

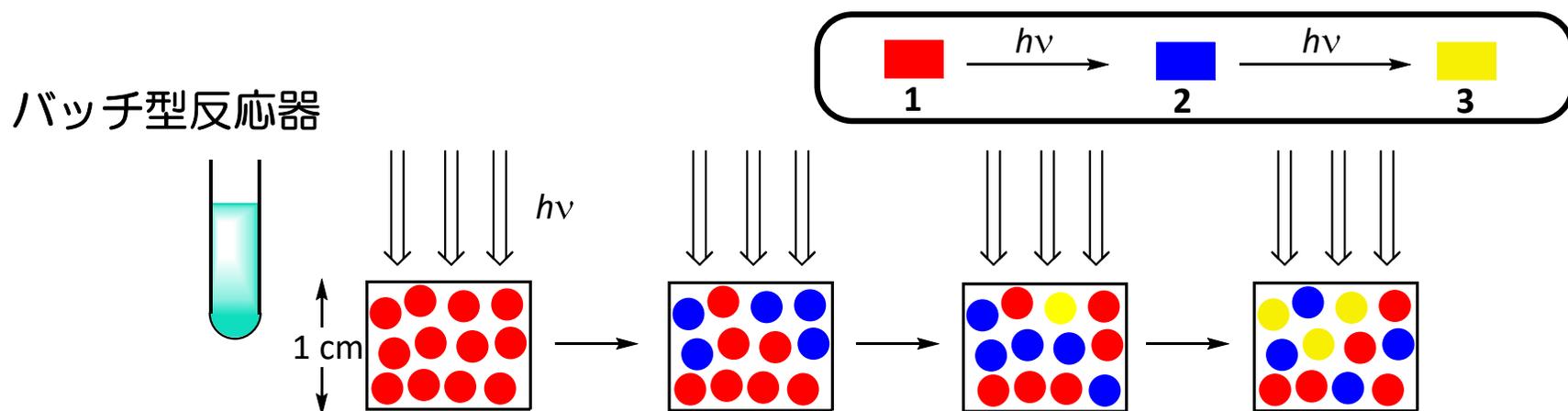
共同研究(JKA)

