

(東工大院理工) ○松下慶寿・大場伸子・熊田信次・若林和仁・酒田耕作・鈴木正・市村禎二郎

Photochemical Reactions in Microreactors(Tokyo Tech.) Yoshihisa Matsushita, Nobuko Ohoba, Shinji Kumada, Kazuhito Wakabayashi,
Kosaku Sakeda, Tadashi Suzuki, Teijiro Ichimura

【序】 幅サブミクロンオーダーから数百 μm のマイクロチャンネル内の微小空間を化学反応・物質生産のための場として利用するマイクロリアクターが近年注目されている。比表面積が大きい、また拡散距離が極めて短かく、混合、熱交換が高速に起きるといった微小空間の特性を活かした反応系の開発が進められている。一方、このマイクロリアクターの特性を光反応に応用しようという試みはまだほとんど行われていないと言える。そこで我々は、光源と反応場の特徴を有効に組み合わせたマイクロ光化学プロセスの開発を目指し研究を行っている。

本発表では特に光触媒を担持させたマイクロリアクターを用いた反応系について報告する。マイクロリアクター内壁に光触媒薄膜を担持させれば、比表面積が極めて大きいことから反応効率が上がるのが期待される。従来のバッチ式反応容器で用いられるような光触媒の粉末懸濁液を使った手法では、反応容器のサイズによっては内部まで光が届きにくくなり、また反応後に触媒を分離するといった作業が必要になる。一方、触媒を膜などに固定したシステムでは触媒を分離するプロセスは不要であるが、相対的な光触媒面積が低くなるという欠点がある。マイクロリアクターを用いればこのような問題が回避され、より効率的に反応が進むと考えられる。本研究では光触媒薄膜を流路内に焼成させたマイクロリアクターを用い、光触媒の酸化力を用いた環境汚染物質の分解、光触媒によるアルデヒド、ニトロ化合物の還元、アミンのアルキレーションといった有機反応を高効率に実現する手法を開発している。

【実験および考察】 環境汚染物質のモデル化合物として 3-クロロフェノール、ビスフェノールA、ジメチルホルムアミドを用いてマイクロリアクターをその光分解に応用した。反応容器のみならず装置全体の小型化を達成するため、光源としてレーザー、紫外ランプに加え、紫外発光LED(UV-LED)を用いた光分解を試みた。用いたLEDは中心発光波長 365 nm および 385 nm、半値全幅 20 nm、出力 2.2 mW で、これを二酸化チタンを担持した幅 500 μm 、深さ 100 μm 、長さ 40 mm のマイクロ流路上に並べ照射を行った。試料水溶液をシリンジポンプで流路に導入し、流速により照射時間を制御した。試料濃度 5.0×10^{-4} M、滞留時間 5.0 秒の場合 3-クロロフェノールで分解率 30 %、ビスフェノールA で分解率 13 % とバッチ反応容器の場合と比べ極めて短時間に高い分解率が得られることが明らかとなった。

反応の機構について検討するため、ジメチルホルムアミドの分解反応について Langmuir-Hinshelwood 機構を仮定したプロットを作成した。(Fig. 1) 実験結果から同機構によって

