

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：12701

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K14199

研究課題名(和文) 懸濁重合場における反応・分散状態のX線トモグラフィ計測による解明

研究課題名(英文) Investigation of reaction and dispersion states in a suspension polymerization reactor using X-ray Tomography

研究代表者

上ノ山 周 (Kaminoyama, Meguru)

横浜国立大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：50233945

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：懸濁重合は、水相を連続相とした場でモノマーの油相を分散させ、これが重合してポリマーとなり固体化し、連続相に懸濁する反応である。本研究では、通常液相を対象としないX線照射装置を用いて、先ず液液場の流動・分散状態の可視化が可能であることを確認した。次いで、液相場における固体粒子の懸濁状態の可視化を行った。これとは別に光学的計測手法を用いて液-液攪拌場における分散状態の定量化手法を開発し、攪拌条件と分散状態との関係を明らかにした。さらに粒子追跡流速計測法(PIV)を用いて、これまで定量化が困難であった翼旋回領域内の流動状態を明らかにし、懸濁重合場における基本的情報を得た。

研究成果の概要(英文)：Suspension polymerization is a reaction in which an oil layer monomer is dispersed in an immiscible water layer and the solidified polymer is suspended in the reactor. Firstly, we ascertained the possibility of visualizing the flow and dispersion states of liquid-liquid systems using X-ray Tomography, which has rarely been applied to such a system. Secondly, we attempted to visualize the solid particles suspended in the liquid field. In addition, we developed an optical method for measuring the liquid-liquid dispersion state and clarified quantitatively the relationship between the agitation conditions and the dispersion state using that optical method. Further, we clarified quantitatively the flow behavior in the rotating region surrounding the impeller using Particle Image Velocimetry (PIV) and were able to obtain data fundamental to understanding the suspension polymerization reaction.

研究分野：化学工学

キーワード：化学工学 プロセス 攪拌・混合 懸濁重合 X線トモグラフィ

1. 研究開始当初の背景

懸濁重合は、水相を媒体として油相であるモノマーが、分散し分裂合-を経ながら、反応しポリマーとなりこれが固化して反応槽内に懸濁する。適切な分散状態を達成するためには、分散相の濃度分布を把握することが重要となり、完全液液分散についての検討がこれまでになされている[]。しかしながら高濃度の液液系の場合には、濁度計などの従来の光学的な方法を用いて分散相濃度分布を測定することは困難な状況であった。

2. 研究の目的

本研究は、重合反応における分散状態の直接計測を行う前段階として、大きく次の3つの手法による、1. X線照射装置による液-液ならびに固-液分散状態計測の検討、2. 光学的画像処理手法を用いた液-液分散状態の解明、3. 粒子追跡法を用いた撹拌槽内の液流動流速分布の計測を目的として行った。

3. 研究の方法

3.1 X線トモグラフィ

3.1.1 メディエックステック株式会社製装置による検討

メディエックステック株式会社製、卓上型X線透視装置、MX-80eco, MX-90wide, MX-Penetonを用いて、油-水2相系撹拌分散状態の可視化を検討した。

3.1.2 コムスキャンテクノ株式会社製装置による検討

コムスキャンテクノ株式会社製X線透視装置 ScanXmate-D150SS270を用いて前項と同様の検討に加えて、固-液系固体粒子懸濁状態の可視化を行った。

3.2 光学的手法

3.2.1 分散相状態の分類

図1. に実験装置概略を示す。各操作条件で撮影した画像における水相と油相の屈折率差によって生じる内壁面位置の歪みの程度から、連続相が水と油のどちらであるかを判定した。