「高速度撮影システムを利用したマイクロリアクター内の反応挙動解析に関する研究」

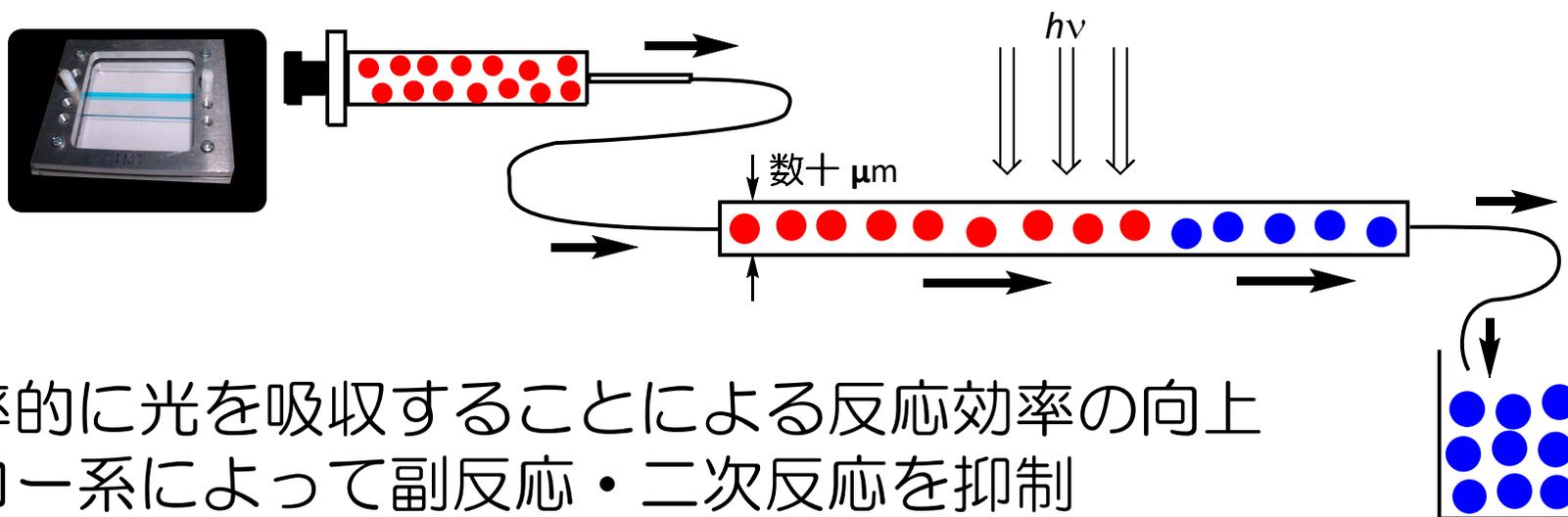
副主査研究員 西山 靖浩

(化学産業部)

研究背景：フローマイクロリアクター中での光反応



フローマイクロリアクター



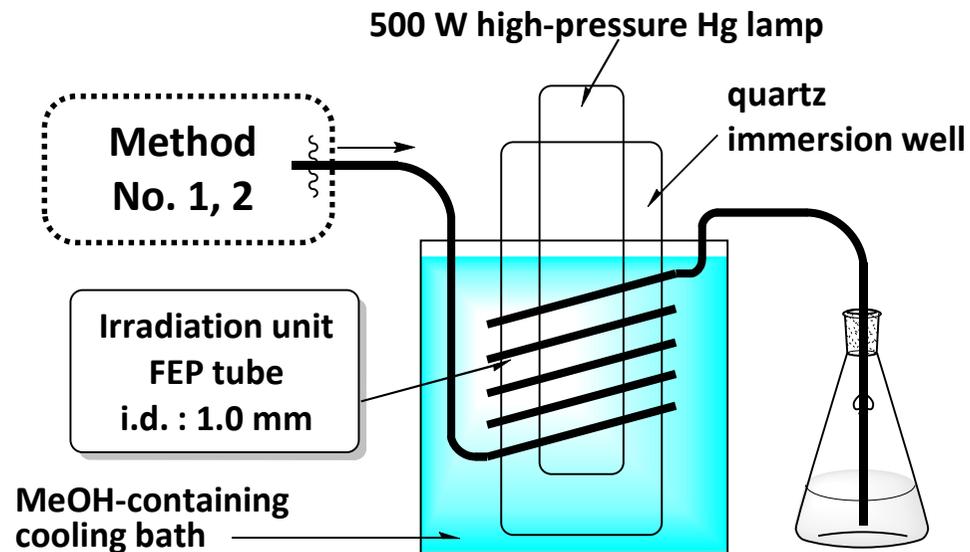
効率的に光を吸収することによる反応効率の向上
フロー系によって副反応・二次反応を抑制

ex.) V. Hessel, T. Noël, *et al.* *Chem. Rev.* **2016**, 116, 10276

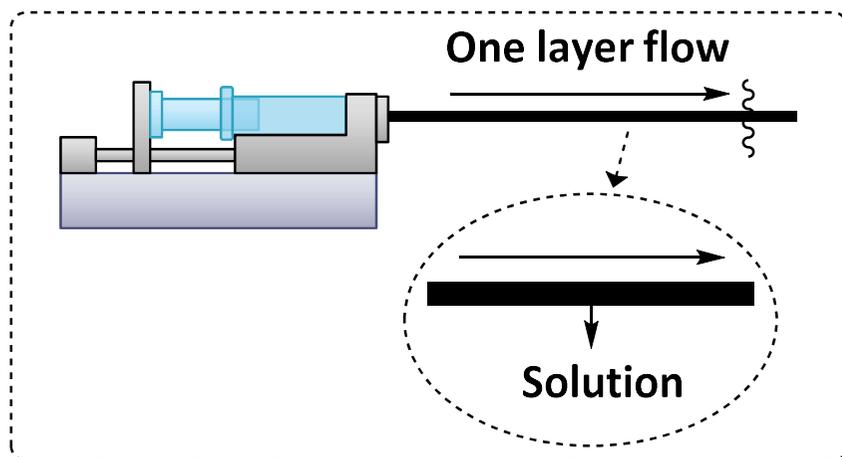
K. Mizuno, Y. Nishiyama, H. Ikeda, K. Kakiuchi, *et al.* *J. Photochem. Photobiol. C* **2016**, 29, 107.

