

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560937

研究課題名(和文) 超臨界光触媒マイクロリアクターの開発によるグリーンプロセスへの展開

研究課題名(英文) Realization of Green Process by Developing Photocatalytic Microreactor Operating with Supercritical Carbon Dioxide

研究代表者

大川原 真一(Ookawara, Shinichi)

東京工業大学・理工学研究科・特任准教授

研究者番号：30282825

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：内径の小さいガラスキャピラリーおよび透明で柔軟な樹脂製チューブに超臨界二酸化炭素をスラグ流で流通させる光触媒マイクロリアクターを新たに開発した。ガラスキャピラリーおよび樹脂製チューブの内壁に光触媒を担持し、外部から低電力高出力の紫外光LEDを用いて照射し、光触媒反応を起こした。二酸化炭素還元によるメタノール生成、ベンゼンの光触媒直接酸化などにより高圧光触媒反応の有用性を示した。また、溶媒が超臨界二酸化炭素となることを最大限活用するため、同装置を応用して超臨界ゾルゲル法を行い、細孔径が6 nmおよび12 nmのシリカゲル最深部にチタンを担持できることを示した。

研究成果の概要(英文)：A photocatalytic microreactor consisting of glass capillary or transparent-flexible resin tube both with small inner diameter, in which slug flow of supercritical carbon dioxide can be attained, was newly developed. Photocatalyst immobilized on the inner surface of glass capillary and tube was irradiated by UV-LED lamp. The usefulness of high-pressure photocatalytic-reaction in the developed reactor was proven in the applications to methanol production by reducing carbon dioxide and direct photocatalytic oxidation of phenol. Further, in order to maximize the usefulness of supercritical carbon dioxide as solvent, it was shown that supercritical carbon dioxide enabled direct deposition of Titanium on the silica gel particles with pore size of 6 nm and 12 nm by means of the developed device.

研究分野：マイクロ化学プロセス

キーワード：マイクロリアクター 光触媒 超臨界

1. 研究開始当初の背景

農薬、医薬、染顔料、香料の製造原料として広く用いられる芳香族アルデヒド化合物は、相当するトルエン化合物を塩素ガスまたは金属酸化剤、金属触媒を使って空気酸化することで製造されている。これらの試剤は有害、有毒であるため、危険で環境負荷が大きいが他に製造法が無いのが現状である。それもあって、例えばアニスアルデヒドは国内で年間300トンが香料原料として消費されているが、国内に製造するメーカーが無く、全量輸入に頼っている。

それに対して、申請者らの研究グループでは、酸化チタンを流路に担持したマイクロリアクターと紫外線を用い、p-メトキシトルエンからの逐次酸化反応の中間生成物としてアニスアルデヒドをクリーンに1段で合成出来ることを示した。

また、申請者らは同じ形式のマイクロリアクターを用いることで、水と二酸化炭素から常温常圧でメタノールを収率1%程度で合成できることも確認している。近年、温暖化対策のため二酸化炭素の排出削減が必要とされているが、低コストで二酸化炭素を有用物質に転換することが出来れば、非常に有用な技術となる。

しかしながら、マイクロリアクターの処理量は極めて小さく、紫外線を照射するためのコストも高いことから、実用化するためにさらなる高効率化、大流量化が必要である。

2. 研究の目的

そのため、本申請課題では、

- [1] 光触媒の多孔質化
 - [2] 超臨界二酸化炭素を溶媒とする
- の2つについて、実用化を念頭にその効果を調べる。

他にも光触媒の可視光応答性付与、金属ナノ粒子等による光触媒の高活性化、平板間型マイクロリアクターの開発による大流量化など、取り組むべき課題は多々あるが、本申請課題では上記の2つの課題に集中的に取り組む。