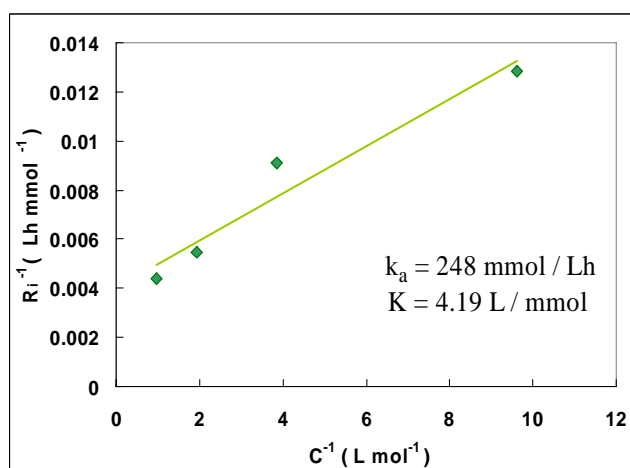


Fig. 1 ジメチルホルムアミドの光分解の Langmuir-Hinshelwood プロット

$$1/R_i = 1/k_a + 1/k_a KC$$

R_i : initial reaction rate C : initial concentration

k_a : apparent reaction rate constant

K : adsorption coefficient

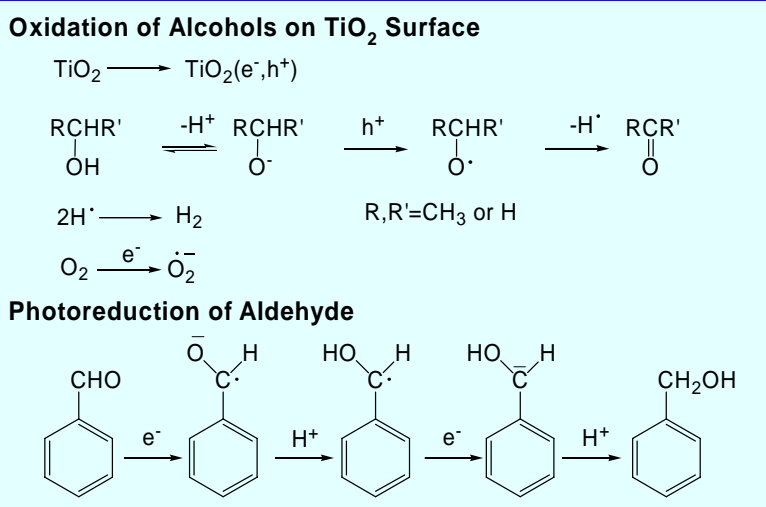
マイクロリアクター内の分解反応が進行していることが明らかとなった。ついで現実の半導体、液晶、化学薬品合成などのプロセスで排出される有機溶剤排気ガスの処理水を環境基準以下の濃度に浄化するシステムの構築を目指し、より高濃度の溶液、難分解性物質、あるいは分解過程で副反応の起きるような系でも最終生成物のCO₂まで分解を進行させるリアクターの開発を進めているので詳細を報告する。

次にアルコール溶媒中でのアルデヒド、ニトロ化合物の還元反応について検討を行った。まず二酸化チタンを担持したマイクロリアクターにアセトアルデヒドのメタノール、エタノール、メタノール、2-プロパノール溶液を導入、波長 365 nm の UV-LED を照射し、反応物をガスクロマトグラフで分析した。

この際の光還元機構は右のスキームのように表されるものと考えられる。アルコールのpKa、反応中間体となるアルコキシラジカルの安定性に応じて反応の収率が左右されること、酸素飽和条件下では反応が進行しないことなどから、このスキームにしたがってマイクロリアクター内壁の二酸化チタン上で還元反応が進行することが確かめられた。(Table 1) ベンズアルデヒド濃度 1.0x10⁻³ M のエタノール溶液に 60 秒の UV-LED 照射で、収率 10.7% のベンジルアルコールが生成した。

ついで 同じく二酸化チタンを担持したマイクロリアクターを *p*-ニトロアセトフェノン(Scheme 2)、および *p*-ニトロトルエンの還元反応に適用した。濃度 1.0x10⁻³ M のエタノール溶液に 365 nm UV-LED を照射したところ、*p*-ニトロアセトフェノンの場合には 180 秒照射で *p*-アミノアセトフェノンの収率 93%、*p*-ニトロトルエンの場合には 60 秒照射で *p*-トルイジンの収率 46% とバッチ系に比べ極めて短時間で高い収率を得ることができた。

さらに顕微分光法を用いてマイクロリアクター反応場を解析した例、光触媒リアクターに層流を用いた反応物分離用リアクターを組み合わせた反応システム、リアクターを積層化した場合の光損失、最適な流路形状、光源の性質等を考慮しながらナンバリングアップ手法を探った結果などについて紹介し、省資源、省エネルギー、環境負荷低減型の新規マイクロ化学プロセスの実現についての考察を行う。

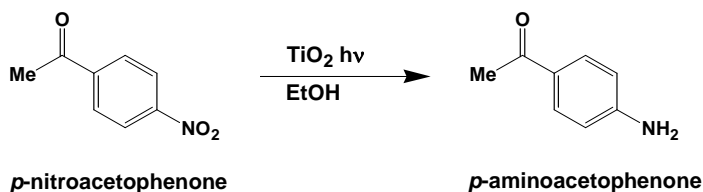


Scheme 1 光触媒上でのベンズアルデヒドのベンジルアルコールへの還元

solvent	irradiation time (sec)	Benzaldehyde	yield (%)	
			Benzaldehyde	Benzylalcohol
ethanol(a)	0	100	100	0
ethanol(a)	5	99.8	99.8	0.2
ethanol(a)	10	99.0	99.0	1.0
ethanol(a)	20	97.2	97.2	2.9
ethanol(a)	30	95.6	95.6	4.6
ethanol(a)	60	90.3	90.3	10.7
methanol(a)	20	97.6	97.6	2.5
2-propanol(a)	20	99.2	99.2	0.8
ethanol(b)	20	100	100	0

(a) 窒素飽和 (b)酸素飽和条件下

Table 1 365 nm UV-LED 照射によるベンズアルデヒドの還元



Scheme 2 *p*-ニトロアセトフェノンの光還元

さらに顕微分光法を用いてマイクロリアクター反応場を解析した例、光触媒リアクターに層流を用いた反応物分離用リアクターを組み合わせた反応システム、リアクターを積層化した場合の光損失、最適な流路形状、光源の性質等を考慮しながらナンバリングアップ手法を探った結果などについて紹介し、省資源、省エネルギー、環境負荷低減型の新規マイクロ化学プロセスの実現についての考察を行う。