研究背景：フローリアクター内でのフローモード効果

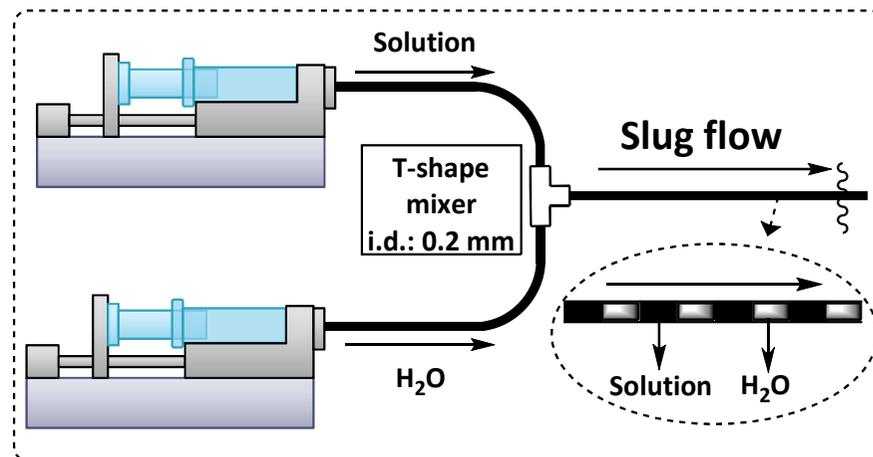
不活性試薬を用いたスラグ流条件を用いても、フローリアクター内での光反応効率を上げることができるのか？



