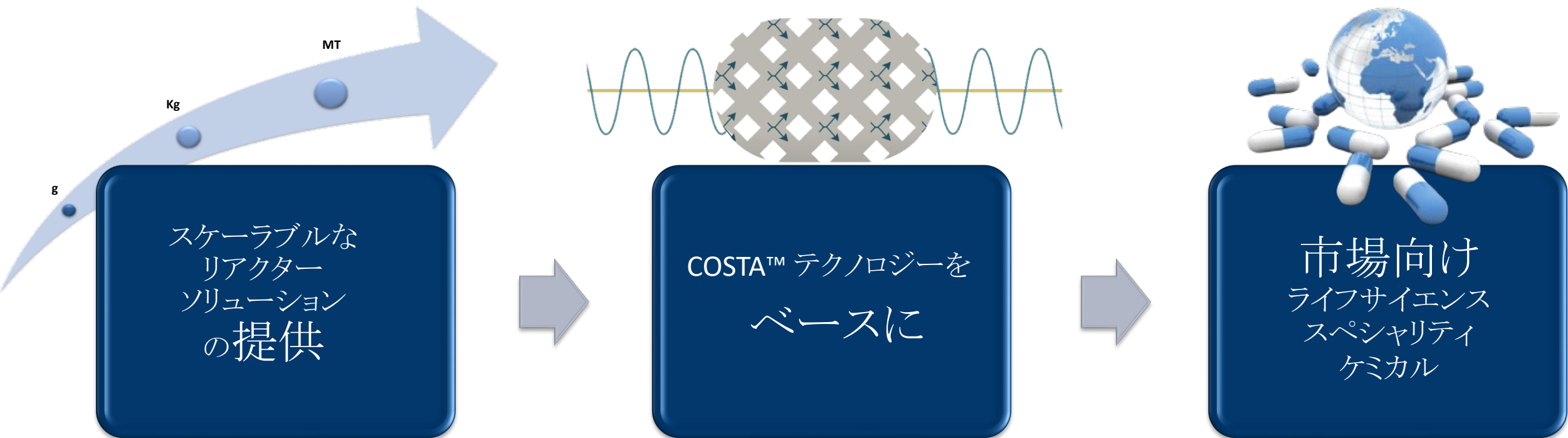


フローリアクター技術で実現するスケラブルな光・電気化学 Hannes Gemoets, CTO - Creaflow

2022年9月28日 | 第13回 産業応用のための連続フローリアクター技術 | オーストリア、グラーツ

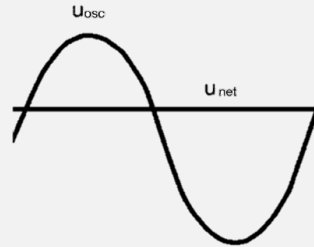
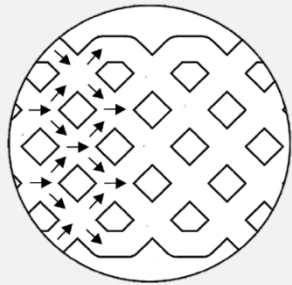
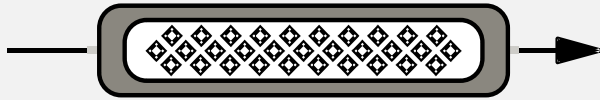


Creaflow

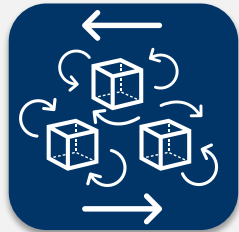


COSTA™ テクノロジー

動作原理について



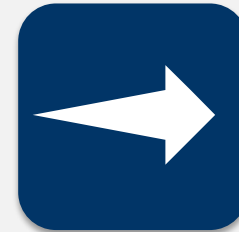
- ◆ リニアプレートフローリアクターでの連続処理
- ◆ 振動フローレジーム
- ◆ プロセスチャンネルに配置されたスタティックミキシングエレメント



完全な
プロセス制御



組立式ユニット
モジュラー

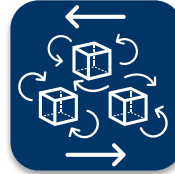
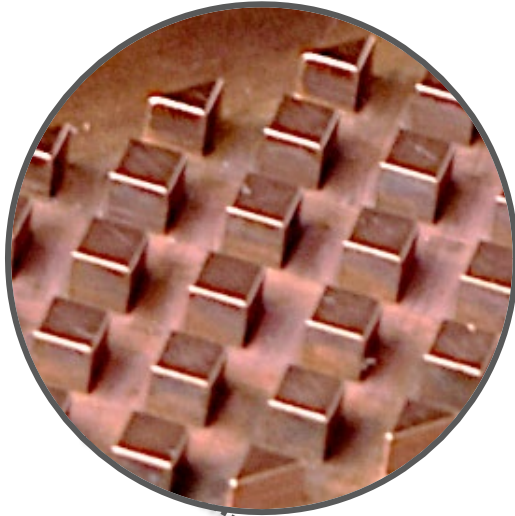


単一技術による
スケールアップ戦略

特許 WO2019/224376 A1 (フローリアクターおよびその使用)

COSTA™ テクノロジー

優れたプロセス制御



低流量ミキシング

純流量に依存しない強力で調整可能なミキシング



温度制御

プロセス流路の下に熱交換器を一体化したシステム



プラグフロープロファイル

振動流の重ね合わせにより、放物線状の境界層が排除されます



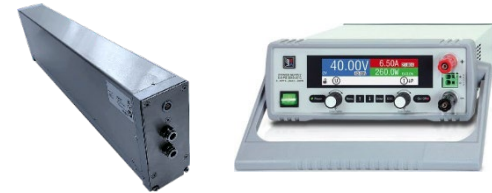
COSTA™ テクノロジー

組立式ユニット モジュール式

ウインドウズ



アクティベーションソース



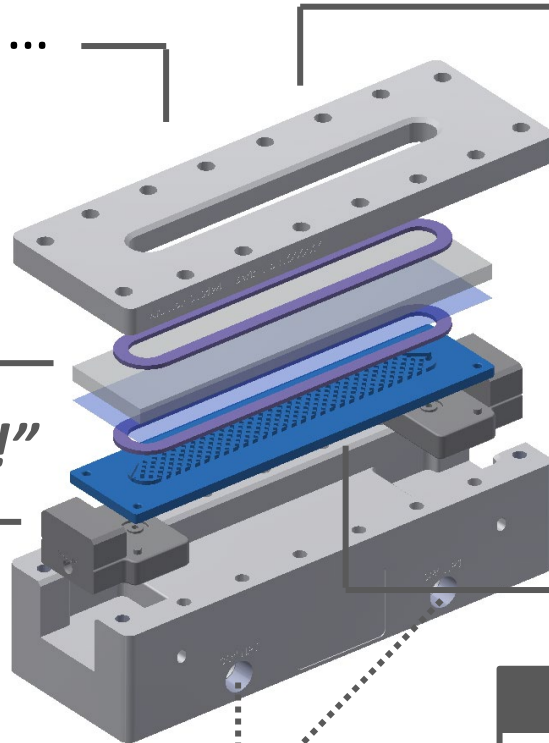
“Think **LEGO** for Process Chemists!”



