

2P019

顕微ラマンイメージングを用いたマイクロリアクター内の 液液混合過程の定量観察

青学大・理工

○岡島 元, 山田 志織, 望月 眞馬, 坂本 章

Quantitative observation of liquid-liquid mixing process in a micro-reactor by micro-Raman imaging

○Hajime Okajima, Shiori Yamada, Shinma Mochizuki, Akira Sakamoto
College of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University, Japan

【Abstract】 Micro-reactors, μm -sized flow reaction devices, recently attract much attention, since they enable minimal size reaction with precisely controlled reaction conditions. To design a suitable reactor, it is important to observe molecular distribution inside the reactor *in situ*. In this study, we utilized Raman imaging and micro Raman spectroscopy to elucidate mixing process of benzene and cyclohexane inside a Y-shaped micro-reactor. From Raman images at the mixing place and its lower reaches (Fig. 1), it is found that the laminar flow gradually disappears with time-scale of a few seconds. Precise observation and analysis of the mixing process was carried out with micro Raman spectroscopy (Fig. 2). The Raman intensity distributions of benzene are well explained by the diffusion equation. The diffusivities estimated from our results agree with the reported value of benzene. These results indicate that the quantitative *in situ* observation of micro-reactors is possible by Raman spectroscopy.

【序】 マイクロリアクターは μm サイズのフロー型反応場として近年注目されている。これは、従来のバッチ系での反応に比べて微量での反応が可能であるほか、温度や滞留時間などを精密に制御できるという優位性を持っている。反応に最適リアクターをデザインするためには、その内部の分子分布を調べるのが重要である。ラマン分光は分子選択的な *in situ* 観測に優れている。そこで本研究では、顕微ラマン分光およびラマンイメージングを応用し、マイクロリアクターでの2液混合過程の観測を行った。これによりラマン分光によるリアクター内部の定量観察の性能を評価した。

【実験】 Y字型マイクロリアクターを用いてベンゼンとシクロヘキサンを混合し、複数のラマン分光にてリアクター内部を観測した。流路幅 $1000\ \mu\text{m}$ 、深さ $100\ \mu\text{m}$ の石英製リアクター (TS21A-2, COVALENT) を使用し、シリンジポンプ (YSP-101, YMC) にて2液を流し混合した。ラマンイメージング測定は、次元圧縮ファイバーを用いた多点同時測定方式のラマンイメージング装置[1]を使用し、 $2 \times 2\ \text{mm}$ の範囲を 16×16 点に分割して測定した。ラマン励起レーザーは $785\ \text{nm}$ 、 $144\ \text{mW}$ (試料部) のものを用い、 500 秒の露光で全 256 点からのスペクトルを一度に取得した。顕微ラマン分光測定は、 10 倍対物レンズ、 $200\ \mu\text{m}$ ピンホールを用いた共焦点顕微光学系を使用し、2液の合流点より下流 $9\ \text{mm}$ を、流路を横断する方向に走査測定した。ラマン励起レーザーは $632.8\ \text{nm}$ 、 $8\ \text{mW}$ (測定点) のものを用いた。1点の測定を露光 5 秒で行い、 $22\ \mu\text{m}$ 間隔に計 51 点のスペクトルを取得した。

【結果と考察】 ラマンイメージングによるリアクター内部の観測は、純ベンゼンと純シクロヘキサンとを混合し、2液の合流点とその下流を測定することで行なった。送液の流量 0.01 mL/min での測定結果を Fig. 1 に示す。各位置での混合溶液のスペクトル (Fig. 1-c) ではベンゼン (992 cm^{-1}) とシクロヘキサン (801 cm^{-1}) のラマンバンドが明瞭に観測される。それらのバンドの面積強度イメージ (Fig. 1-a, b) により、ベンゼンとシクロヘキサンがリアクターの左側と右側に偏って分布して流れる様子 (層流) が確認された。その偏りは合流点付近 (Fig. 1 上段) では顕著であるが、そこから 15 mm 下流では両分子が混じり合う様子が見られた。この流量では 15 mm 下流は時間差 9 秒に対応するため、秒単位の時間スケールで、層流から混合した流れへと流動状態が変化していくことが観察できたと言える。

