

## マイクロリアクターによる光触媒反応

(東京工業大学大学院理工学研究科) 松下 慶寿・岩澤 茉有子・大場 伸子・熊田 信次・  
酒田 耕作・鈴木 正・市村 禎二郎

$\mu\text{m}$  スケールの微小な流路を化学反応・物質生産の場として用いるマイクロリアクターの研究が最近活発に行われるようになってきている。高速混合、高速熱交換、高い比表面積、層流の形成が容易、といった特性を生かした反応系の開発が進められている。我々はマイクロ流路内壁に光触媒薄膜を形成した、光触媒反应用マイクロリアクターを開発した。マイクロフロー型リアクターの特性を光触媒反応に応用すれば、特に光触媒微粉末を用いるようなバッチ式マクロ反応容器に比べ以下のような効果が期待できると言える。

- (1) 極めて大きい比表面積が容易に実現でき、界面、壁面を用いた反応性の向上、新規な反応も期待できる。
- (2) 光触媒微粉末による光の散乱、吸収という問題が回避され、反応領域全体への均質な光照射が可能となる。また触媒の分離という作業も必要なくなる。
- (3) 流速の制御により反応時間、光照射時間を精密に制御でき、また反応物が系に滞留しないことから、反応中間体がさらに光触媒と作用して起きるような副反応を制御できる。
- (4) レイノルズ数が極めて小さくなるため層流の形成が容易で、分離、抽出などの機能との複合化、あるいは多相流を用いた反応性の向上が可能となる。

光触媒として酸化チタン薄膜を流路内に焼成させたマイクロリアクターを用い、環境汚染物質の分解、有機化合物の酸化・還元、アルキル化といった化学反応の高効率化を実現するための研究を行った。光触媒による有機化合物の酸化・還元は極めて短時間に高効率に進行した[1,2,3]。断面  $500 \times 500 \mu\text{m}$  のマイクロリアクターに  $1.1 \text{ mM}$  の *p*-クロロフェノール水溶液を導入して光出力  $9.8 \text{ mW}$  の  $365 \text{ nm}$  UV-LED を照射すると、75 秒の反応時間で分解率は  $10 \%$  であった。さらにこの流路内に気体を同時注入して、気体が流路中央、液体が光触媒を担持した壁面近くを流れる気液固三相流を形成させると、酸素を導入した場合その流速  $750 \mu\text{L}/\text{min}$ 、試料の反応時間  $14$  秒で分解率  $44 \%$  と、反応の効率が著しく高められることが明らかとなった(Fig. 1)。

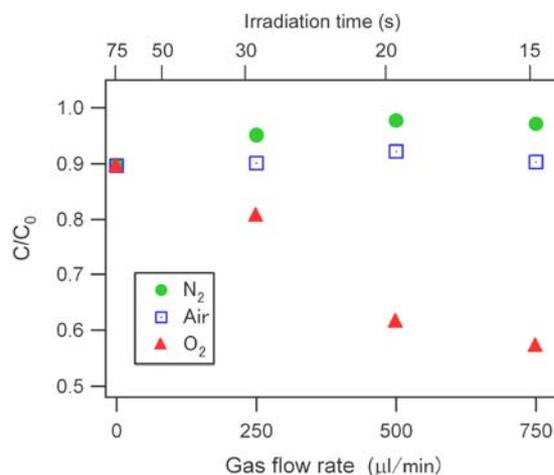
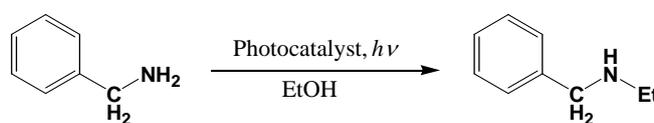


Fig. 1 気液固三相流中での *p*-クロロフェノール水溶液の酸化分解

アミンのアルキル化に関してはバッチ系と異なる反応性を発現する系も見出された。白金を担持した酸化チタン微粉末を分散させたバッチ式リアクターでは  $400 \text{ W}$  水銀ランプ  $5$  時間照射で Scheme 1 のようなアルキル化が収率  $84 \%$  で進行するが、白金を担持しない酸化チタンを用いた場合には、反応は全く進行しなかったと報告されている[4]。一方で白金を担持しない酸化チタンを用いた断面  $300 \times 500 \mu\text{m}$  マイクロリアクターにベンジルアミンのエタノール溶液を導入、



Scheme 1 ベンジルアミンの N-エチル化

Scheme 1 のようなアルキル化を行わせると、 $9.8 \text{ mW}$  の  $365 \text{ nm}$  UV-LED  $90$  秒照射で  $90 \%$  以上と、短時間で高い収率が得られた。またマイクロ流路の比表面積を増大させるに従って収率が增大することが明らかとなった。

さらにこのような反応系の選択的有機合成反応への応用、またその迅速性を活かした触媒、反応条件のスクリーニングの実現を目指し研究を進めている。

- [1] Y. Matsushita, S. Kumada, K. Wakabayashi, K. Sakeda, T. Ichimura, *Chem. Lett.*, **2006**, 35, 410.
- [2] 松下慶寿, *ファインケミカル*, **2006**, 35, 56.
- [3] T. Ichimura, Y. Matsushita, K. Sakeda, T. Suzuki, *Photoreactions*, in *Microchemical Engineering in Practice*, ed. By T. R. Dietrich, Blackwell Publishing, **2006**.
- [4] B. Ohtani, H. Osaki, S. Nishimoto, T. Kagiya, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 308.