

平成 30 年 6 月 20 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H04178

研究課題名(和文) マイクロ触媒反応工学展開のための顕微分光法による解析

研究課題名(英文) Analysis with microspectroscopy for reaction engineering of micro catalysis

研究代表者

田川 智彦 (Tagawa, Tomohiko)

名古屋大学・工学研究科・名誉教授

研究者番号：10171571

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：シリコン基板上に作成したマイクロチャンネル壁面に白金触媒を担持し、気相触媒反応進行中の表面の状況を顕微分光法を用いて総合的に観察した。オレフィン類の脱水素反応について顕微赤外分光及び顕微紫外分光に加え顕微ラマン分光の応用に成功した。ラマン分光により副反応である炭素質析出についての情報を得ることができた。液多相系反応系においては顕微鏡観察下で相間移動触媒からなる第三相の形成と役割について明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Using Pt catalyst supported on silicon microchannel wall, in situ analysis of gas phase catalytic reactions were conducted with micro spectroscopy. In addition to micro infrared spectroscopy and micro ultraviolet spectroscopy, allycation of micro-Raman spectroscopy was successfully conducted. With the aid of micro-Raman spectroscopy, details of carbon deposition was discussed. As for liquid phase multiphase reaction system, reaction was analyzed under microscopy observation. Formation and role of 3rd phase of phase transfer catalysts was discussed.

研究分野：反応工学

キーワード：反応工学 マイクロリアクタ 触媒工学 顕微分光法 顕微ラマン分光 液多相反応 相間移動触媒

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きた。申請者らは、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に取り組んできた。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。実用化を視野に入れた研究が進む一方で、その反応工学的視点から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) 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関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国際共同研究を含め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う。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、高温高圧条件下での *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(CX)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。こうした背景を踏まえ、マイクロ触媒反応器の反応工学をより一層、精密化・体系化させるべく、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。実際、顕微赤外分光法と顕微紫外分光法に対応するマイクロチャンネル触媒反応セルの試作に成功し、温和な条件下でのモデル触媒反応について劣化挙動を含めた詳細な解析の可能性を見出している。

申請者らは現在も、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、分光用窓板の材質やシリコン基板への接着法などの制限から、厳しい反応条件下や液相反応系への顕微赤外・紫外分光法の適用については困難であることも見出した。

2. 研究の目的

こうした背景を踏まえ、分光学的手法のより広範な応用による解析手法の確立を目的とする研究の一層の進展を図ることを目標とした。具体的には、現有の顕微赤外分光器および顕微紫外分光器に加え、顕微ラマン分光器を導入し、*in situ* 顕微分光法の適用範囲を拡大し、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

ることを目的とした。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「多相系マイクロ触媒反応工学」の新しい展開を図る。

3. 研究の方法

a. 気相反応用リアクター作製

フォトリソグラフィとウェットエッチングの手法によりシリコンを基板とするマイクロチャンネルを作製し、チャンネル壁面を酸化処理し SiO₂ 層を形成した。次にゾルゲル法で調製したアルミナを流路に塗り焼成することで担体層を形成した。そして担体層上に白金溶液を噴霧するミスト熱分解法によって Pt 触媒を担持し、分光用窓板としてパイレックスガラス板でチャンネルを閉じ、Fig.1 に示すような気相反応用マイクロリアクターを作製した。

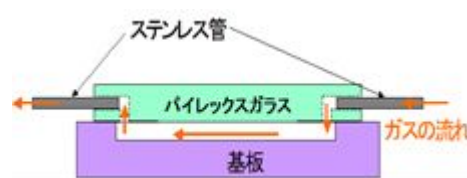


Fig.1 マイクロリアクター断面図

b. 反応実験

炭化水素脱水素反応のモデル反応としてプロパンからプロピレンへの脱水素反応とシクロヘキサンからベンゼンへの脱水素反応を行った。原料を予熱し、温度制御したリアクターに流通させ反応を行い、反応中のラマンスペクトルを測定した。リアクターの出口から採取したサンプルを GC-FID で分析した。反応後、N₂ ガス流通直後と触媒表面に付着している物質を取り除くため N₂ ガスを長時間流通させた後スペクトル測定を行った。最後に触媒表面に強吸着する物質を取り除く目的で H₂ ガスを流通させ、スペクトル測定を行った。

