

(論文内容の要旨)

本論文は、マイクロ空間を利用した迅速混合、相移動などの特長に基づく液々二相系の新規な反応操作論の構築を目的とした研究の成果をまとめたものであり、5章、緒論、総括より成っている。

緒論では、液々二相系操作を化学反応の可逆性、分配相などによって分類したのち、既往の研究から各操作の重要因子を抽出し課題を整理している。一方、液々二相操作においてマイクロ精密操作のポイントを既往の研究の整理からまとめ、上記課題を解決するための手段としての可能性を言及している、この考察に基づき、迅速混合に基づくマイクロ抽出、解乳化デバイスの開発、液々マイクロ精密操作法の確立と有機合成の選択率制御や高分子精密合成への応用を本研究の目的として明確にしている。

第1章では、液々操作での重要な因子である迅速抽出操作を実現するために、3通りの混合方法（平行二相流、セグメンティドフロー、エマルション）を利用した液々抽出の有効性を比較検討している。その結果、平行二相流では抽出平衡に至るまでに長い滞留時間が必要であるのに対して、セグメンティドフローを利用した抽出操作では液滴内部に発生する内部高速循環流によって、混合が促進されること、流量、油水流量比などの操作条件によって抽出速度の制御が可能であることを示し液々系の精密反応に有用であることを明らかにしている。

第2章では第1章で検討したエマルションを利用した抽出操作で生成される安定なエマルションを迅速に液々分離するためのマイクロ空間を利用した新規なエマルションの解乳化装置を提案している。この装置は扁平な流路と濡れ性の異なる二つの流路壁面（PTFE、ガラス）を有するアセンブル式の装置で、連続相、分散相と流路壁面との相互作用の違いによって油滴の合一が促進される仕組みを利用したマイクロ空間ならではの特徴を具現化したもので、安定なエマルションについてもミリ秒オーダーの滞留時間で連続解乳化することに成功している。

第3章では第1章、第2章の二相系の操作方法を踏まえて、実際の反応系への適用を試み、フェノールの酸化重合反応においてフェノール二量体の選択率の向上に取り組んでいる。均相系反応ではT-ミキサーを利用したマイクロ混合により、バッチリアクターに比べて選択率が格段に向上することを見いだしている。二相系反応では、マイクロ液滴形成による物質移動促進の効果は限定的であったが、逐次反応の素反応制御に有用な方法であることを示している。

第4章では第3章の実験結果を発展させて、一般的な1次の逐次反応と平衡反応系に関して、液々二相系とマイクロ空間の利用が目的生成物の選択性向上をもたらす条件を数値計算によって検討している。その結果、原料および目的生成物の二相間の分配関係を適切に選択することにより、均相系を越える目的生成物の収率向上が可能となること、二相の体積比、および液々界面積が収率向上の重要な操作因子となることを明らかにしている。これらの結果は、これまで経験的に実施してきた種々の液々二相系反応を扱う場合に、定量的な操作指針を与える有用な知見を与えている。

第5章ではセグメンティッドフロー（スラグ流）の液滴を均一反応場として利用し、ポリマー分子量分布の厳密する新規な手法を提案し、ポリスチレン及びメタクリル酸メチルのラジカル重合の制御を試みている。スラグ内に発生する循環流による原料液の迅速な混合及び隣接する水スラグからの迅速除熱効果によって、生成ポリマーの分子量の単分散性が飛躍的に向上させることに成功している。さらに、スラグ内に両親媒性溶剤を添加し、その溶剤のスラグ間の物質移動を利用することで生長反応を制御し、生成するポリマー分子量の精密制御が可能となることを示し、提案法の有用性を明らかにしている。

最後に、本論文で得られた成果や今後の展望、さらには実プロセスへの適用性へのシナリオ等について総括している。

(論文審査の結果の要旨)

液々二相系は工業的に広く採用されており、プロセス全体の効率化の観点から有効な系であるが、混合や物質移動などの多くの移動過程が複雑に関与するため、各操作の精密制御法のさらなる高度化が不可欠である。本論文では、マイクロ空間を利用した迅速混合、相移動などの特長に基づく液々二相系の新規な反応操作論の構築を目的とした研究の成果をまとめたものである。以下にその概要を記す。

1. マイクロ空間における代表的な 3 通りの混合方法（平行二相流、スラグ流、エマルジョン）を利用した液々抽出操作の有効性を比較し、抽出、相分離の総合的な観点からマイクロスラグ流の操作性が優れていることを明らかにした。
2. 抽出操作で強く求められている効率的な二相分離法として、マイクロ空間内での流体と壁面との濡れ性の差を利用したマイクロ解乳化装置を開発し、1 ヶ月以上安定なエマルジョンを 0.1 秒の通過時間で解乳化できることを実証し、マイクロ流路の壁面利用の有用性を示した。
3. フェノール二量体を製造する酸化重合反応を取り上げ、マイクロ混合及び液々二相システムの有用性を検討した。均相系反応システムでは、マイクロ混合によって選択率が大幅に向上することを、一方、反応生成物を迅速に抽出する二相系反応システムも逐次反応の素反応制御に有効であることを示した。
4. 液々抽出を利用した反応操作法を確立するために、1 次の逐次反応系と平衡反応系において目的生成物の選択性向上に寄与する条件を数値計算により検討し、その操作指針を初めて提示した。
5. マイクロスラグ流を利用した高分子重合反応の制御法を提案した。スラグ内の高速循環流による熱移動、物質移動を制御することによって、狭い分子量分布で任意の平均分子量の高分子を製造できることを示し、マイクロスラグ流の優位性を明らかにした。

以上、本論文は、液々二相系の反応操作、物質移動操作に対して、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、その速度過程を数値計算、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21年1月27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。