入出力ポート



加熱・冷却ダクト



PROCESS INLAYS



COSTA™ テクノロジー

単一技術でのスケールアップ戦略



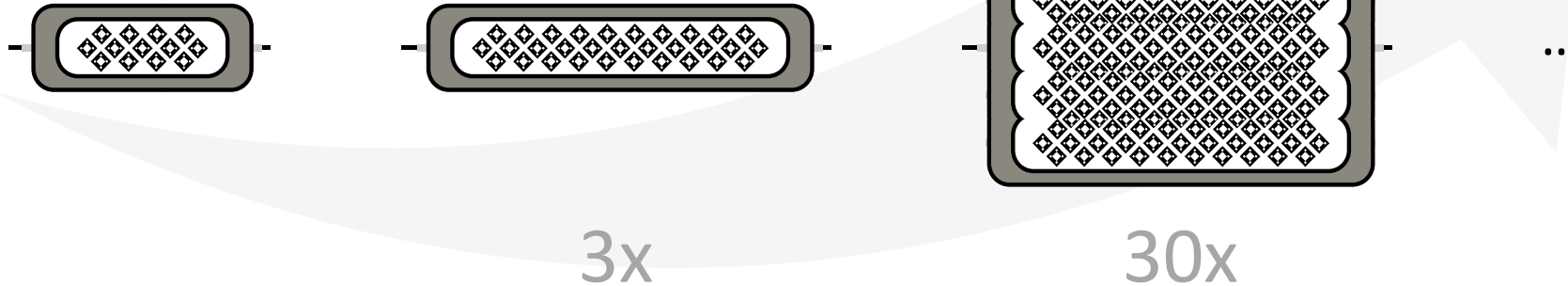
線形スケーラビリティ

反応路を広げても、
他のプロセスパラメータに影響を与えない



市場投入までの最短期間

単一サイクルでのスケールアップにより、
商業生産に向けたプロセスを迅速化



研究開発

mg/h – g/d

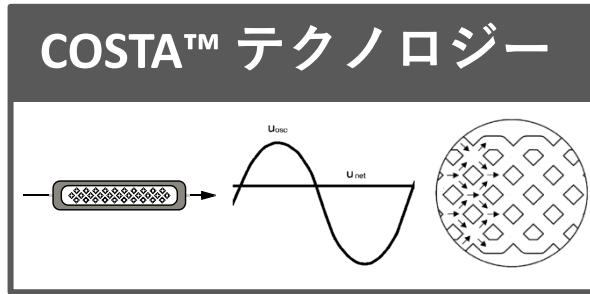
プロセス開発

g/h – kg/d

パイロット版&プロダクション

kg/h – multi-MT/y

難解な化学を解き明かす



光化学

- ✓ スケーラブルなUV・VIS光化学反応
- ✓ 効率的な光量子利用
- ✓ 長時間露光プロセス



電気化学

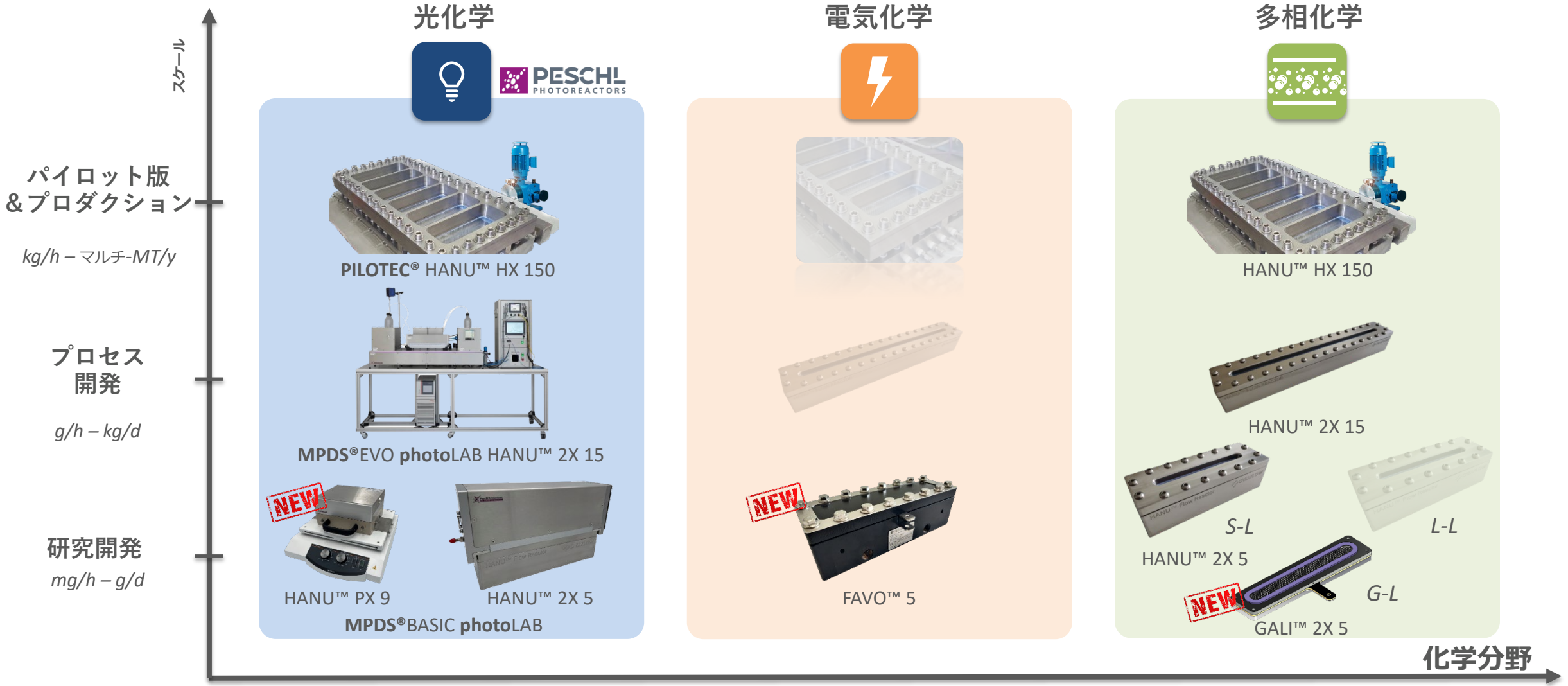
- ✓ 物質移動の強化(最大4倍)
- ✓ シングルパスオペレーション
- ✓ 防汚・不動態化