c. 液多相反応

マイクロ反応器：使用したマイクロ反応器を Fig.2 に示す。入口と出口が3つずつあり、流動を安定させるためのガイドライン構造が存在する。合流部でポンプから送られた三相が合流し、分離部で再び三相に分離される。トルエンに塩化ベンゾイルとポリエチレングリコール 400(PEG400)、純水にフェノールと水酸化カリウムを加え有機相 と水相を調製した。また、トルエンに PEG400 とフェノールを加えた有機相 を調製した。ポンプを用いて恒温槽内にあるマイクロリアクターに水相、有機相、有機相 を流通させた。出口のサンプルを集め、ガスクロマトグラフ(FID)と液クロマトグラフ(紫外吸光度分析)

で分析した。

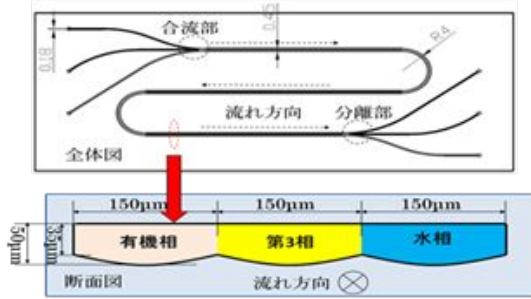


Fig.2 液多相平行流マイクロ反応器

4. 研究成果

a. Pt/Al₂O₃/SiO₂/Si

Fig.3 のスペクトルは下から、シクロヘキサン流通開始から 0-60min、シクロヘキサン流通終了後窒素パージ 0-15min、30-75min、窒素流通終了後水素パージ 30-75min のスペクトルを示す。シクロヘキサンの流通中に 2900cm⁻¹ と 2800cm⁻¹ に CH 伸縮、800cm⁻¹ 付近に CC 伸縮に由来するピークが観察された。このことから、シクロヘキサンの流通が観察される。

より、シクロヘキサン流通中に 1600cm⁻¹、1350cm⁻¹ にピークが現れ始め、窒素パージに切り替えるとこれらピークも確認できなくなった。ラマン分光は炭素材料の解析にも用いられることが多く、1600cm⁻¹、1350cm⁻¹ はそれぞれ G バンド、D バンドと呼ばれる炭素の構造に由来するピークである。G バンドは、炭素原子の六角格子内振動に由来するピークで、D バンドはアモルファスカーボン等のダンダリングボンドを持つ炭素に由来のピークである。より反応器内に炭素質が析出していることがわかる。

より窒素流通により炭素質由来のピークが観察されなくなったことから、観察された炭素質は触媒表面から剥がれたことがわかる。

また、シクロヘキサンの脱水素反応は、

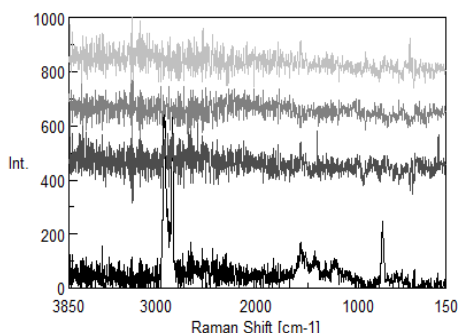


Fig.3 シクロヘキサン 100

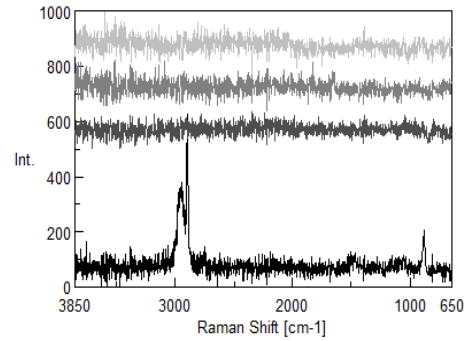


Fig.4 プロパン 60

アリル種の構造を持った中間体を経由して起きることが知られている。¹⁾ より、シクロヘキサン流通中に 1450cm⁻¹ 付近にアリル種に由来するピークが確認できることから、この反応機構を裏付けることが出来、顕微ラマン分光法が反応メカニズムの解析に用いられる事が分かった。