3.2.2 液液分散必要最低回転数

図1. に示した通り、撹拌槽は槽径 $D = 0.10$ m の邪魔板付き円筒平底槽を、撹拌翼にはアクリル製の翼径 $d = 0.050$ m、翼幅 $b = 0.010$ m の6枚垂直パドル翼をそれぞれ用いた。光源による影の影響を低減させるため、LEDライトを正面の斜め45°の両方向から照射した。試料溶液には非相溶性液体である純水と橙色に着色したオレイン酸を使用し、槽内の油相体積分率を $\tau = 0.30, 0.50, 0.70$ に変化させて検討を行った。翼回転数は $n = 3.0 \sim 8.0$ s^{-1} まで 1.0 s^{-1} ずつ10分ごとに増加させ、撹拌槽の正面から分散状態の写真を2秒ごとに撮影した。自作の MATLAB®プログラムを用いて分散状態を撮影した画像を赤、緑、青の3成分に分解し、緑成分の輝度値を予め作成した検量線を用いて油相体積分率に換算し、

$$I_{outer} = (1/200^2) \sum_{i=1, 200^2}^i \quad (1)$$

$$\tau = ((1/200^2) \sum_{i=1, 200^2}^i (I_i - I_{\tau})^2)^{1/2} \quad (2)$$

200×200マスのコンター図として算出した。(1)、(2)式より、各マスの油相体積分率 I_i を用いて槽内の外側の油相体積分率の平均値 I_{outer} を、槽内の仕込み油相体積分率 τ を基準にして槽内の均一の度合いを示す τ をそれぞれ算出した。

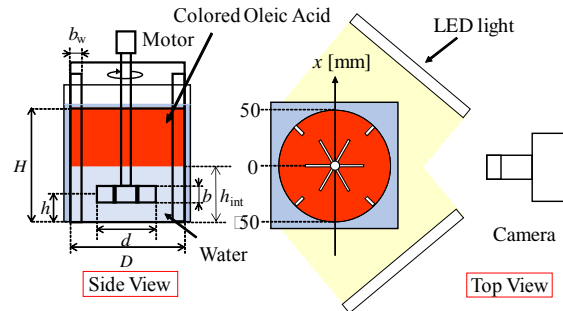


図1. 液-液系分散状態可視化実験装置概略

3.3 粒子追跡法 (PIV)

図2. に実験装置概略を示す。撹拌槽には槽径 $D = 310, 200$ mm の4枚邪魔板付き半楕円底円筒槽を、撹拌翼には翼径 $d = 103.3, 66.7$ mm、翼幅 $b = 20.8, 13.3$ mm の透明アクリル製のラシュタービン (RT) をそれぞれ用いた。撹拌液には純水を用い、実験はすべて撹拌レイノルズ数 $Re [-]$ が 10,000 以上の乱流域で行った。

各水平断面にてレーザーシート光に照射されたトレーサー粒子を高速度ビデオカメラで約2.7秒間 (4000 fps, 10918枚) 撮影した。翼回転数ごとに $z = -0.9b \sim 0.9b$ ($z = 0$ は羽根中心) の範囲内で15断面撮影した。トレーサー粒子は粒径 $15 \mu m$ 、密度 1.1 g/cm^3 の FLUOSTAR® を用いた。

解析は、まず撮影した連続画像から PIV 解析ソフト Flow Expert 2D2C (カトウ光研) を用

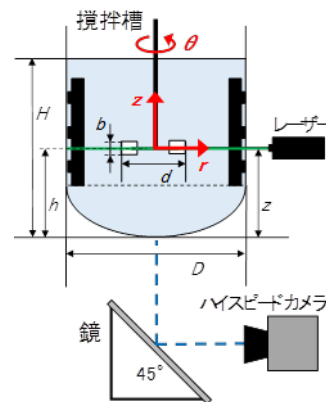


図2. PIV 実験装置概略

いて、デカルト座標系での流速を解析した。検査領域は 16 pixel 四方とした(310 mm 槽で約 1.8 mm 四方、200 mm 槽で約 1.2 mm 四方)。さらに自作の MATLAB®プログラムを用いて、デカルト座標系のデータを座標変換し、攪拌翼の回転に同期した回転座標系($r_{r,0}$ [m], $\theta_{r,0}$ [rad])における半径方向流速 $u_{r,r,0}$ [m/s]および、回転方向流速 $u_{\theta,r,0}$ [m/s]をそれぞれ算出した。