多相化学

- ✓ サスペンションの効果的な取り扱い
- ✓ 試薬の連続投与
- ✓ スルーウィンドウモニタリング

製品ポートフォリオ



HANU™ PX 9 パラレルフォトリアクター

光化学のためのマルチバイアルスクリーニング装置

- 10mLバイアルを最大9本まで並列接続可能
- バッチを HANU™ Flow Reactor へのシームレスな移行が可能

完全な温度制御

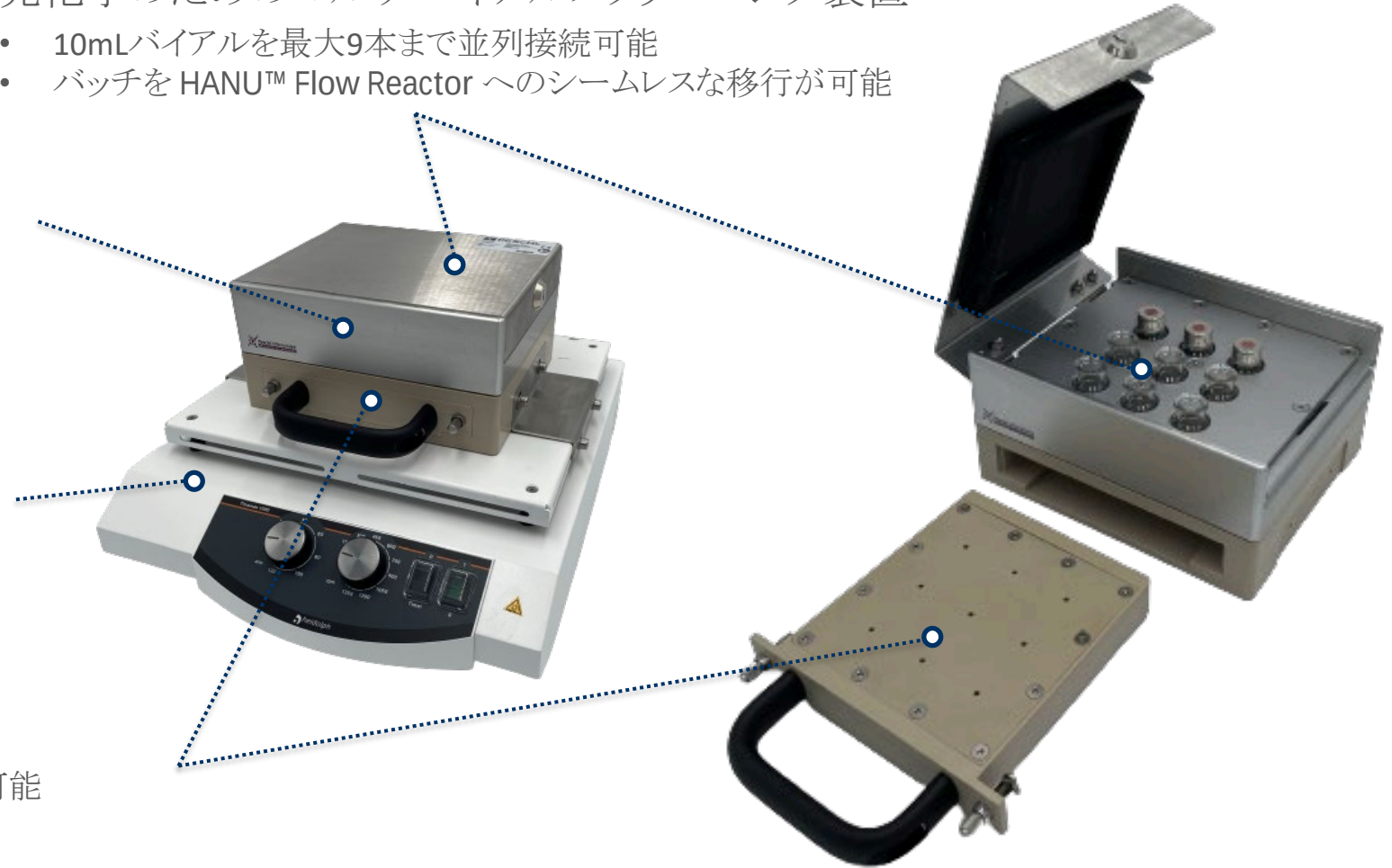
- -20 °C ~ +80 °C
- 熱媒体システム

独自の**攪拌機不要**の混合技術

- 振動台 (マグネットスターリングバーなし)
- バイアルの均一な混合 (位置に依存しない)
- 要求の厳しいスラリー混合物の取り扱いに対応した設計

交換可能な照射モジュール

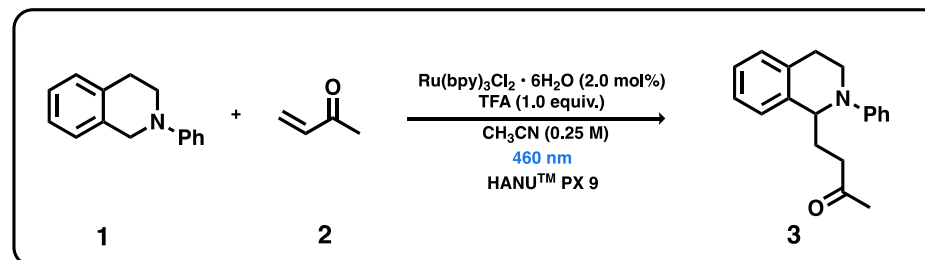
- 複数の波長オプション 365 ~ 625nm
- バイアルごとにオンデマンドで照射可能
- 光量調整可能



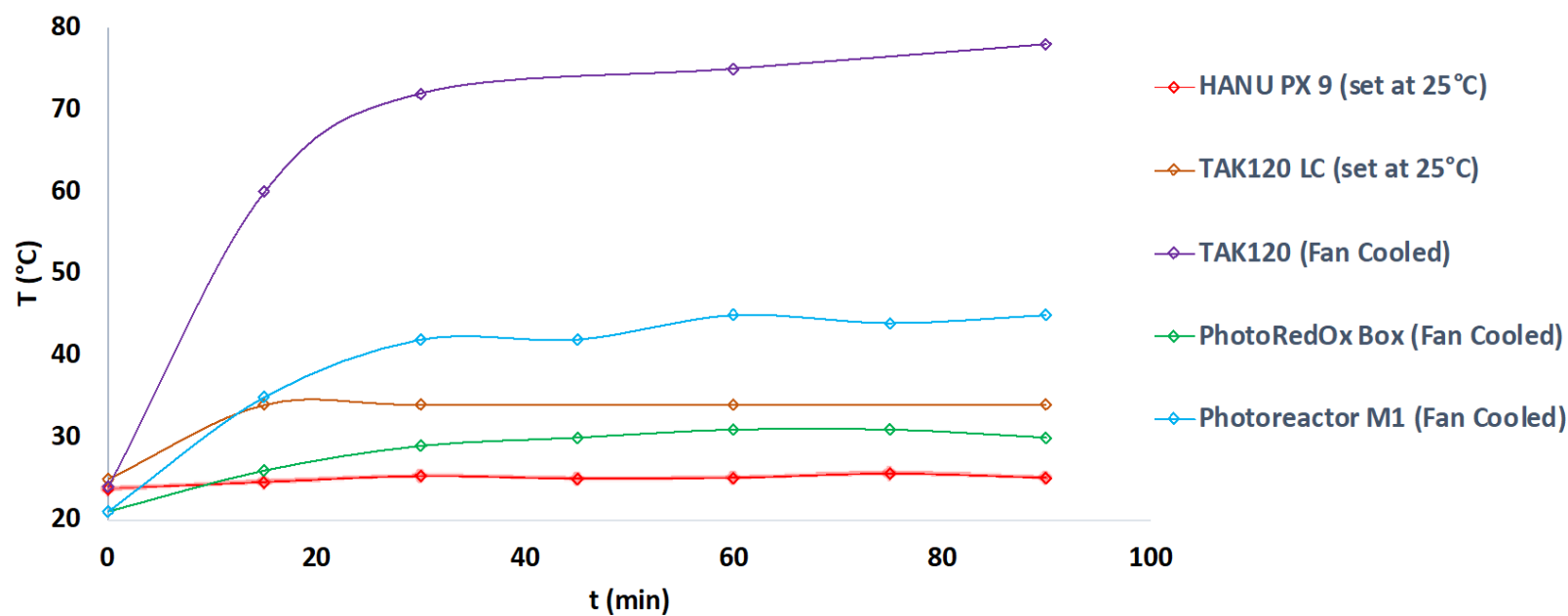


温度制御

HANU™ PX 9パラレルフォトリアクター



市販の様々なパラレルフォトリアクターでの反応中の実測温度。開始条件と設定温度は室温。



Svejstrup, T. D.; König, B. ChemPhotoChem 2021, 5 (9), 808–814; Semenakh, T.; Diprima, D.; Gemoets, H.P.L.; Van Aken, K. 2022, <https://www.creaflow.be/application-notes>

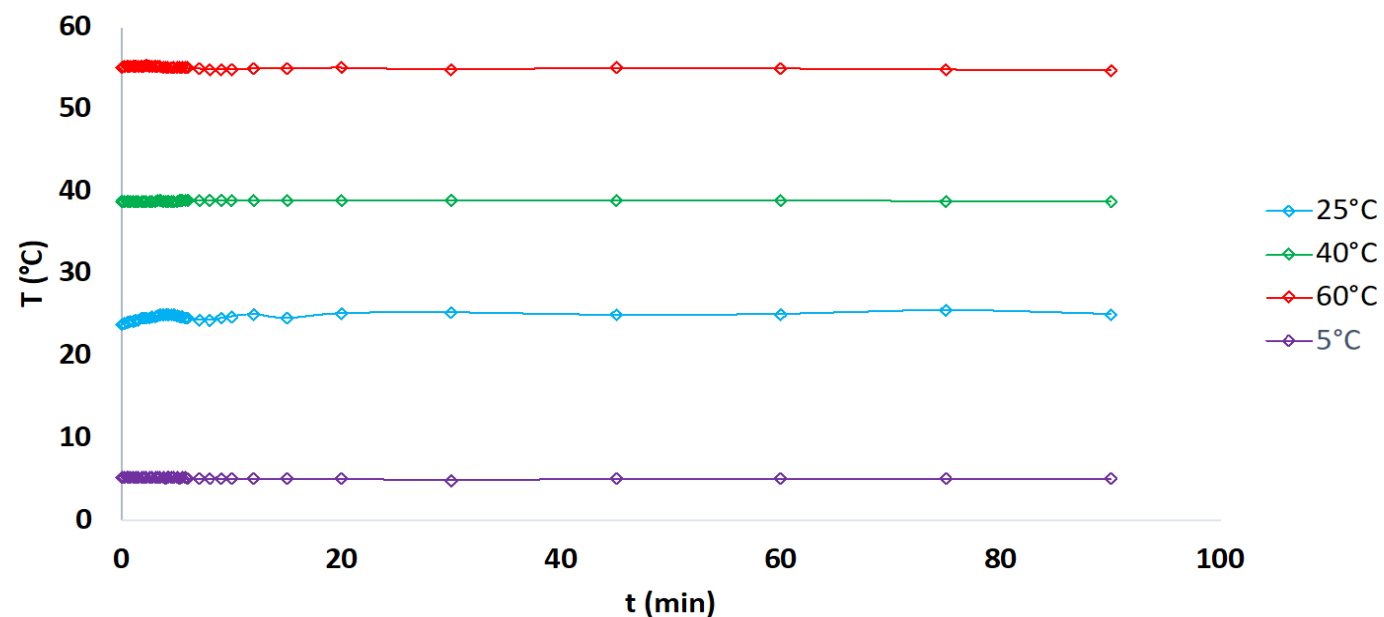


温度制御

HANU™ PX 9パラレルフォトリアクター

- ❖ 市販のパラレルフォトリアクターとの比較検討 Outstanding
- ❖ 温度制御 ($\pm 0.2 - 0.6^\circ\text{C}$)
- ❖ 5°C 、 25°C 、 40°C 、 60°C での長時間動作時間
- ❖ 温度による悪影響の可能性を明らかにする信頼性の高いデータ