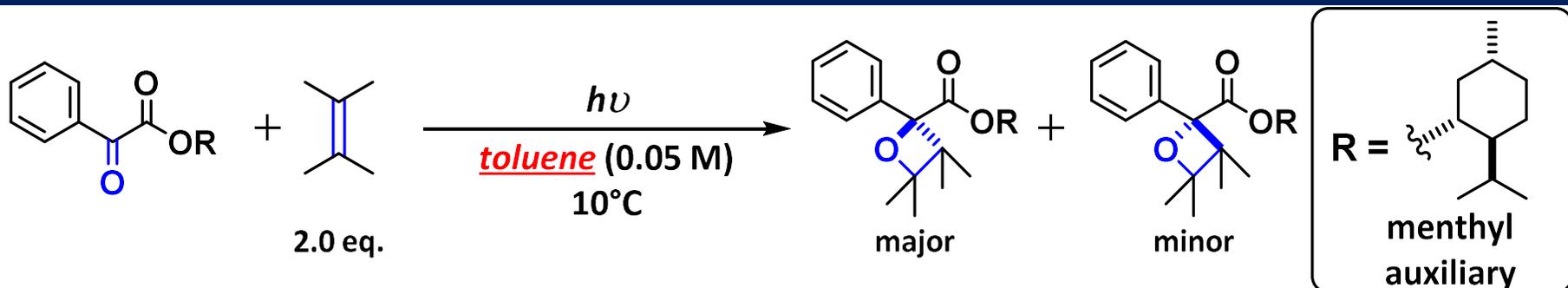
Method No.1: 通常流



Method No.2: 水とのスラグ流



研究背景：水を利用したスラグ流効果



J. Flow Chem. **2014**, *4*, 35.

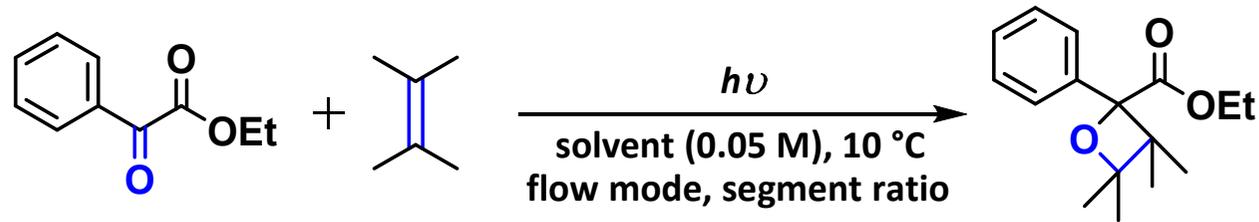
entry	method	solution flow rate (mL/min)	water flow rate (mL/min)	Irr. time (sec)	Conv. (%)	yield (%)	de (%)
1	<u>batch</u>			420	100	54	50
2	No.1 <u>Normal flow</u>	0.8		60	100	53	50
3	No.2	1.6	1.6	15	60	37	49
4	<u>Slug flow with water</u>	0.8	0.8	30	100	56	51

スラグ流にするだけで2倍速い光反応を達成

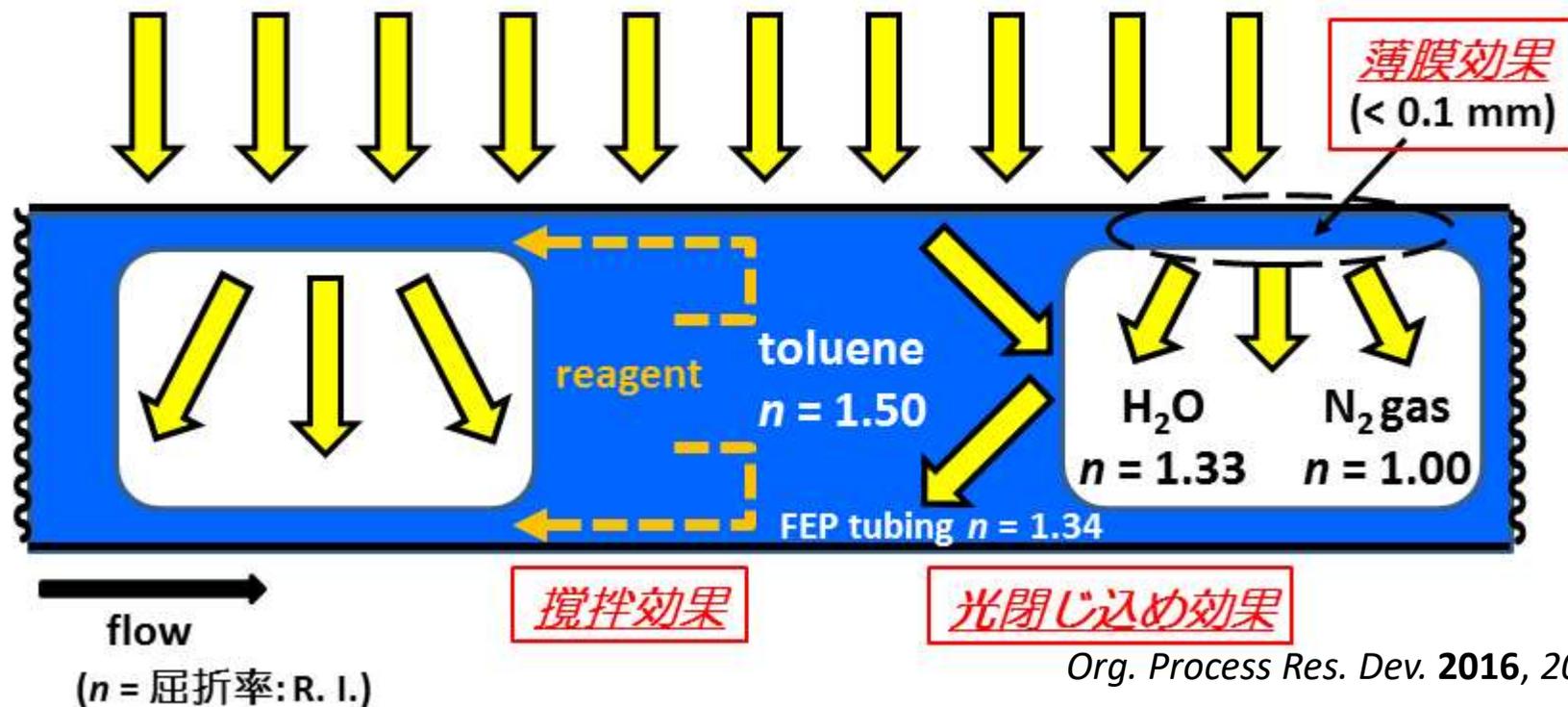
なぜ光反応が加速する???