4. 研究成果

4.1 X線トモグラフィ

4.1.1 メディエックステック株式会社製装置による検討



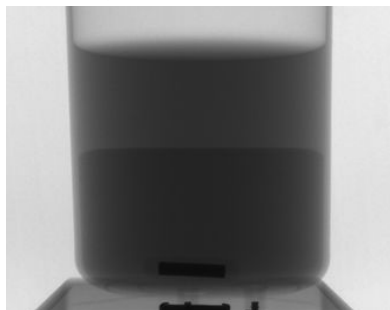
図 3. X線画像(鉛直方向照射)
(右上が油相、右下が塩水、左下が水)

図 3. に示すように、水相のみの場合と、油相のみの場合で水相を塩水としたときに明確な差異を確認することができた。これは液密度の相違を反映している。しかしながら MX-80eco, MX-90wide, MX-Peneton は、何れも、鉛直方向 X 線照射装置であることから、油-水系攪拌分散状態の可視化は困難であった。

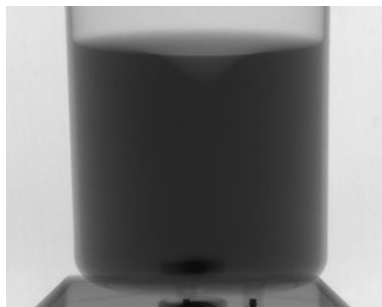
4.1.2 コムスキャンテクノ株式会社製装置による検討

水平方向 X 線照射装置であるコムスキャンテクノ株式会社製 ScanXmate-D150SS270 を用いて、前項と同様の検討を行った。

図 4. a) に示すように、まず静止した状態で、水と油との領域を、両者の密度差に基づき識別することができた。次いで、同図 b) に示すように、攪拌状況においては、空間分解能が、期待したほどには、高くなかったために個々の分散液滴を可視化するには至らなかったが、通常、白濁して側面からは、観測不可能である槽中心部の液面陥没の様子を捉えることができた。



a) 攪拌開始前
(2相分離状態、上層が油、下層が水)



b) 攪拌後
図 4. 液-液系分散状態の X 線画像

また図 5. に示すように種々の粒径の固体粒子が、攪拌操作により懸濁する状況を可視化することができた。

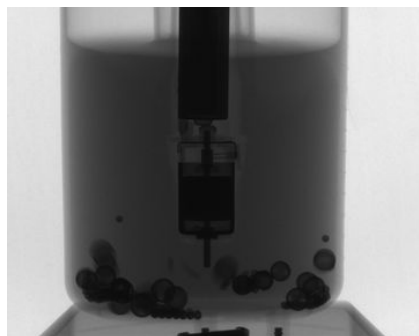


図 5. 固体粒子懸濁状態の X 線画像

4.2 光学的手法

4.2.1 分散相状態の分類

表 1 に各操作条件における分散状態の分類を示す。同表より、O/W と W/O が入れ替わる油相体積分率 ϕ_1 が翼の設置高さによって変化することが分かった。また、赤色は攪拌翼より上部では W/O、下部では O/W の両方が同時に形成される条件を、橙色は翼回転数の上昇速度が緩やかなときと急激に上昇させたときで、連続相が変わる条件を示している。

表 1 各操作条件における分散状態の分類

		翼設置高さ $h = H/4 (= 0.025 \text{ m})$								
		油相体積分率 $\phi_1 [-]$								
翼回転数 $n [s^{-1}]$		0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
3.0										
4.0		O/W								W/O
5.0										
6.0										
7.0										
		翼設置高さ $h = H/2 (= 0.050 \text{ m})$								
		油相体積分率 $\phi_1 [-]$								
翼回転数 $n [s^{-1}]$		0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
3.0										
4.0		O/W								W/O
5.0										
6.0										
7.0										