光触媒を多孔質化することで、マイクロリアクターの大きさを変えずに反応に寄与する触媒面積を飛躍的に増大させることが可能である。当然、そのような試みは既に海外でもなされている。しかしながら、文献のデータを精査すると、通常ののっぺりしたフィルム状光触媒と多孔質光触媒で殆ど反応成績に差が無い(Lee et al., Applied Materials & Interfaces, 2010)。この結果は、溶媒粘度が高く、溶媒中での反応物の拡散係数も小さいため、反応物が対流拡散でも分子拡散でも多孔質深部に至らず、結局、多孔質内部が殆ど反応に関与しないためだと考えている。

気相反応であれば、ガスは粘度も低く拡散係数も大きい、密度が小さいので質量流量が小さく、結局、十分な収量が得られない。

そこで、本申請課題では、溶媒として超臨界二酸化炭素を用いるという着想に至った。超臨界二酸化炭素の物性を水と比較すると、おおよそ、密度は2分の1、粘度は10分の1、拡散係数は1000倍になるので、質量流量を確保しつつ、極めて大きな対流拡散および分子拡散によって多孔質光触媒の深部まで反応物を運び、生成物を回収することが可能となる。その結果、マイクロリアクターの大きさを変えずに、収量の飛躍的増大が期待できる。

これまでは水に二酸化炭素を溶かして光触媒マイクロリアクターを通すことでメタノールを合成していたが、本申請課題では、逆に超臨界二酸化炭素に水を溶かすことになる。それぞれの溶解度を比較すると、後者の溶解度は前者の10分の1程度になるので、その点では不利であるが、粘度と拡散係数のメリットがそれを十分に上回ると思われる。また、アニスアルデヒド合成の有機溶媒を超臨界二酸化炭素に代替する際には、上述のメリットのみが期待できる。これらの系においては、反応機構が変わることも当然予想されるが、本申請課題ではその有利不利は問わず、フィルム状光触媒と多孔質光触媒の違いのみに着目し、触媒形状が収率・収量、選択率に及ぼす影響を比較検討する。

3. 研究の方法

独自の超臨界光触媒マイクロリアクターシステムを構築する。まずは、通常のフィルム状光触媒をリアクターの石英キャピラリー内壁に担持し、背圧調整弁で操作圧力を変化させて圧力と反応成績の関係を調べる。次の段階として多孔質光触媒を石英キャピラリー内壁に担持し、触媒形状の効果が顕著になる操作圧力について調べる。最終的に、流量や、超臨界二酸化炭素と水、あるいはp-メトキシトルエンを溶かした超臨界二酸化炭素と酸素が交互に流れるスラグフローの反応成績に対する影響を調べ、装置設計・操作のための知見を汎化かつ体系化する。

4. 研究成果

超臨界二酸化炭素を、透明で柔軟な樹脂製チューブおよびガラスキャピラリーに流通させる装置を新たに開発し、特許を申請した。また、本装置のガラスキャピラリー内壁にゾルゲル法で酸化チタン触媒を担持し、紫外線LEDで外側から照射しつつ、水と高圧の二酸化炭素を交互に流す(スラグ流)ことでメタノールが合成されることを確認した。この合成法に関しても、前述のものとは別に特許を申請した。

樹脂製チューブ内壁に酸化チタン光触媒

を担持して超臨界光触媒マイクロリアクターを構成することを可能とした。酸化チタンナノ粒子を蒸留水に懸濁したスラリーを樹脂製チューブに流通させた後、スラリーをチューブ内に保持したまま、樹脂の融点範囲において溶融流動性を示す下限温度に設定された電気炉に所定時間入れ、熱処理することで酸化チタン薄膜をチューブ内壁に担持した。このチューブにフェノール水溶液を流通させ、外部から紫外線LEDおよび太陽光シミュレータで照射することにより、このチューブが特殊光源を必要としない光触媒マイクロリアクターとして使用できることを示した。本装置の応用として、ベンゼンの光触媒直接酸化を試みた。窒素でパーズしたベンゼン飽和水溶液を単相、もしくは超臨界条件の二酸化炭素と合流させスラグ流とした場合の操作温度および圧力と反応成績の関係について調べた。単相においては、操作圧力をあげることによってベンゼンの転化率が上がることを示した。また、大きな比表面積を有するニードル型酸化チタン多孔質薄膜の生成を、超臨界乾燥を利用することにより達成した。さらに、超臨界二酸化炭素中のゾルゲル法によるナノ粒子含有薄膜のための気液平衡に関する予測モデルを構築した。

