

氏 名	ゆう べ くに お タ 部 邦 夫
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2828 号
学位授与の日付	平 成 19 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	工 学 研 究 科 化 学 工 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	マイクロリアクターを用いた過酸化水素酸化の反応制御に関する研究

論文調査委員	(主 査) 教 授 前 一 廣 教 授 吉 田 潤 一 教 授 長 谷 部 伸 治
--------	--

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、過酸化水素による選択的酸化反応を行うためのマイクロリアクターの開発とその厳密反応操作の方法論を確立することを目的とした研究の成果をまとめたものであり、4章、緒論、総括より成っている。

緒論では、環境調和型化学反応プロセス構築の必要性、その中で過酸化水素を酸化剤に用いた触媒的な選択酸化反応プロセスの有用性について概説し、これを実施する上でのマイクロリアクター適用の可能性を既往のマイクロリアクター研究から抽出、議論している。この議論に基づき、過酸化水素を酸化剤として用いる選択的酸化反応に対して有効なマイクロリアクターの開発と、それをを用いた精密反応制御法の確立を本論文の目的としている。

1章では、過酸化水素酸化反応プロセスに多くみられる不均一系触媒反応のマイクロ化の効果を検討するために、ベンゼンの選択的水酸化反応によるフェノールの合成反応とフェノールの選択的水酸化反応による2価フェノールの合成反応を実施し、充填式マイクロリアクターを適用した場合の流路径や温度などの収率、選択率への影響を詳細に調べている。その結果、充填型マイクロリアクターでは、高圧損、触媒失活という課題はあるもののマクロ反応器に比べ固体触媒と原料液の接触効率、除熱効果により、単位時間あたりの収率の増加、選択率を増加できることを明らかにしている。

2章では、高圧損、触媒失活の課題を解決する新しいタイプのマイクロリアクターとして、TS-1触媒を成型した触媒薄膜とマイクロプレートを組み合わせた新規な壁面型マイクロリアクターを設計・試作した。1章で取り上げた代表的な複合反応（逐次・併発反応）である、液固系でのフェノールの選択的水酸化反応による2価フェノールの合成反応を開発したマイクロリアクターを用いて検討した結果、低圧損かつ触媒失活することなく安定に反応を行えることを示している。次に、種々のパラメータを変化させて実施した反応実験結果を解析した結果、マイクロ流路寸法の変化により厳密に選択率を変化できることを示し、装置形状により、境膜拡散速度をコントロールして反応を制御するという新しい操作法を提示している。

3章では、2章で提案したマイクロ流路寸法による反応制御を発展させて、マイクロ流体セグメント配列による選択率制御の可能性をシミュレーションから検討し、不均一系での複合反応（逐次・併発反応）において、配列の効果のある系と無い系を系統的に整理し、効果のある系では、マイクロ流体セグメント配列（マイクロ流体セグメントの寸法、形状、配置）の適切な設計が、境膜及び粒子内の拡散速度と反応速度のバランスを変化させ、その転化率および選択率のコントロールに多大な効果を有することを明らかにしている。

4章では、過酸化水素を利用した選択的酸化プロセスの確立を目指し、2-メチルナフタレンの触媒的酸化反応による2-メチル-1, 4-ナフトキノン（ビタミン K3）の合成を試みている。本反応の反応機構からビタミン K3の収率向上には80°C以上の高温での60%過酢酸酸化反応の制御が鍵になる。この反応は爆発を誘引しやすい暴走反応のため、これまで滴下法によっていた。これに対して60%過酢酸を130°Cという極めて高温で反応を実施できる連続マイクロリアクターシステムを開発し、最適操作条件を詳細に検討している。その結果、提案したシステムは迅速均質混合、高速熱交換（除熱）、精密滞留時間制御特性に優れており、60%近いビタミン K3の収率を得ることに成功している。さらに、工業化の可能性を実証する

ため、“過酸化水素酸化反応用マイクロ検証プラント”を製作・運転することで、その反応制御性の物質生産プロセスとしての有用性について確認を行っている。

最後に、本論文で得られた成果や今後の展望について総括している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、環境調和型化学反応プロセスの構築を目指し、過酸化水素を酸化剤として用いる選択的酸化反応に最適なマイクロリアクターの開発と、精密濃度分布設計、温度制御などの精密な反応制御のための方法論を確立することを目的とした研究の成果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 過酸化水素酸化反応のモデル反応としてベンゼンの選択的水酸化反応、フェノールの選択的水酸化反応を充填型マイクロリアクターで検討した結果、触媒と原料の接触効率を向上と温度厳密制御により単位時間あたりの収率の増加、選択率を増加できることを明らかにした。
2. TS-1触媒を成型した触媒薄膜とマイクロプレートを組み合わせた新規な壁面型マイクロリアクターを設計・試作した。これを用いて、上述のフェノールの選択的水酸化反応を実施した結果、充填型で見られた触媒失活を完全に抑制できること、2価フェノールの選択率をマイクロ流路幅で広範囲に制御できることを、実験及び解析から明らかにした。
3. 2. で示されたマイクロ流路幅による反応制御法に加えて、マイクロ流体セグメント配列による選択率制御法を提案した。種々の反応系に対してシミュレーションにより検討し、流路幅とセグメント配列によって外境膜及び粒子内での拡散速度を制御し選択率を変化できることが明らかにした。
4. 過酸化水素酸化反応の工業化を目標に、マイクロリアクターによるビタミン K3 の合成を実施した。反応メカニズムから考えてビタミン K3 の収率向上には80℃以上の高温での60%過酢酸酸化反応の制御が鍵になる。これに対して設計した連続マイクロリアクターシステムにより、迅速混合、高速熱交換、精密滞留時間の厳密制御で安全かつ高収率で生成物を製造できることを示した。

以上、本論文は、過酸化水素を酸化剤として用いる選択的酸化反応に対して、これまでのマクロな化学工学では取り扱えなかった新しい生産・操作手法を提示し、モデル構築から実生産検証に至るまで数値計算、実験の両面から明らかにするなど、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、博士(工学)の学位論文として価値のあるものと認める。また、平成19年2月20日、論文内容とそれに関連した事項についての試問を行った結果、合格と認めた。