研究背景：フローモード効果の更なる検討

なぜ不活性試薬を用いたスラグ流条件で光反応効率が上がるのか？



D. C. Neckers, et al. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 564.



Org. Process Res. Dev. **2016**, 20, 1626.

どの要因が反応効率の向上に寄与しているのかを明らかにする

提案公募研究: JKA共同研究



研究テーマ

「高速度撮影システムを利用したマイクロリアクター内の反応挙動解析」

チームメンバー

WINTEC

化学産業部：前田、森一、
西山
機械産業部：徳本、(小石)

奈良先端科学技術
大学院大学

垣内教授、森本准教授、
学生2名

高速でリアクター内を流れる溶液の挙動
を観察する

研究概要 (申請書類より)

構築する撮影システムの概要



微小領域の撮影は不利

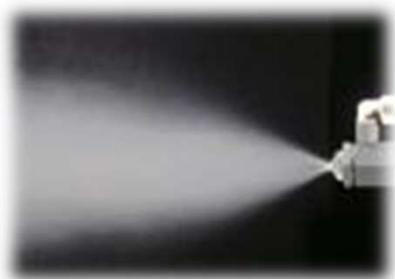
早い動きの確認は不利

微小領域で高速撮影対応

リアクター内部のブラックボックス化からの脱却を目指す

化学分野に加えて

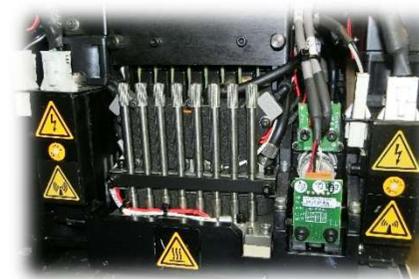
例えば



スプレーノズル先端の噴霧挙動

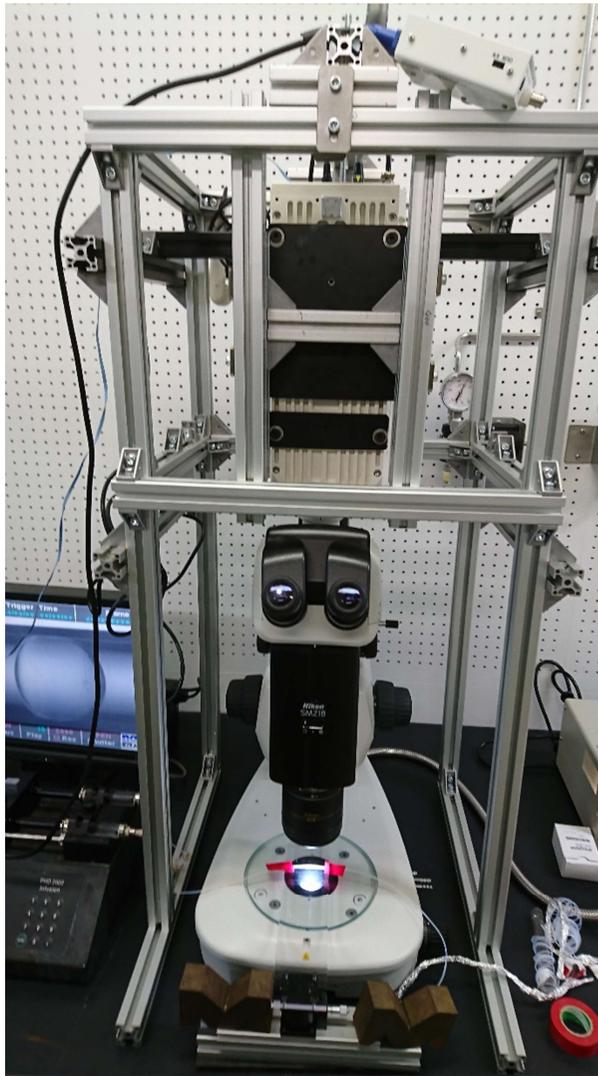


3Dプリンター(インクジェットタイプ)のノズル先端の噴霧挙動



微小領域の細かな動作確認が必要なモノづくり分野でも利用が期待

高速度カメラと顕微鏡を組み合わせた撮影システム



様々な微小領域の高速度撮影に対応可能

撮影結果

チューブ材質:テフロン
撮影フレーム:1000/秒

トルエン溶媒：水
流速 1.2 ml/min : 1.2 ml/min