O/W and W/O
O/W or W/O

4.2.2 液液分散必要最低回転数

図 6. に翼回転数による分散状態の変化を、図 7. に $h = 0.025 \text{ m}$ における ϕ_{outer} および σ_T と翼回転数との関係をそれぞれ示す。図 6. より、 $n = 3.0 \text{ s}^{-1}$ では上部に油相のみの領域が残っているが、 $n = 5.0 \text{ s}^{-1}$ では油相のみの領域がほとんど無くなり、 $n = 6.0 \text{ s}^{-1}$ になると、油相体積分率分布が均一に近づくことが分かる。また $n = 8.0 \text{ s}^{-1}$ では、槽壁側の油相体積分率がさらに小さくなっていることが分かる。図 7. より、翼回転数の増加に伴い ϕ_{outer} は単調減少し、 σ_T は極小値をもつことが分かる。 σ_T が最小となったとき、槽内の濃度のばらつきが最も小さくなったといえるので、このときの翼回転数を均一液液分散に必要な最小翼回転数 $n_{\text{uni}} [\text{s}^{-1}]$ と定義した。図 8. に $\sigma_T = 0.70$ における翼回転数ごとの分散状態の模式図を示す。 $n = 5.0 \text{ s}^{-1}$ のときは半径方向に濃度分布が生じており(図 8. ())、 σ_T が最小となる $n_{\text{uni}} = 6.0 \text{ s}^{-1}$ になると槽内の濃度が均一に近づいたと考えられる(図 8. ())。それ以上の n では σ_T が上昇し、分散状態が悪化していることが分かる。これは図 8. の () から (v) の変化に対応し、水相が壁面側に吐出され槽壁側の油相体積分率が σ_T より小さくなったためと考えられる。一方図 7. から分かるように $\sigma_T = 0.30, 0.50$ のときは、 n の増加に伴い σ_T は単調減少を示し、 ϕ_{outer} は $n = 4.0 \text{ s}^{-1}$ 以上では単調減少して、 $n = 8.0 \text{ s}^{-1}$ となっても ϕ_{outer} は σ_T に達さなかった。これより、 $\sigma_T = 0.30, 0.50$ では均一液液分散を達成するための n_{uni} が 8.0 s^{-1} よりも大きくなることが分かった。図 9. に $h = 0.050 \text{ m}$ における ϕ_{outer} と n の関係をそれぞれ示す。同図より $h = 0.050 \text{ m}$ のとき、どの σ_T においても n の増加に伴い ϕ_{outer} は σ_T まで減少し、 σ_T はほぼ極小となっているため、 $n_{\text{uni}} = 8.0 \text{ s}^{-1}$ と判定した。表 2 に各操作条件における n_{uni} の値を示す。同表より、攪拌前の液液界面の高さ h_{int} と翼の設置高さ h が近いときに n_{uni} は小さくなること分かった。

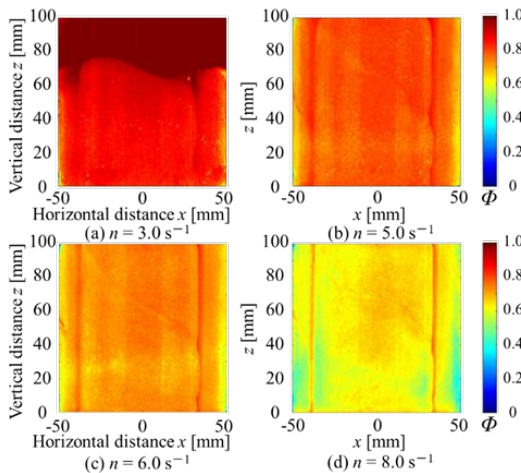


図 6. ϕ の分布
($t = 600 \text{ s}$, $\sigma_T = 0.70$, $h = 0.025 \text{ m}$)

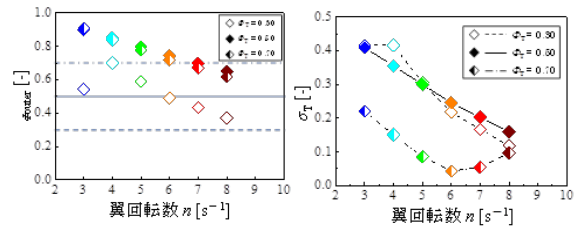


図 7. ϕ_{outer} , σ_T と n との関係 ($h = 0.025 \text{ m}$)