超臨界流体を反応溶媒とすることで、多孔質光触媒の深部まで反応物を浸透させて反応に関与する触媒面積を飛躍的に増大させるため、透光性を有し、細孔径が6、12、100ナノメートルの3種類のシリカゲルを光触媒担体として用いた。これらに酸化チタン光触媒を担持するため、高温含浸法、従来ゾルゲル法、超臨界流体ゾルゲル法を試みた。担持後に各粒子の断面を元素分析したところ、超臨界流体ゾルゲル法でのみ、孔径6および12ナノメートルのシリカゲル最深部まで比較的金一にチタンを担持できることを示すとともに、この程度の孔径の多孔体深部まで超臨界流体が反応物を浸透させ、生成物を取り出せることを示した。

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 6件)

[1] Bruno Ramos, Shinichi Ookawara, Yoshihisa Matsushita, Shiro Yoshikawa, "Intensification of solar photocatalysis with immobilized TiO₂ by using micro-structured reaction spaces", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 681-688 (2015)

[査読有]

doi:10.1016/j.jece.2015.03.016

[2] Bruno Ramos, Shinichi Ookawara, Yoshihisa Matsushita, Shiro Yoshikawa,

"Low-cost polymeric photocatalytic microreactors: Catalyst deposition and performance for phenol degradation", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 1487-1494 (2014)

[査読有]

doi:10.1016/j.jece.2014.06.022

[3] Bruno Ramos, Shinichi Ookawara, Yoshihisa Matsushita, Shiro Yoshikawa, "Photocatalytic Decolorization of Methylene Blue in a Glass Channel Microreactor", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 47, 788-791 (2014)

[査読有]

DOI: 10.1252/jcej.14we040

[4] Mohamed Gar Alalm, Ahmed Tawfik, Shinichi Ookawara, "Solar photocatalytic degradation of phenol by TiO₂/AC prepared by temperature impregnation method", *Desalination and Water Treatment*, 1-10 (2014)

[査読有]

DOI:10.1080/19443994.2014.969319

[5] Bruno Ramos, Shinichi Ookawara, Yoshihisa Matsushita, Shiro Yoshikawa, "Intensification of photocatalytic wastewater decolorization process by using microreactors", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 47, 136-140 (2014)

[査読有]

DOI: 10.1252/jcej.13we025

[6] 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, 2885-2890 (2013)

[査読有]

doi:10.1016/j.tet.2013.02.038

[学会発表](計 16件)

[1] Motohiro Kinoshita, Yusuke Shimoyama, "Investigation for effect of organic solvent on supercritical carbon dioxide drying for preparation of nano-needle titania", 10th International Conference on Separation Science and Technology (ICSST14), 2014年10月30日~2014年11月01日, Nara Prefectural New Public Hall, Nara, Japan (2014)

[2] 木下元大, 下山裕介, "超臨界乾燥によるニードル型チタニアナノ粒子の作製における溶媒種の影響", 化学工学会新潟大会, 2014年11月22日~2014年11月23日, 新

瀧大学五十嵐キャンパス (2014)

[3] 木下元大, 下山裕介, “超臨界乾燥を利用したチタニアエアロゲルの作製における置換溶媒種の影響”, 化学工学会第80年会, 2015年03月19日~2015年03月21日, 芝浦工業大学豊洲キャンパス (2015)