次に反応性が低く構造がシンプルであるプロパン脱水素反応の観察を行った。

Fig.4 のスペクトルは下から、プロパン流通開始から 0-60min、プロパン流通終了後窒素パージ 0-15min、30-75min、窒素流通終了後水素パージ 30-75min のスペクトルを示す。

プロパン流通中に 1450cm⁻¹ 付近にピークが現れた。これは、吸着中間体由来のアリル種に由来するピークである。反応性の低い物質の脱水素反応においても、ラマン分光法による吸着中間種の観察が可能であると言える。

b. Pt-Sn/Al₂O₃/SiO₂/Si

シクロヘキサン及びプロパンの脱水素反応において、高い反応温度で実験を行うと、炭素質由来のピークが大きくなり、中間種由来のピークが覆われ、確認出来なくなってしまう。そこで炭素質析出抑制に効果的とされる助触媒としてスズを加え、Pt-Sn/Al₂O₃/SiO₂/Si リアクターを作製し実験を行った。

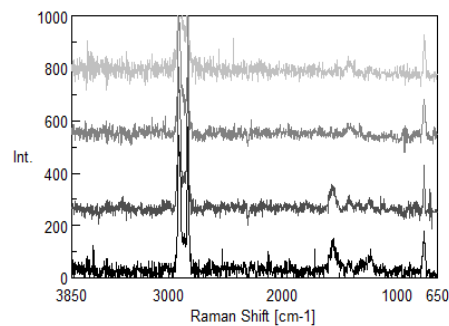


Fig5 シクロヘキサン Pt-Sn と Pt の比較

助触媒としてスズを用いたことで、多数の隣接 Pt サイトを必要とする C-C 結合の開裂が抑制され、炭素質析出が抑制されるためスペクトルの炭素質と同じ位置に現れるピークが観察しやすくなる。

Fig.5 のスペクトルは下から、

Pt/Al₂O₃/SiO₂/Si リアクターを用いた時のシクロヘキサン流通開始から 0-60min、

60-120min、 Pt-Sn/Al₂O₃/SiO₂/Si リアクターを用いた時のシクロヘキサン流通開始から 0-60min、 60-120min である。

Pt-Sn/Al₂O₃/SiO₂/Si リアクターを用いた時のスペクトルは Pt/Al₂O₃/SiO₂/Si リアクターを用いた時のスペクトルと比較して炭素質に由来するピークエリアが小さく、スズの炭素質析出抑制効果が確認された。また、1450cm⁻¹ の アリル種由来のピーク位置は、Pt/Al₂O₃/SiO₂/Si の時、1419cm⁻¹

でPt-Sn/Al₂O₃/SiO₂/Si の時 1416 cm⁻¹ であり、

アリル種の結合の緩みは同程度であると考えられる。

最後にプロパン脱水素反応において得られたスズ助触媒効果を述べる。

Fig.6 のスペクトルは下から、

Pt/Al₂O₃/SiO₂/Si リアクターを用いた時のプロパン流通開始から 0-60min、

60-120min、 Pt-Sn/Al₂O₃/SiO₂/Si リアクターを用いた時のプロパン流通開始から 0-60min、 60-120min、 である。

Pt-Sn/Al₂O₃/SiO₂/Si リアクターを使用した時のスペクトルでは Pt/Al₂O₃/SiO₂/Si リアクターを使用した時のスペクトルと比較して、1600cm⁻¹ や 1350cm⁻¹ にピークはほとんど現れず、炭素質析出が大きく抑制されたことが分かる。

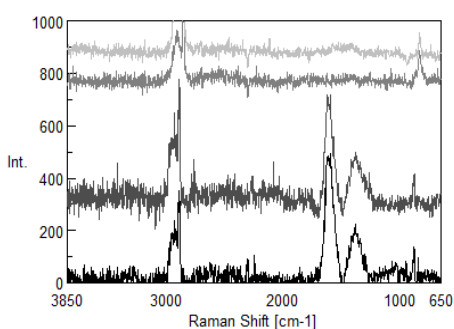


Fig.6 プロパン Pt-Sn と Pt の比較

【結言】

シクロヘキサン・プロパンの脱水素反応はアリル種を経由することが分かっており、本研究において吸着中間体として アリル種が観察できたことから、マイクロリアクター内の解析方法として in-situ ラマン分光法の有用性を確認できた。