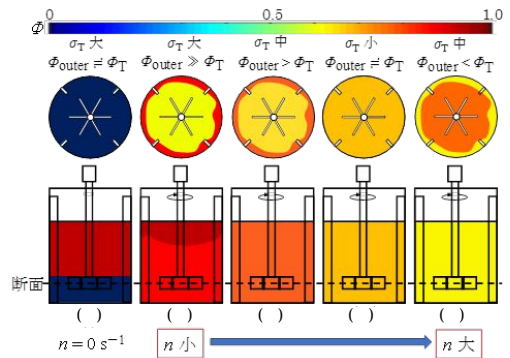


図 8. 分散状態の模式図 ($\sigma_T = 0.70$, O / W)

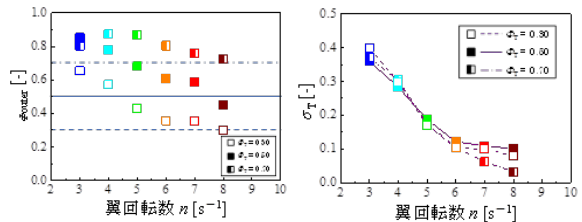


図 9. ϕ_{outer} , σ_T と n との関係 ($h = 0.050 \text{ m}$)

表 2 各操作条件における n_{uni} の値

翼設置高さ h [m]	均一液液分散に必要な最小翼回転数 $n_{\text{uni}} [\text{s}^{-1}]$		
	槽内の油相体積分率 $\phi_T [-]$		
	0.30 ($h_{\text{int}} = 0.070 \text{ m}$)	0.50 ($h_{\text{int}} = 0.050 \text{ m}$)	0.70 ($h_{\text{int}} = 0.030 \text{ m}$)
0.025	8.0 <	8.0 <	6.0
0.050	8.0	8.0	8.0

4.3 粒子追跡法 (P I V)

4.3.1 翼回転数の流速分布への影響

図 10. に、310 mm 槽ラシュトナーピンの羽根先端位置 ($r = 51.7 \text{ mm}$) における時間平均半径方向流速 $u_{r,ro}$ の円周方向分布を示した。横軸は回転座標系の円周角 θ_{ro} 、縦軸は羽根先端速度 (na) で正規化した流速 $v_{\text{tip}} [-]$ を表す。グラフ中の黒の垂線は羽根の表裏の位置を表す。羽根中央高さ付近である $z = -2 \text{ mm}$ では、羽根裏側で幅広の吐出流が見られた。また、羽根下端付近である $z = -9 \text{ mm}$ では、羽根近傍にもかかわらず羽根裏側でわずかな吸い込み流れが確認できた。図 11. には、羽根先端位置における $u_{r,ro}$ の円周方向分布を示した。 $z = -2 \text{ mm}$ では、羽根裏側で羽根の回転より速い流速が見られる。これは羽根裏側に形成される負圧部に流体が流れ込むためであると考えられる。 $z = -9 \text{ mm}$ では、羽根裏側直後から、流速がすぐに減衰していくことが分かった。また、図 10, 11

より、 $u_{r,ro}$ および $u_{\theta,ro}$ の円周方向分布の傾向は翼回転数でほとんど変わらず、羽根先端速度 v_{tip} で整理できることが分かった。

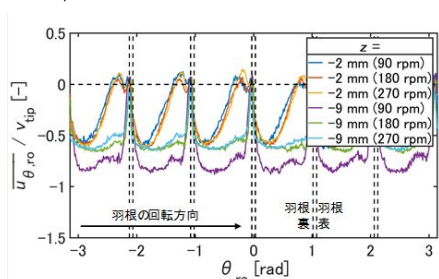


図 10. 羽先端位置における $u_{r,ro}$ の円周方向分布

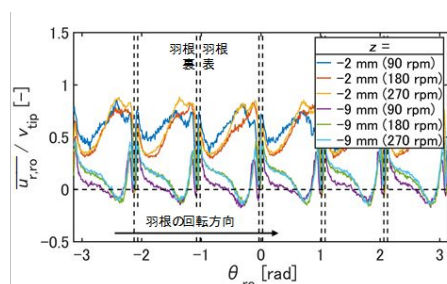


図 11. 羽先端位置における $u_{\theta,ro}$ の円周方向分布

< 引用文献 >

Skelland, A. H. P.; G. G. Ramsay, *Ind. Eng. Chem. Res.* **26**(1), 77-81 (1987)