HANU™ PX 9パラレルフォトリアクターの温度実測値



T. Semenakh, D. Diprima, H.P.L. Gemoets, K. Van Aken 2022, <https://www.creaflow.be/application-notes>

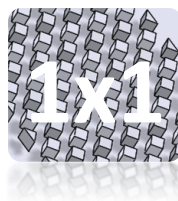
HANU™ フローリアクター

スケーラブルな光化学のための 究極のツールボックス

ラボから生産規模まで
5mL – 15mL – 150 mL

拡張T/p範囲
最大150°C/25bar

静止型
ミキシングエレメントの
構成



照射源

- 交換可能なLED
- 波長: 365~625 nm
- 輝度調整可能
- ATEX認証取得済み



プロセスインレイと 入口/出口端子

- 金属
- 非金属
- コーティング

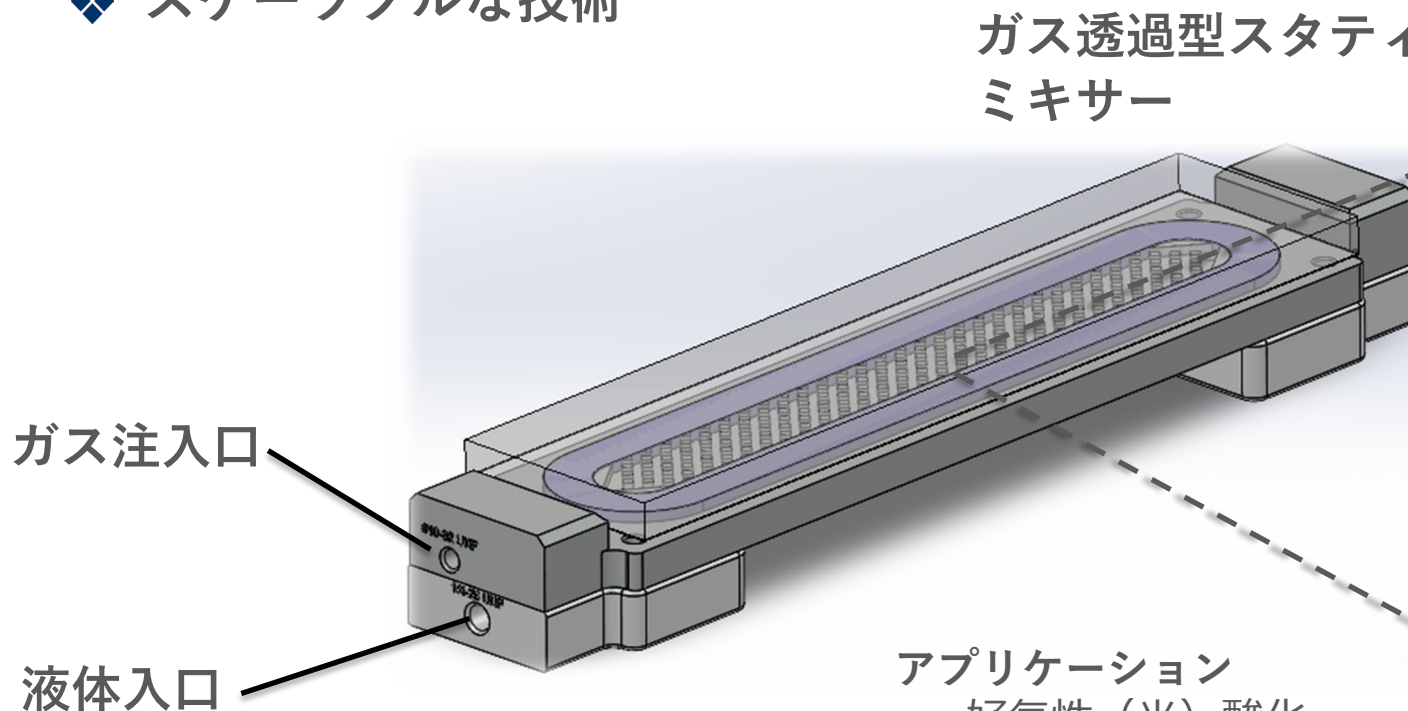


SS 316L, HC276, Tigr2, E-Cu, PTFE, PEEK, SiC, etc.

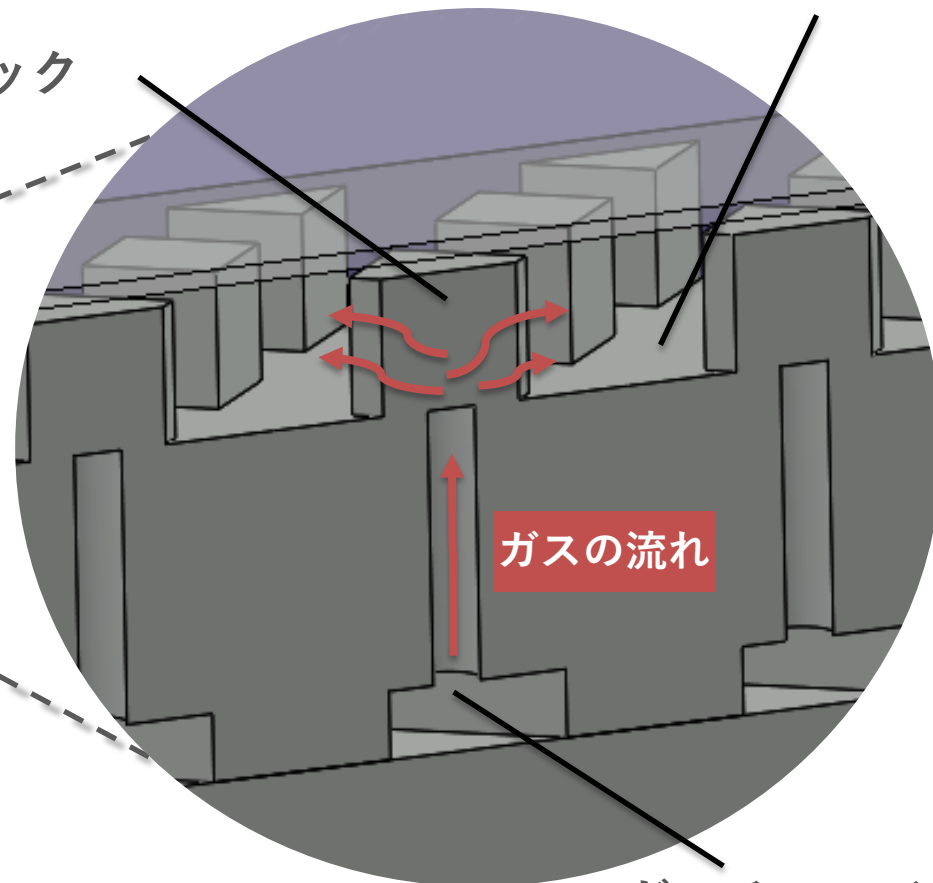
NEW

GALI™ 2X 5 モジュール

- ❖ HANU™ 2X 5 フローリアクター連続用 GAs-Liquid モジュール
- ❖ ガス試薬の投入
- ❖ スケーラブルな技術



ガス透過型スタティック
ミキサー



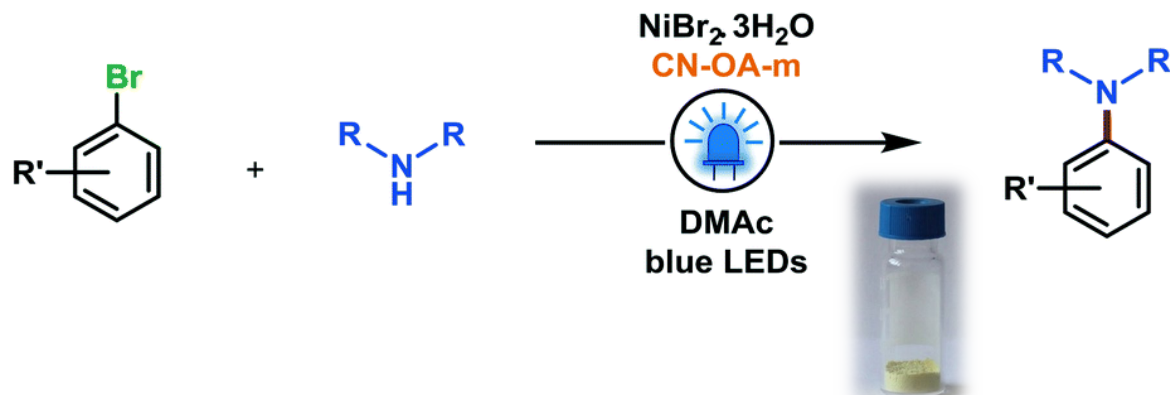
- アプリケーション
- 好気性（光）酸化
 - 水素化反応
 - etc.