また、プロパンの脱水素反応の観察結果か

ら、反応率が 0.075% という低い反応性を持つ物質の脱水素反応においても、吸着中間種の観察方法として顕微ラマン分光法を用いることが出来ることが分かった。

顕微ラマン分光法による分析において、反応温度が高い条件下では触媒表面に付着する炭素質由来のピークが大きく検出されるため、炭素質と重なる位置のピークを観察したい場合は炭素質析出を抑制する必要がある。助触媒としてスズを用いることで、炭素質析出が抑制できたことを確認した。また、中間種由来のピーク位置が変わらないことから確認できる中間種の構造はスズを追加しても大きな変化はないことが分かった。

紫外分光では官能基を観察し、赤外ラマン分光で分子の結合を観察することで分子構造の解析を行う。赤外分光とラマン分光では強く検出される分子構造が異なり、ラマン分光法では S-S 結合や C-C 結合のように対称性のよい振動モードが強く検出され、赤外分光法では C=O 二重結合や O-H 結合のように双極子モーメントが大きい振動モードが強く検出される。この二つは相補的關係にあり、ラマン分光と赤外分光を合わせることでさらに詳細な解析が可能となる。顕微赤外・顕微紫外分光法に加え、顕微ラマン分光法を用いることで多角的な評価を行うことが可能となった。

c. 液 3 相流反応器

Fig.7 にマイクロチップ型反応器内の流動状態をイラストで示した。有機相 と水相の界面で第 3 相が徐々に形成していくことで、3 相平行流になる。水相のフェノールは第 3 相に抽出され、第 3 相内を拡散することで有機相に運ばれ、塩化ベンゾイルと反応する。Fig.8 にマイクロチップ型反応器の流路幅を横軸にとったフェノール濃度の空間時間変化を示す。Fig.7 からわかるように第 3 相は 3 つの出口から得られたため、各出口の第 3 相を全て分析しその結果をプロットする

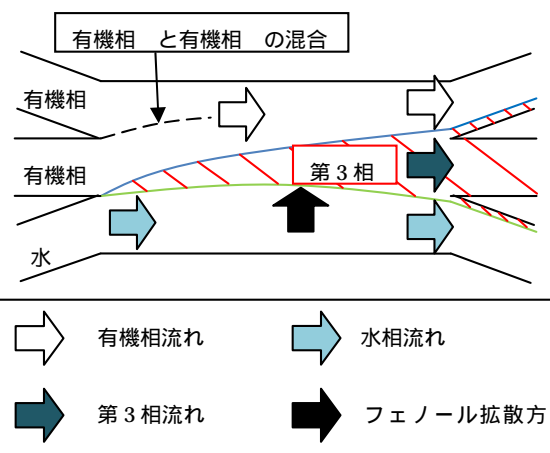


Fig.7 マイクロチップ型反応器内の流動状態

ことで、仮想的な濃度勾配とした。Fig.8 から第3相内には相当の濃度勾配が存在することがわかった。トルエンも濃度勾配が確認でき、これらの結果から水にも濃度勾配が存在すると考えている。

マイクロチップ型反応器と相分離型回分式反応器を比較したところチップ型反応器の反応速度が回分式反応器の速度を大きく上回っていることがわかった。この結果からマイクロ反応器では物質移動が大きく促進されると考えられる。この理由としては、マイクロ反応器の特徴である高い比表面積と短い拡散距離が挙げられる。