ID 0 Scene 740 Trigger START Trigger Time 18/11/20 11:35:13.783557 Time -00000.524000



Nickname 1 CID 2630 Rec 1000 Shutter OPEN nac fx-K5

ID 0 Scene 741 Trigger START Trigger Time 18/11/20 11:45:57.811786 Time -00000.524000



Nickname 2 CID 2630 Rec 1000 Shutter OPEN nac fx-K5

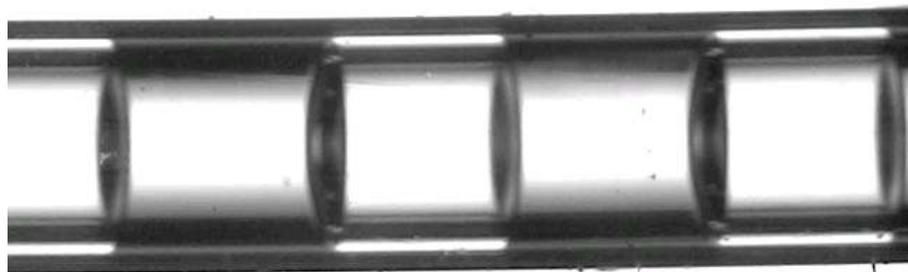
いずれも薄膜ができているようには見えない

撮影結果

トルエン溶媒：窒素
流速 1.2 ml/min : 1.2 ml/min

チューブ材質:テフロン
撮影フレーム:1000/秒

ID 0 Scene 752 Trigger START Trigger Time 18/11/20 16:08:32.612764 Time -00000.524000



Nickname 10 CID 2630 Rec 1000 Shutter OPEN nac 6x-K5

窒素でも薄膜ができていようには見えない

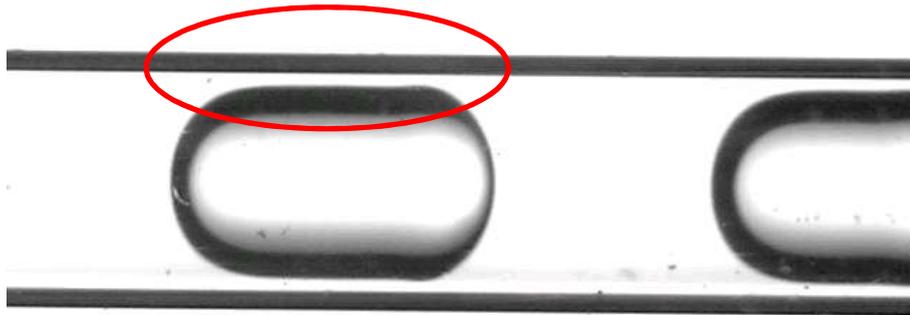
撮影結果

チューブ材質:テフロン
撮影フレーム:1000/秒

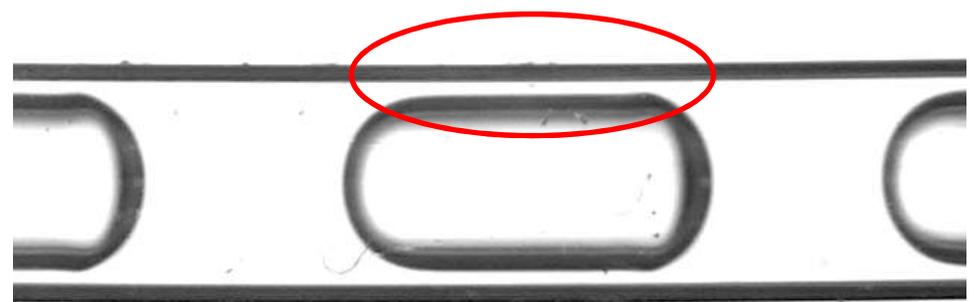
フルオラス溶媒：水
流速 1 ml/min : 1 ml/min

フルオラス溶媒：窒素
流速 1.2 ml/min : 1.2 ml/min

ID 0 Scene 751 Trigger START Trigger Time 18/11/20 15:25:32.076007 Time -00000.524000