ガスチャンバー

不均一系光化学

振動プラグフロー型光リアクターによる不均質デュアルニッケル/窒化炭素光触媒C-Nカップリングの実現

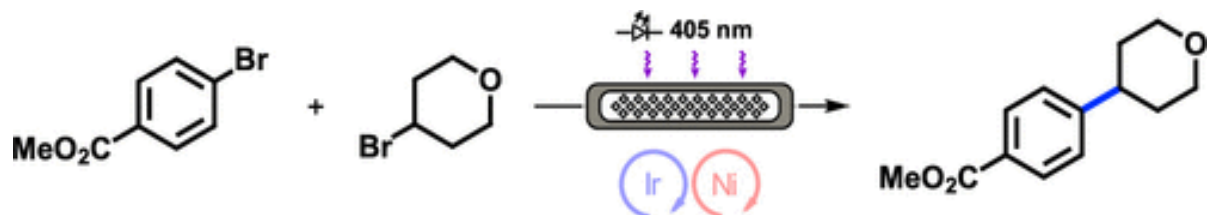
C. O. Kappeら、React. Chem. Eng., 2020, 5, 597-604 (オープンアクセス)



- ❖ 金属を含まない半導体光触媒
- ❖ パルセーターでサスペンションを維持
- ❖ 触媒を10回リサイクル
- ❖ 2.7g/hのアリアルアミンを合成

振動プラグフロー型光反応器を用いた異種塩基によるIr/Niフォトレドックス二重触媒反応

W. Debrouwerら、Org. Process. Res. Dev. 2020, 24, 2319-2325

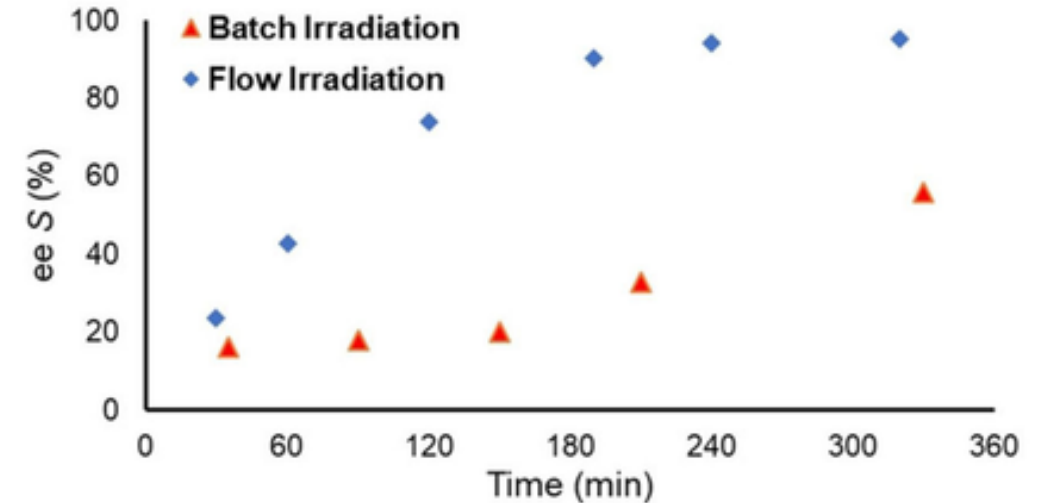
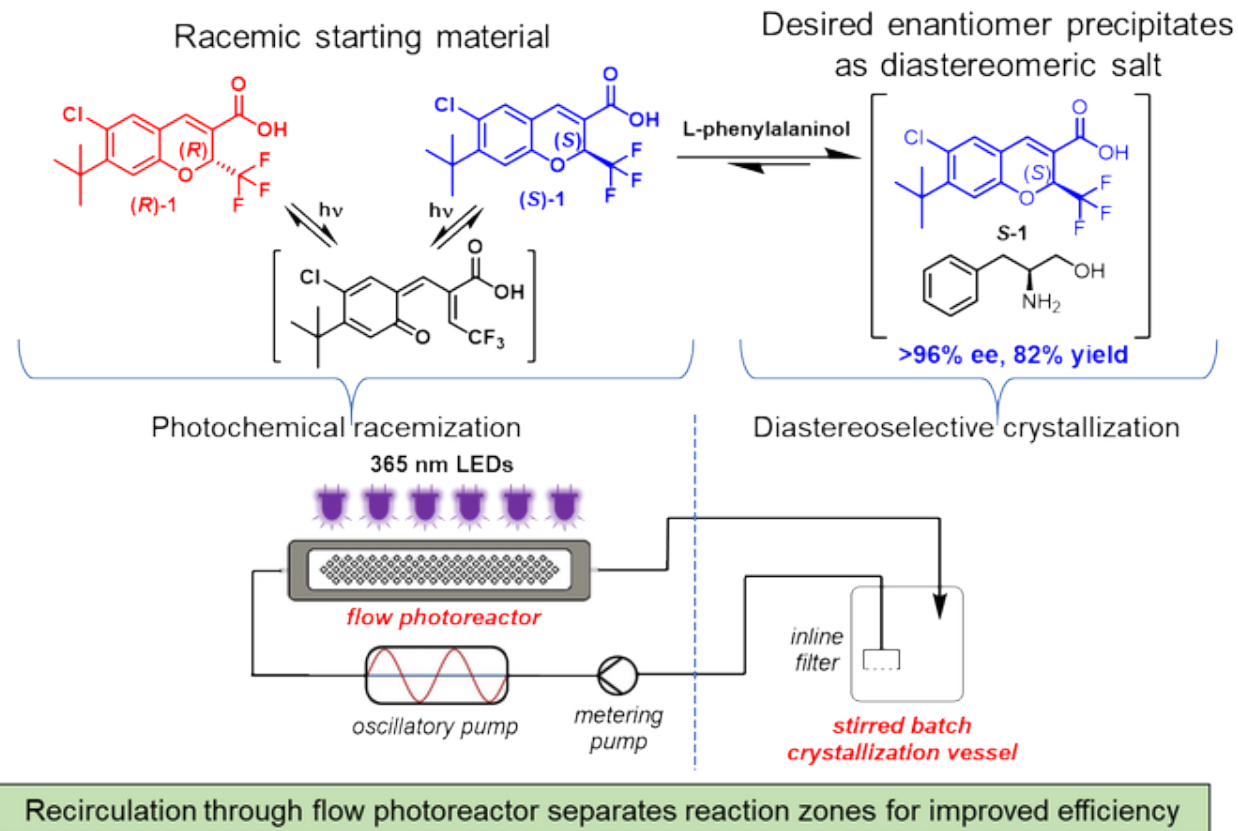


- ❖ MacMillanメタラフォードックスカップリング
- ❖ mLバッチからスケラブルフロー手順への移行に成功
- ❖ 無機ベーススラリーのフロー処理

光化学脱離



振動流リアクターを用いた医薬関連ベンゾピランの光脱離反応
C.O. Kappeら、Chem. - Eur. J., 2022, doi:10.1002/chem.202200741