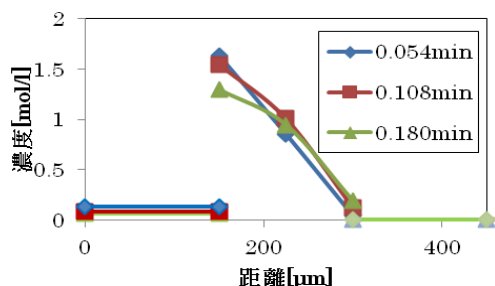


Fig.8 フェノール濃度の空間時間変化と濃度勾配

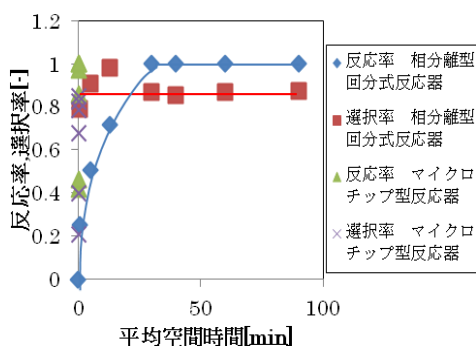


Fig.9 マイクロ反応器と相分離型反応器の比較

このようにマイクロ反応器内に三相平行流を形成させることで併発的な加水分解を抑制し高い選択率を保ちつつ大幅に反応速度を向上させることが可能であることが示された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

1) Epoxidation of methyl oleate in a TiO₂ coated-wall capillary microreactor

Songphon Phimsen, Hiroshi Yamada, Tomohiko Tagawa, Worapon Kiatkittipong, Kunlanan Kiatkitipong, Navadol Laosiripojana, Suttichai Assabumrungrat
Chemical Engineering Journal (査読あり)
Vol. 314, 594-599, 2017

2) Ultraviolet-Visible Microspectroscopic System Designed for the In situ Characterization of the Dehydrogenation Reaction over Platinum Supported Catalytic Microchannel Reactor
Emee Tabares Suarnaba, Yi Fuan Lee, Hiroshi Yamada, Tomohiko Tagawa
Applied Spectroscopy (査読あり)

1-7 頁 DOI 10.1177/000340281667107 2016
3) Phenol transfer through third phase for phenyl benzoate formation in modified parallel flow micro reactor

Hiroshi Yamada, Takehiro Sengoku, Tomohiko Tagawa

Journal of Japan Petroleum Institute (査読あり)
Vol. 59, No.5 204-210 頁 2016 年 09 月

4) Comparison between parallel and checked arrangements of micro reformer for H₂ production from methan

T. Jiwanuruk, S. Putivisutisak, P. Ponpesh, C. Kositanont, T. Tagawa, H. Ya,ada, C. Fukuhara, S. Assabumrungrat

Chemical Engineering Journal (査読あり)
Vol. 268, 135-143 2015 年 05 月 01 日

〔学会発表〕(計 7 件)

1) 白金-スズ触媒を用いたマイクロリアクターによる炭化水素脱水素反応の in-situ 顕微分光

吉川 拓也, 山田 博史, 田川 智彦

化学工学会第 8 3 年会 PE373 (2018)

2) The Effect of Catalyst Phase on Phenyl Benzoate Production in the Three Liquid Phases Micro Reactor

Hiroshi Yamada, Tetsuhiro Nukushina, Tomohiko Tagawa

CAMURE-10 and ISMR-9, O-112 (2017, Qingdao, Chia)

3) シリコンマイクロチャンネル壁面に担持した白金触媒の顕微赤外分光法を用いた in-situ キャラクターリゼーション

浅井優作, 山田博史, 田川智彦

化学工学会第 8 2 年会 PE346 (2017)

4) 液 3 相系マイクロリアクターを用いた安息香酸フェニル生成反応への触媒濃縮層の影響

温品哲洋, 山田博史, 田川智彦

化学工学会第 8 2 回年会 PE363 (2017)

5) マイクロリアクターを用いた安息香酸フェニル生成反応における流動状態の影響

温品哲洋, 山田博史, 田川智彦

第 4 5 回石油・石油化学討論会 1A16(2015)

6) マイクロチャンネル壁面に担持した触媒の顕微赤外分光法を用いたキャラクターリゼーション

林 凌士, 山田博史, 田川智彦

第 4 5 回石油・石油化学討論会 2D01(2015)

7) マイクロチャンネル壁面に担持した触媒の顕微紫外分光法を用いたキャラクターリゼーション

浅井優作, 山田博史, 田川智彦

第 4 5 回石油・石油化学討論会 2D02(2015)

〔図書〕(計 1 件)

1) 化学工学の進歩 51 プロセス強化の技術 第 4 章「4-1. プロセス強化のための分離工学と反応分離」化学工学会監修 田川智彦 単著 pp.146 - 156、(2017、三恵社)

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