[4] Bruno Ramos, Shinichi Ookawara, Yoshihisa Matsushita, Shiro Yoshikawa, “Enhancing dye decolorization by using photocatalytic microreactors”, 9th World Congress of Chemical Engineering, 2013年8月18日~2013年8月23日, Seoul, South Korea (2013)

[5] Bruno Ramos, Shinichi Ookawara, Yoshihisa Matsushita, Shiro Yoshikawa, “Influence of channel material and size of the photodegradation of organic compounds in microreactors”, 9th World Congress of Chemical Engineering, 2013年8月18日~2013年8月23日, Seoul, South Korea (2013)

[6] Bruno Ramos, Shinichi Ookawara, Yoshihisa Matsushita, Shiro Yoshikawa, “Improving the efficiency of photocatalytic water treatment using microreactor technology”, 8th Meeting of Asia-Oceania Top University League of Engineering AOTULE, 2013年10月17日~2013年10月19日, Thai, Bangkok (2013)

[7] Bruno Ramos, Shinichi Ookawara, Yoshihisa Matsushita, Shiro Yoshikawa, “マイクロリアクターを用いた光触媒排水処理のプロセス強化”, 第32回光がかかわる触媒化学シンポジウム, 2013年6月14日~2013年6月14日, 東京 (2013)

[8] 小林博樹, 大川原真一, 下山裕介, 松下慶寿, 吉川史郎 “超臨界光触媒マイクロリアクターの開発とその特性評価”, 化学工学会第45回秋季大会, 2013年9月16日~2013年9月18日, 岡山 (2013)

[9] 中谷啓吾, 大川原真一, 松下慶寿, 吉川史郎 “多孔質ガラスを用いた光触媒マイクロリアクター”, 化学工学会第45回秋季大会, 2013年9月16日~2013年9月18日, 岡山 (2013)

[10] 禰覇剛, 坂部淳一, 下山裕介 “超臨界二酸化炭素中のゾルゲル法によるナノ粒子含有膜の作製における気液平衡の把握”, 化学工学会第45回秋季大会, 2013年9月16日~2013年9月18日, 岡山 (2013)

[11] 谷口一平, 大川原真一, 吉川史郎 “マ

イクロチャンネル内の大きな温度勾配下における懸濁微粒子の熱泳動”, 化学工学会第45回秋季大会, 2013年9月16日~2013年9月18日, 岡山 (2013)

[12] 菅村太希, 下山裕介 “超臨界乾燥を利用したニードル型酸化チタンの創製”, 分離技術会年会2013, 2013年5月24日~2013年5月25日, 津田沼 (2013)

[13] 清水良, 下山裕介 “マイクロ流路内でのエマルジョン抽出における物質移動挙動の解明”, 分離技術会年会2013, 2013年5月24日~2013年5月25日, 津田沼 (2013)

[14] 菅村太希, 下山裕介 “超臨界乾燥を利用したニードル型酸化チタンの創製”, 第15回化学工学会学生発表会(米沢大会), 2013年3月2日, 山形大学工学部(山形県米沢市) (2013)

[15] Bruno Ramos, Shinichi Ookawara, Yoshihisa Matsushita, Shiro Yoshikawa, “Intensification of photochemical wastewater decolorization process by using microreactors”, International Workshop on Process Intensification 2012, 2012年11月8日~2012年11月9日, Seoul, South Korea (2012)

[16] 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28日~2012年11月1日, 沖縄コンベンションセンター (2012)

〔図書〕(計 0件)

〔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 2012-164643
出願年月日: 2012年7月25日
国内外の別: 国内

名称: マイクロリアクタ装置、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 7 月 25 日
国内外の別：国内

取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大川原 真一 (Okawara, Shinichi)
東京工業大学・理工学研究科・特任准教授
研究者番号：30282825

(2) 研究分担者

下山 裕介 (Shimoyama, Yusuke)
東京工業大学・理工学研究科・准教授
研究者番号：30403984

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

(3) 連携研究者

()

研究者番号：