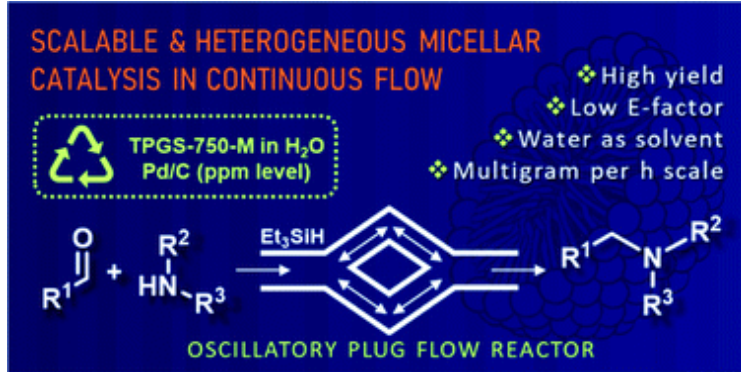


- ◆ フローフォトリアクターを用いた初のCIDTプロセス
- ◆ 4時間フローと24時間バッチの比較で>96%ee。
- ◆ スケーラブルで高収率な手順

ミセル・高分子化学

振動プラグフローリアクターによる水系ミセル条件下での連続フロー不均一系触媒による
還元的アミノ化反応

S. B. Ötvös et al. Green Chem., 2021, 23, 5625-5632

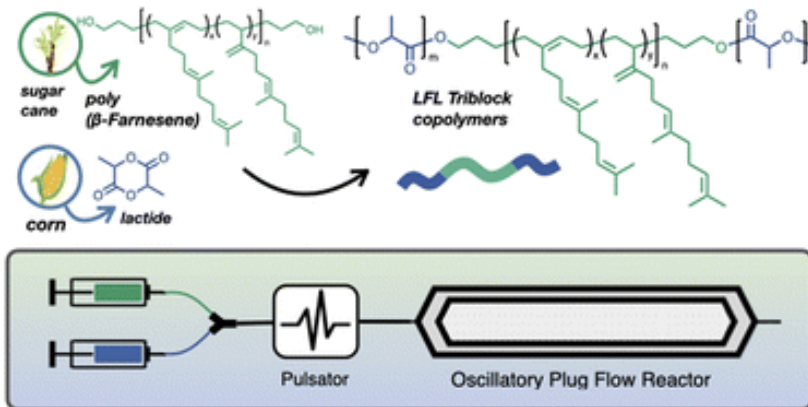


- ❖ フローにおけるスケーラブルなミセル化学
- ❖ 溶媒としての水
- ❖ マルチグラム／時間の生産性



非従来型振動プラグフロー反応器を用いた完全バイオベース・トリブロック・コポリマーの生成

Pitet L.M. et al. Polym. Chem., 2022, <https://doi.org/10.1039/D2PY00600F>



- ❖ 複雑なABA型トリブロックコポリマーの流動場での合成
- ❖ 狭まった滞留時間分布
- ❖ マルチグラム合成プロトコル

FAVO™ フローリアクター

電気化学 - 最先端の技術を超えて

統合温度制御
-20 to +150°C

複数のセル構成

2 - コーム

フラットトップ



- ◆ 未分割セル
- ◆ 分割セル

インサート ウインドウ



高圧用途
最大25barg

静止型ミキシング
エレメントの
構成



電極インレイの材料構成が豊富



- ◆ グラファイト (含浸)
- ◆ ステンレススチール
- ◆ チタン
- ◆ プラチナメッキ
- ◆ ニッケル
- ◆ コーティング可能

物質移動の強化

物質移動限定領域を決定するための電流制限実験



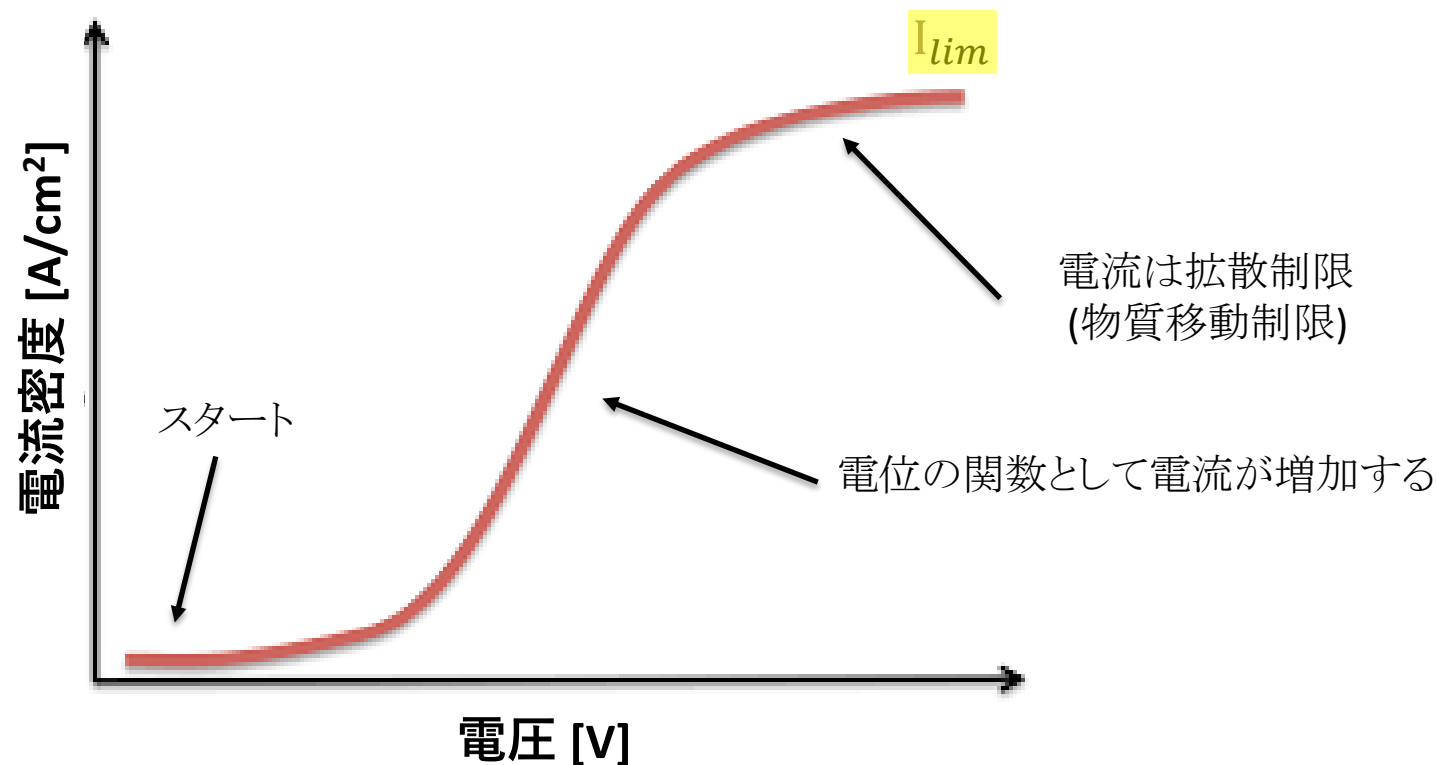
$$k_m = \frac{I_{\text{lim}}}{n A F C_{\text{bulk}}}$$

 I_{lim} = 制限電流

 n = 電子量

 A = 露出電極表面積

 $F = 96\,485 \text{ C/mol}$ (ファラデー定数)

 C_{bulk} = バルクの濃度


物質移動の強化

物質移動限定領域を決定するための電流制限実験



$$k_m = \frac{I_{\text{lim}}}{n A F C_{\infty}}$$

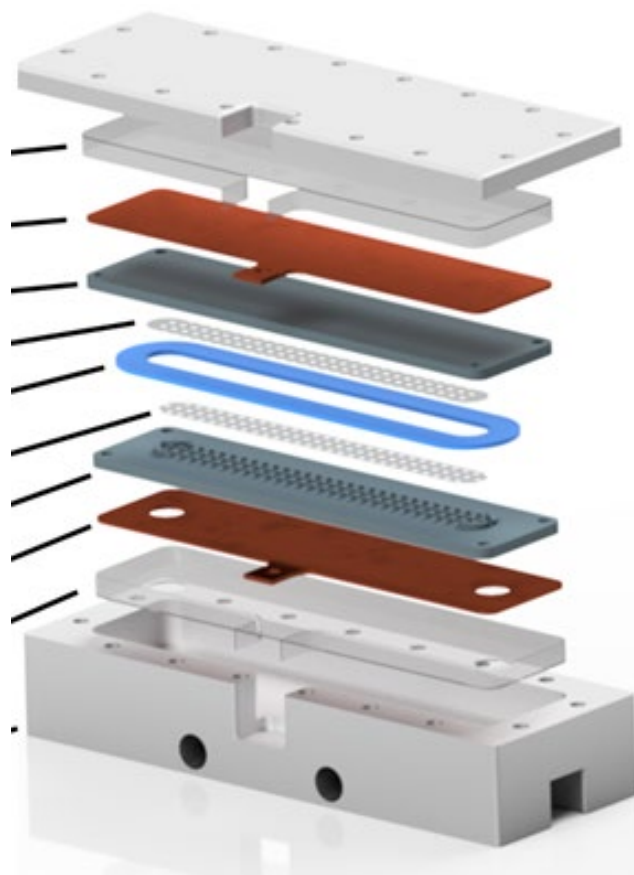
I_{lim} = 制限電流

n = 電子量

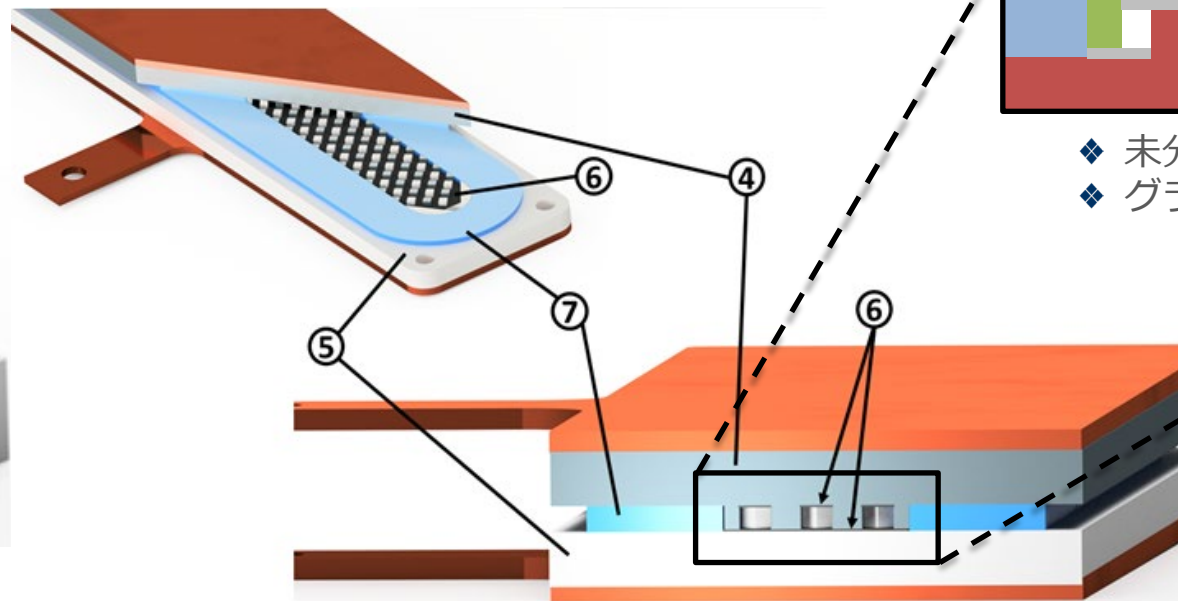
A = 露出電極表面積

$F = 96\,485 \text{ C/mol}$ (ファラデー定数)