ID 0 Scene 761 Trigger START Trigger Time 18/11/20 17:29:33.636243 Time -00000.524000



Nickname 9 CID 2630 Rec 1000 Shutter OPEN nac fx-K5

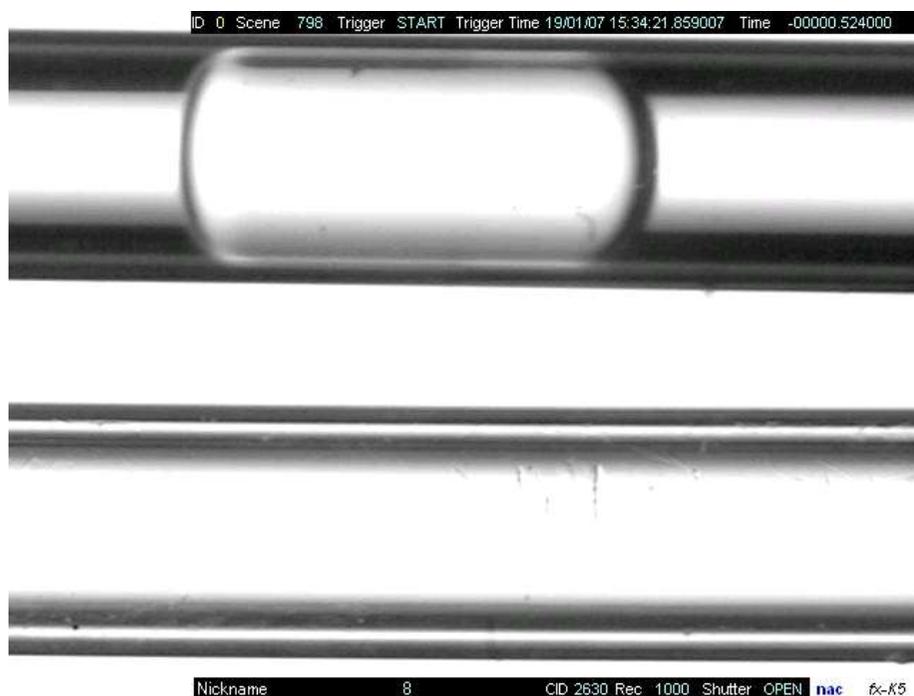
Nickname 16 CID 2630 Rec 1000 Shutter OPEN nac fx-K5

