
第4回マイクロ化学プロセス分科会講演会

(招待講演)

2013年01月24日,  
京都大学品川サテライト

B. Ramos, S. Ookawara, Y. Matsushita, S. Yoshikawa  
Intensification of photochemical wastewater decolorization process by using microreactors  
International Workshop on Process Intensification 2012  
2012年11月08日, Seoul

Yoshihisa Matsushita, Haitham Mohamed Ahmed Mohamed, Shinichi Ookawara  
MICRO-FLOW REACTION SYSTEMS FOR PHOTOCATALYTIC CARBON DIOXIDE RECYCLING AND HYDROGEN GENERATION  
The 16th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences (MicroTAS 2012)  
2012年10月31日,  
沖縄コンベンションセンター

Yoshihisa Matsushita, Shinichi Ookawara,  
Masuomi Shimoda, Ahmed Hamza Ali, Ahmed Abdel-Moneim, and Yoshikazu Kimura  
Selective Oxidation and Reduction Processes in Photocatalytic Microreaction Systems  
12th International Conference on Microreaction Technology  
2012年2月21日, University of Lyon

Yoshihisa Matsushita  
Microreaction Technology for Photocatalytic Synthesis of High-Value Added Compounds  
Arab Forum 2011 Industrial Applications of Nanotechnology  
2011年12月28日, Cairo Hilton Dreamland

松下慶寿, 大川原真一, HAMZA ALI, Ahmed  
高付加価値化合物合成のための多相流を用いた選択的光触媒酸化・還元プロセス  
化学工学会 第43回秋季大会,  
2011年9月16日, 名古屋工科大学

Yoshihisa Matsushita, Shinichi Ookawara, and HAMZA ALI, Ahmed  
並列流路型マイクロ反応デバイスを用いた光触媒による選択的酸化・還元プロセス  
光化学討論会 2011  
2011年9月5日, 宮崎市民プラザ

[産業財産権]  
出願状況(計2件)

名称: マイクロ流路装置、及びマイクロ流路  
発明者: 大川原真一、下山裕介、松下慶寿、吉川史郎、小林博樹  
権利者: 同上  
種類: 特許  
番号: 特願 2012-164644  
出願年月日: 2012年07月25日  
国内外の別: 国内

名称: マイクロ流路装置、及びマイクロ流路  
発明者: 大川原真一、下山裕介、松下慶寿、吉川史郎、小林博樹  
権利者: 同上  
種類: 特許  
番号: 特願 2012-164643  
出願年月日: 2012年07月25日  
国内外の別: 国内

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

松下 慶寿 (MATSUSHITA, Yoshihisa)  
東京工業大学・大学院理工学研究科・助教  
研究者番号: 80240753

### (2) 研究分担者

大川原 真一 (Ookawara, Shinichi)  
東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授  
研究者番号: 39524301