C_{bulk} = バルクの濃度



FAVO 5フローリアクター試作機 (v1.0)



2つのコームセル構成



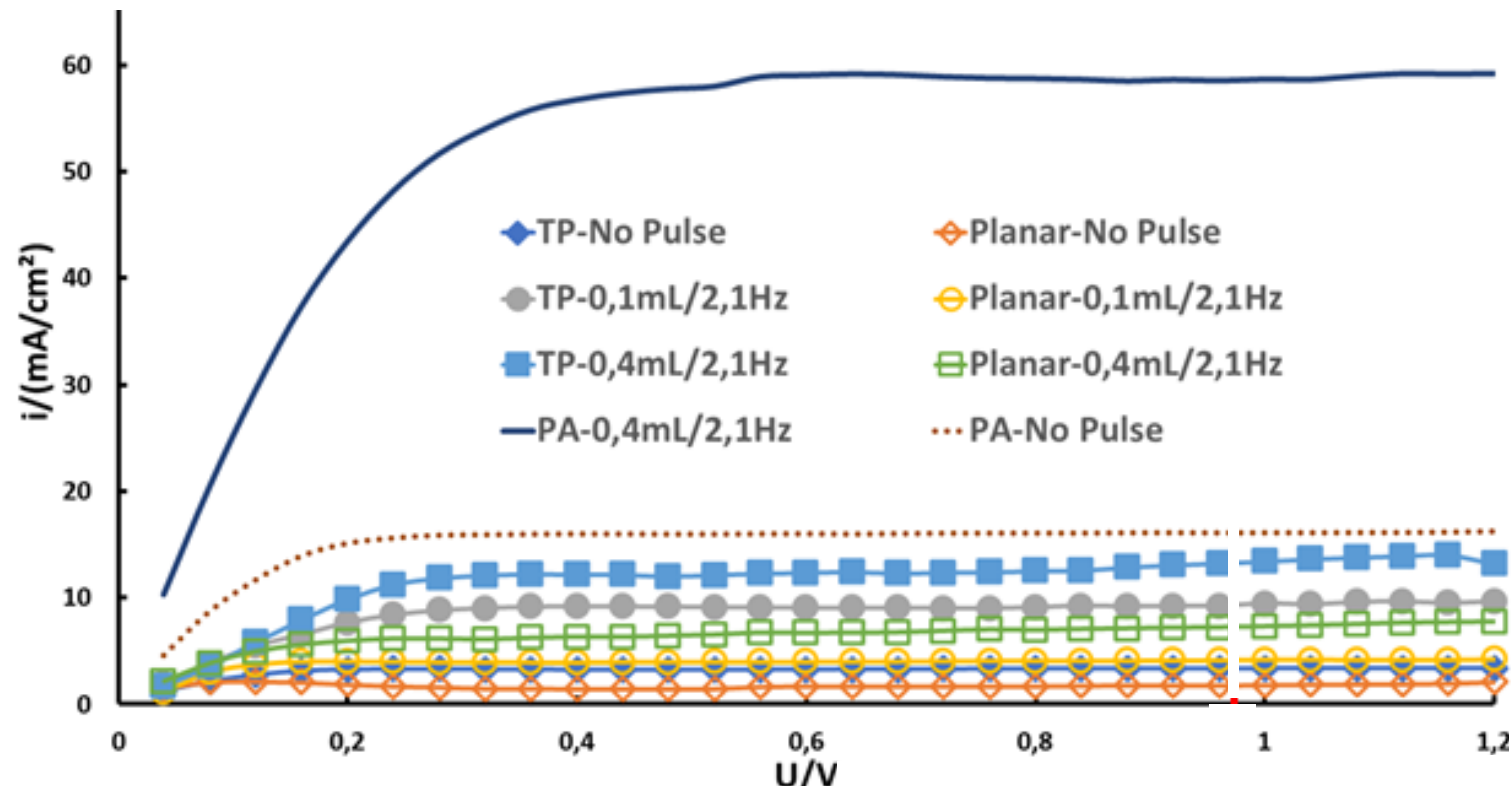
◆ 未分割セル

◆ グラファイト電極

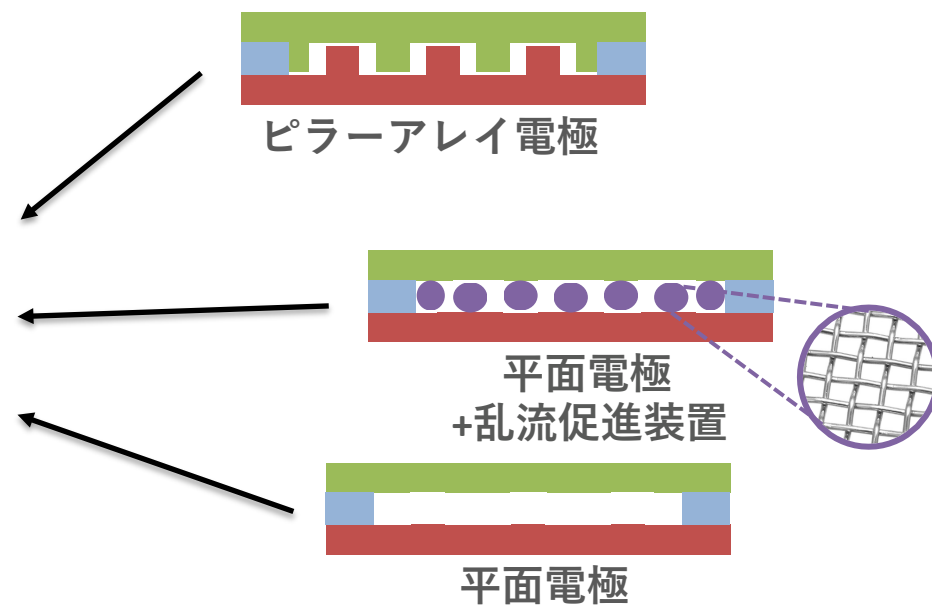
M. Vranckaert, H.P.L. Gemoets, R. Dangreau, K. Van Aken, T. Breugelmans, J. Hereijgers **2022** (paper submitted)

物質移動の強化

物質移動限定領域を決定するための電流制限実験



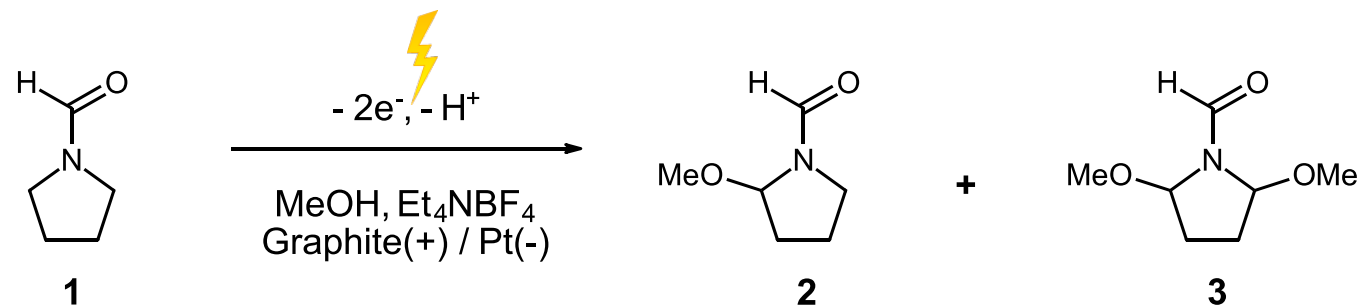
パルス周波数2.1Hz、パルス振幅を変化させた極限電流密度曲線、流速5mL/min



M. Vranckaert, H.P.L. Gemoets, R. Dangreau, K. Van Aken, T. Breugelmans, J. Hereijgers **2022** (paper submitted)

N-ホルミル-ピロリジンのメトキシル化

庄野酸化



流量 [mL.min ⁻¹]	R _T [min]	電流 [mA]	電流密度 [mA.cm ⁻²]	ファラデー [equiv.]	電圧 (V)	T° [C]	COSTA™, a	変換 [%]	2 [%]	3 [%]
1,12	3 分 50 秒	360	13	2	3,6	20	OFF ON	75% 80% +7%	60% 73% +22%	4% 3%
2,24	1 分 55 秒	720	27	2	3,9	20	OFF ON	61% 77% +26%	46% 63% +37%	6% 3%
3,36	1 分 17 秒	1080	40	2	4,8	20	OFF ON	59% 74% +25%	49% 65% +33%	6% 3%

aCOSTA™の設定 (振幅: 30%、周波数: 3Hz)