あきらかに薄膜の形成が確認できる

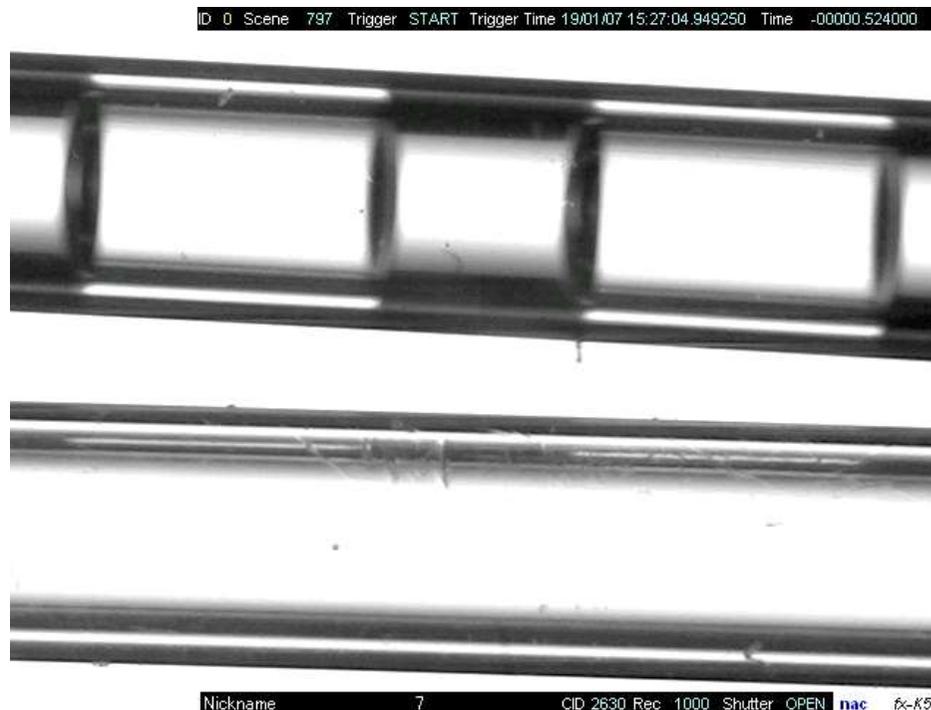
撮影結果

チューブ材質:テフロン
撮影フレーム:1000/秒

反応前溶液(トルエン) : 水
流速 1 ml/min : 1 ml/min



反応前溶液(トルエン) : 窒素
流速 1.2 ml/min : 1.2 ml/min



反応前溶液でも薄膜の形成が確認できない

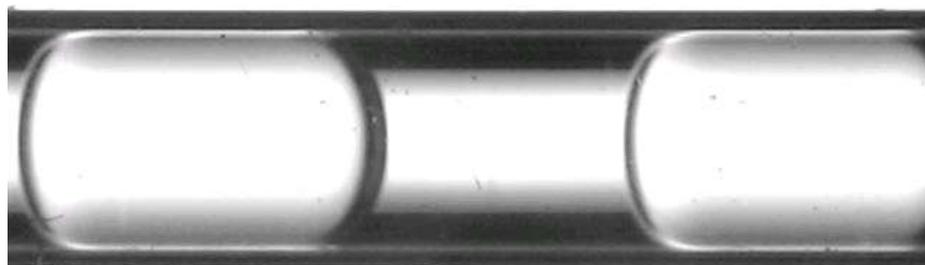
撮影結果

チューブ材質:テフロン
撮影フレーム:1000/秒

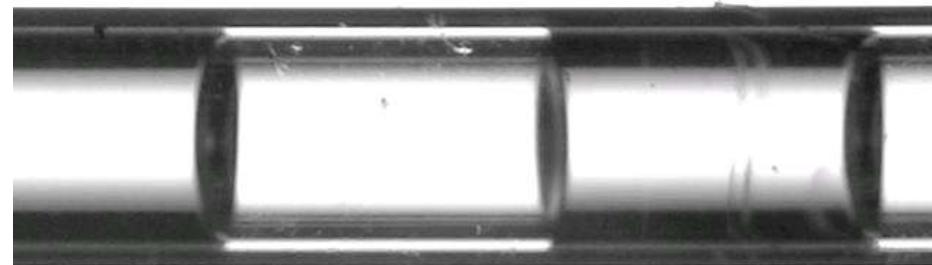
反応後溶液(トルエン) : 水
流速 1 ml/min : 1 ml/min

反応後溶液(トルエン) : 窒素
流速 1.2 ml/min : 1.2 ml/min

ID 0 Scene 767 Trigger START Trigger Time 18/11/29 10:45:17.411021 Time -00000.524000



ID 0 Scene 765 Trigger START Trigger Time 18/11/29 10:23:33.544707 Time -00000.524000



Nickname 3 CID 2630 Rec 1000 Shutter OPEN nac fx-K5

Nickname 1 CID 2630 Rec 1000 Shutter OPEN nac fx-K5

反応後溶液でも薄膜の形成が確認できない

結果のまとめ

今回の光反応において、薄膜効果は非常に小さい
(影響はほぼ無視できる)

加えて

攪拌効果も影響は小さい (光反応結果より)



スラグ流により反応促進は光閉じ込め効果が主要因

本手法は光反応特有の加速手法として
応用が期待できる

(論文投稿準備中)