

機関番号：12608

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008 ～ 2010

課題番号：20510115

研究課題名 (和文) マイクロリアクターの特性を利用した光触媒反応

研究課題名 (英文)

Photocatalytic reactions utilizing the features unique to microreactors

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

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リアクターを開発、選択的酸化による高付加価値化合物合成や二酸化炭素の資源化などについて、マイクロ反応場と光触媒反応の特性を組み合わせれば、収率、選択性などを向上させ、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。さらに数百流路規模の並列化を実現したナンバリングアップ型基本デバイスの開発を行い、単一流路型マイクロリアクターに比べ、約 150 倍の単位時間あたりの収量を達成できることを示した。

研究成果の概要 (英文)：

Microreaction systems specialized photocatalytic reactions have been successfully applied to a wide range of chemical transformations, for instance photocatalytic recycling of carbon dioxide and photocatalytic synthesis of high value added compounds utilizing the features unique to microspace. We have developed a parallelized micro-flow reaction system with immobilized photocatalyst nanoparticles to increase the reaction volume up to 150 times larger than that of single channel microreaction systems.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2009 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2010 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：物理化学

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：

マイクロリアクター、光触媒、ナンバリングアップ、高付加価値化合物、

## 選択的酸化、二酸化炭素の資源化

### 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 $\mu\text{m}$ のマイクロチャン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。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などを報告してきた。

### 2. 研究の目的

マイクロ空間と光触媒反応の特徴を組み合わせ、選択的酸化・還元反応を実現、これによる高付加価値化合物製造に適用する。これによりバッチ式反応容器を用いる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。

### 3. 研究の方法

励起光源の波長に応じた光触媒薄膜の透過性と触媒活性、また光源を効率よく反応に用いるための流路の形状などを検討しながら最適なマイクロリアクターチップの開発を行った。新規な反応性を示す系を探索するとともに、基礎的データを得るのみでなく、反応系の実用化を見据えた検討を行った。装置の高効率化、並列化(ナンバリングアップ)、フォトンコストを低減し易い装置設計についての考察も行い、実用に供しうる高い収率、選択性、機能を持つ反応系を開発を目指した。

### 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、選択的酸化による高付加価値化合物合成や二酸化炭素の資源化になどついて、マイクロ反応場と光触媒反応の特性を組み合わせれば、収率、選択性などを向上させ、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。

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。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、本研究によれば、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ることにより、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た。また貴金属助触媒などを添加しない、安価な酸化チタン担持マイクロリアクターを用いて、水溶液中の二酸化炭素を処理すると、犠牲還元剤等を添加しない条件下でも六電子還元によるメタノールが主生成物として得られることを示した。この反応では特にレイノルズ数の小さいマイクロ流路中で生成する多相流を用いれば、反応の効率を著しく高められることが明らかとなった。さらに数百流路規模の並列化を実現したナンバリングアップ型基本デバイスの開発を行い、単一流路型マイクロリアクターに比べ、約 150 倍の単位時間あたりの収量を達成できることを示した。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

### ① Photodimerization of Maleic Anhydride in a Microreactor Without Clogging

Tomoaki Horie, Motoshige Sumino, Takumi Tanaka, Yoshihisa Matsushita, Teijiro Ichimura, and Jun-ichi Yoshida, *Org. Process Res. Dev.*, 2010, 14, 405-410. 査読あり

### ② Photocatalytic Oxidation of Aromatic Compounds in Microreactors under Pipe-Flow Conditions

Y. Matsushita, M. Iwasawa, T. Suzuki, T. Ichimura, *Chem. Lett.*, 38 (2009) 846-847. 査読あり

### ③ Photocatalytic Reactions in Microreactors

Y. Matsushita, N. Ohba, S. Kumada, K.

Sakeda, T. Suzuki, T. Ichimura, *Chem. Eng. J.* 135S (2008), S303-S308. 査読あり

### ④ N-Alkylation of Amines by Photocatalytic Reaction in a Microreaction System

Y. Matsushita, N. Ohba, T. Suzuki, T. Ichimura, *Catalysis Today*, 132 (2008) 153-158. 査読あり

### ⑤ マイクロ流路内の光反応

松下慶寿, *光化学*, 39 (2008) 93-101. 査読あり

[学会発表] (計 34 件)

### ① Microreaction System for Highly Selective and Environmentally Benign Photocatalytic Synthesis of Aromatic Aldehydes

Yoshihisa Matsushita, Yohei Fukazawa, Shinichi Ookawara, Yoshikazu Kimura  
13<sup>th</sup> Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress  
2010 年 10 月 6 日、台北

### ② 光触媒担持マイクロリアクターを用いた医薬品原料の合成

松下慶寿、深澤洋平、大川原真一、磯崎輔、鈴木正  
光化学討論会 2010、2010 年 9 月 9 日、千葉

### ③ 光触媒担持マイクロリアクターを用いた環境負荷低減型新規合成プロセス

松下慶寿、大川原真一、本間俊介  
化学とナノ・マイクロシステム研究会  
2010 年 6 月 13 日、東京

④ Highly Selective and Environmentally Benign Photocatalytic Reaction Processes in Microstructured Devices

Yoshihisa Matsushita, Yoshiyuki Sekine, Tadashi Suzuki, Teijiro Ichimura  
11<sup>th</sup> International Conference on Microreaction Technology  
2010年3月9日、京都

[産業財産権]

○出願状況 (計6件)

①

名称：マイクロ反応装置およびマイクロ流路への気液供給方法

発明者：松下慶寿、他

権利者：東京工業大学、三井造船株式会社

種類：特許権

番号：特願 2010-049284

出願年月日：2010年3月5日

国内外の別：国内

②

名称：マイクロ流体装置

発明者：松下慶寿、大川原真一、他

権利者：東京工業大学

種類：特許権

番号：特願 2010-38019

出願年月日：2010年2月23日

国内外の別：国内

③

名称：芳香族アルデヒド化合物の製造方法

発明者：松下慶寿、他

権利者：東京工業大学、三井造船株式会社、

イハラニッケイ化学工業

種類：特許権

番号：特願 2010-028091

出願年月日：2010年2月10日

国内外の別：国内

④

名称：二酸化炭素の固定化装置およびその方法

発明者：松下慶寿、他

権利者：東京工業大学、三井造船株式会社

種類：特許権

番号：PCT/JP2008/001722

出願年月日：2008年7月1日

国内外の別：国際

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