COSTA™ テクノロジー

デュアルパルステクノロジー

電気化学の最適化における真のパラダイムシフト



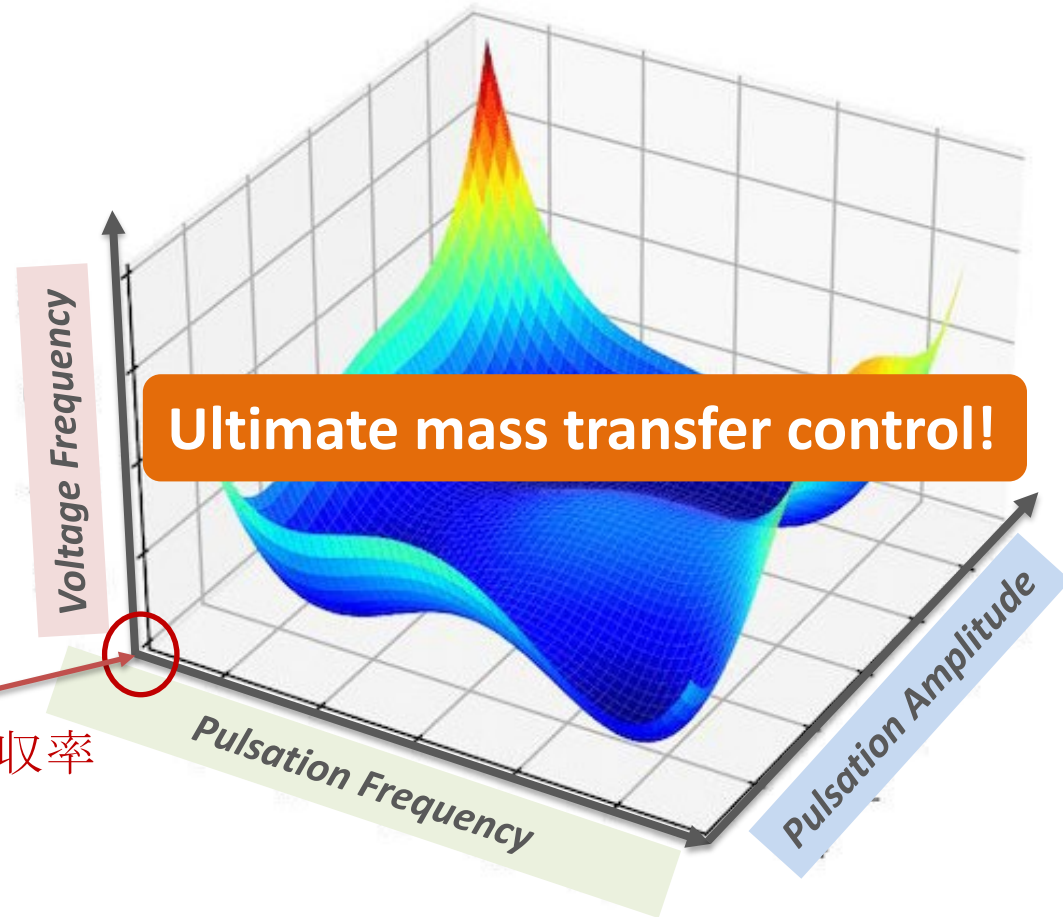
物質移動の究極のコントロール
フロー & ボルテージパルセーションにより、
電気化学プロセスの優れた最適化が可能

定常状態での
最適化エンドポイント

=

スタート地点
COSTA™で

xx% 収率

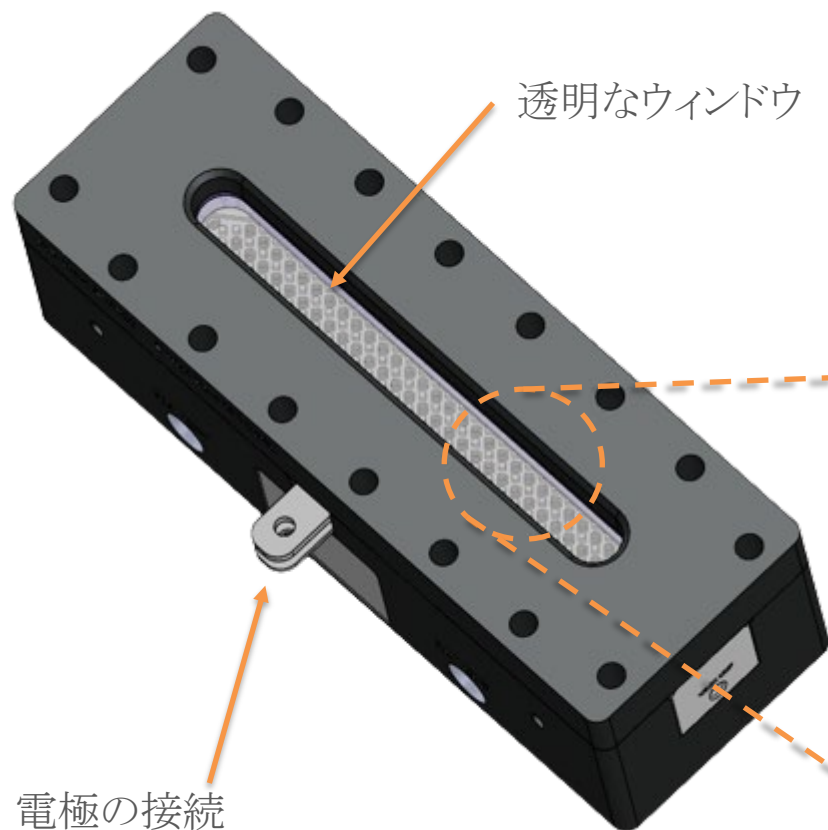


"電気化学プロセスの真のポテンシャルを引き出す"

電気化学 - ブラックボックスはもういない!

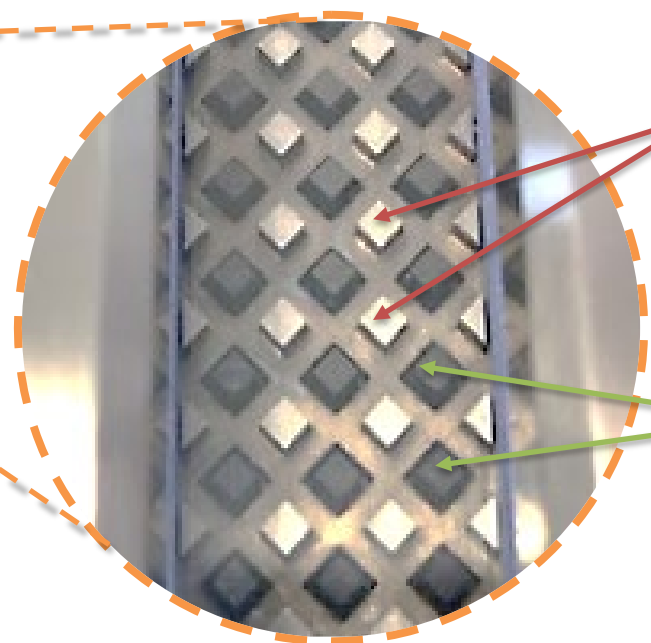
挿入されたセルの構成

"初めて見る電気化学フローセル"



アプリケーション

- 目視によるモニタリング (ガスバブル、パーティクルなど)
- スルーウィンドウPAT方式
- フローにおけるスケーラブルな光電気化学の実現



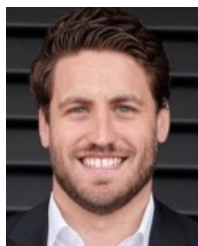
e.g., ステンレススチール



e.g., グラファイト



Alexander Peschl
Turnkey systems



Ansgar Brieden
Photoreactor Sales Agent



Prof C. Oliver Kappe
Flow Chemistry



Prof. Timothy Noël
Flow photochemistry



Prof. Tom Breugelmans
Flow electrochemistry



Bert Metten
GMP and pilot



Dirk Vandeynse
Photochemistry



Prof. Simon Kuhn
CFD modelling



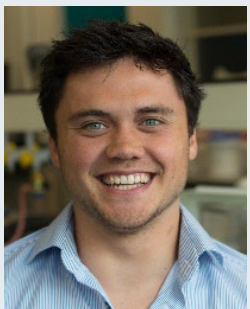
Prof. Zacharias Amara
Flow photochemistry



Prof. Louis Pitet
Flow polymerizations

お問い合わせ先

For inquiries about HANU™ & FAVO™ Flow Reactors



Hannes Gemoets

Creaflow B.V.

hgemoets@creaflow.be

+32 492 50 80 61

www.creaflow.be



For inquiries about integrated photoreactor systems



Ansgar Brieden

Peschl Ultraviolet GmbH

a.brieden@peschl-ultraviolet.com

+49 160 9791 9039

www.photoreactors.com