顕微ラマン分光によるリアクター内部の観測は、ベンゼン-シクロヘキサン溶液 (1.0 mol L⁻¹) と純シクロヘキサンとを混合して行なった。2液の合流点からの距離を固定し、流量を変えた測定をすることにより、合流してからの経過時間の異なる溶液中でのベンゼンのラマンバンドの強度分布を調べた (Fig. 2)。流量が小さくなるにつれて、すなわち合流後から時間が経つにつれて、強度分布 (ベンゼンの濃度分布) が広がる。この強度分布を、ステップ関数を初期値とした拡散方程式で近似した。

$$A \left(1 - \operatorname{erf} \left[\frac{\Delta x}{2\sqrt{k\Delta t}} \right] \right) + B$$

ここで、 A, B はフィティングパラメータ、 Δx は中央からの距離、 Δt は経過時間、 k は拡散係数である。 Δt を流量から求め、 k の値を決定すると約 $1.9 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ となり、シクロヘキサン中のベンゼン分子の拡散係数 $1.89 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [2] と良く一致する。このことからリアクター内部の定量的な *in situ* 観測に顕微ラマン分光が有用であることが確かめられた。

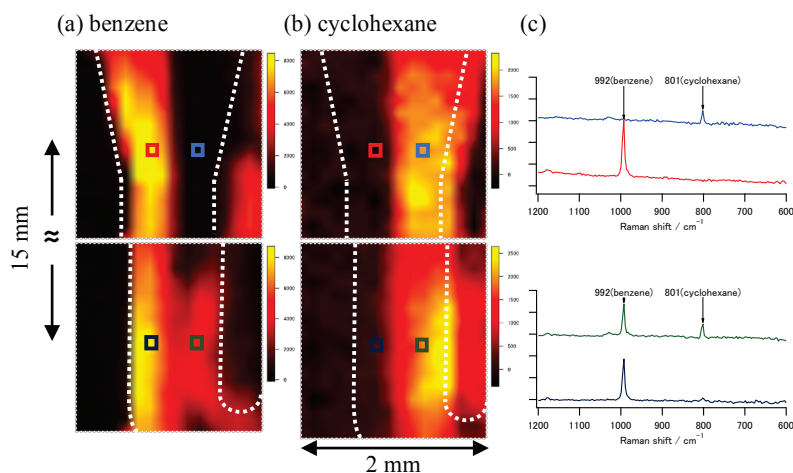


Fig. 1. Raman intensity distributions of (a) benzene (992 cm^{-1}) and (b) cyclohexane (801 cm^{-1}) of mixed solution in a micro-reactor. White broken lines indicate the edge of the reactor. (c) Raman spectra of the solution at several points. Upper images were measured at the place where benzene and cyclohexane were just mixed, bottom images were at 15-mm lower from the mixing place, which corresponds to 9 s after mixing.

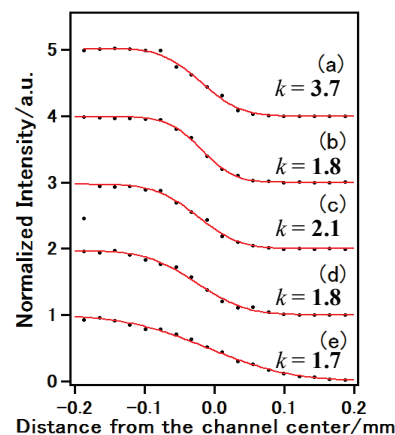


Fig. 2. (Dots) Raman intensities of benzene against the distance from the channel center. (Lines) their curve fittings. The data were acquired with different flow rates; (a) 0.10, (b) 0.070, (c) 0.050, (d) 0.030 and (e) 0.010 mL min⁻¹, which corresponds to 0.27, 0.39, 0.54, 0.90 and 2.7 s time delays, respectively. The diffusivities k (in $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) obtained from the fittings are shown in the graph.

【参考文献】

- [1] A. Sakamoto, *et al.*, 7th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS-7), A-002 (2013). [2] 日本化学会編, “改訂5版 化学便覧 基礎編”, 丸善 (2004)