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計2件)

上ノ山周, 一条 憲明, 仁志和彦, 三角隆太: 「(特集)電気抵抗方式トモグラフィ法を用いた化学装置における混相流の可視化計測」, 化学工学((特集)高度化する混相流計測技術), 査読なし, 80 巻 (8), 460-463 (2016年8月)

三角隆太, 上ノ山周: 「攪拌槽の中の流動・混合の計測方法」, 特集 結晶粒子群製造の連続化と攪拌・固液分離・モニタリングの工夫, 分離技術, 査読なし, 47 巻 47(1), 14-18 (2017年1月)

[学会発表](計7件)

三角 隆太, 田辺仁, 新井一輝, 上ノ山周, 回転する攪拌羽根前後の吐出流速分布のPIV計測, 化学工学会第82年会(東京)(H204), 2017年3月6日(月)-8日(水) 於: 芝浦工業大学 豊洲キャンパス

杉山 幸司, 三角 隆太, 上ノ山周, 高分散相濃度の液液攪拌槽における分散相濃度分布の画像解析による定量化, 化学工学会第49回秋季大会(名古屋) 2017年9月20日(水)-22日(金) 於: 名古屋大学 東山キャンパス

新井 一輝, 三角 隆太, 上ノ山周, PIV計測の回転座標変換によるラシユトンタービン周りの流速分布の定量化, 化学工学会第49回秋季大会(名古屋)

2017年9月20日(水)-22日(金) 於: 名古屋大学 東山キャンパス

Arai, K., H. Tanabe, R. Misumi, M. Kaminoyama, "PIV measurements of discharge flow velocity distributions ahead of and behind rotating blades in stirred tanks", 10th World Congress of Chemical Engineering (WCCE10), 83367 (1st-5th Oct., 2017), Barcelona (Spain)

袴田 時生, 三角隆太, 上ノ山周, 層流域から乱流域における攪拌羽根まわりの流動状態のPIV計測による定量化, 第20回化学工学会学生発表会(東京大会)(東京都葛飾区), 2018年3月3日(土) 於: 東京理科大学葛飾キャンパス

上ノ山周, 三角隆太, [依頼講演] 攪拌型化学装置における流動・分散状態の可視化・定量化手法とその適用事例, 化学工学会第83年会(大阪) 2018年3月13日(火)-15日(木) 於: 関西大学 千里山キャンパス

Sugiyama, K., R. Misumi and M. Kaminoyama, "Quantification of Dispersion Phase Concentration Distribution in High Concentration Liquid-Liquid Stirred Tank Using Image Analysis", The 11th International Conference on Separation Science and Technology (ICSST17), FP-11 (9th-11th Nov. 2017), Busan (Korea)

[その他]

ホームページ等

<http://www.kaminoyamalab.ynu.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

上ノ山周 (KAMINOYAMA, Meguru)
横浜国立大学大学院工学研究院・教授
研究者番号: 5 0 2 3 3 9 4 5

(2) 連携研究者

仁志 和彦 (NISHI, Kazuhiko)
千葉工業大学工学部・教授
研究者番号: 2 0 2 6 4 1 2

三角 隆太 (MISUMI Ryuta)
横浜国立大学大学院工学研究院・特別研究
教員
研究者番号: 4 0 3 3 4 6 3 5

(3) 研究協力者

杉山 幸司 (SUGIYAMA Kouji)
新井 一輝 (ARAI Kazuki)
袴田 時生 (HAKAMADA Tokio)