

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14457

研究課題名(和文) 微小流路を利用した迅速平衡と高速ダイナミクスによる高速分離装置の開発

研究課題名(英文) Development of noble separation devices utilizing rapid equilibrium and dynamics in a microchannel

研究代表者

牧 泰輔 (Maki, Taisuke)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：10293987

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：微小流路内における迅速な平衡到達とそれに至るまでの高速なダイナミクスを利用して、連続蒸留装置と抽出・逆抽出器の2種類の分離装置を開発した。連続蒸留装置はプレート型微小流路内に温度分布を設け、効率的な気液接触により迅速に気液平衡に到達することで多段蒸留塔と同等の機能を有する。本デバイスを用いて水-エタノール系、トルエン-酢酸エチル系の連続蒸留を行い、15cmのサイズで3～5段相当の蒸留が可能であることを明らかにした。抽出・逆抽出デバイスについては、弁操作を用いた流量制御により水相-油相-水相の3相スラグ流を安定に生成させ、水相中のイオンを油相を介してもう一方の水相に濃縮することに成功した。

研究成果の概要(英文)：Two types of compact separation devices were developed utilizing rapid dynamics realized by micro channels. One of them is a compact continuous distillation device. The device consists of two layers of plates holding a plate-shaped narrow space in between, which is used as a micro channel. Fluids in a channel reach a vapor-liquid equilibrium rapidly due to an efficient contacts between phases. The continuous separations of water-ethanol and toluene-ethyl acetate were examined, and 15 cm sized device realized the compatible ability with 3-5 stages multiple distillation columns by controlling the temperature gradient on the plates. The other device is a continuous extraction and re-extraction device. The stable segmented flow with three phases of aqueous A - organic - aqueous B - organic was realized by controlling the flow rates of fluids with solenoid valves, and some ions contained in an aqueous A were successfully concentrated to the other aqueous phase B via organic phases.

研究分野：化学工学

キーワード：マイクロ化学プロセス マイクロリアクター 蒸留 抽出 スラグ流

1. 研究開始当初の背景

今後、日本の化学産業の発展を維持するには、資源をできるだけ節約し、高効率で環境負荷を最小限に抑える生産技術の開発が急務である。化学産業は各種産業へ高機能部材を供給する重要な産業であるが、同時に、膨大な CO₂ や廃棄物(廃溶剤など)を排出している産業でもある。よって、CO₂削減など環境負荷を軽減しつつ各種産業へ高機能な新材を提供し続けるには、基礎化学の進展に加えて、戦略的に環境調和型で本質安全設計されたプロセスに変革していくことが不可欠である。この新生産法の一つとして、1996年にマイクロリアクターの概念がドイツで提唱され、世界各国で基礎的な研究が実施されている。マイクロ分離器に関しては、ガス吸収や抽出・膜分離などが提案され、マイクロチャンネル内の異相間界面積の大きさを利用して高速な物質移動を実現している。しかし、マイクロ流路内では界面張力が支配的となり、密度差による相分離が困難なため向流操作が実施できない。また、フラッシングが起きやすいため大量処理を行うのは困難である。液膜分離器に関しては液膜を薄膜化して物質移動を促進させる試みがなされてきたが、薄膜化により液膜状態の保持に問題が生じるため実用化には至っていない。

2. 研究の目的

本研究では、「迅速平衡到達」と高速な温度および濃度変化による「非平衡ダイナミクスを促進」といったマイクロデバイスの利点を活かすことによって、コンパクトな蒸留器と液膜分離器を開発する、開発した分離器の性能を検証する、形成した液膜の安定性を維持しつつ物質移動速度を促進させる手法を確立する、マイクロチャンネル内にゲート機能を付与し、原料相・液膜相・濃縮相の3相を分離して回収する手法を提示することを目的とする。

化学・石油化学産業は、産業部門におけるエネルギー消費量の約30%を占めており、蒸留分離プロセスのエネルギー消費量はその40%といわれている。開発するマイクロ多段蒸留器は、熱伝達効率の向上、精密な温度制御・圧力制御による熱交換性能の向上により、エネルギー消費量を大きく減少できると予想される。また、高速な物質移動により段効率も大きく向上し、マイクロリアクターのみでは困難であった化学プラントの省スペース化にも大きく寄与できる。また、液膜分離器は抽出と逆抽出を同時に行うことでエネルギーのロスを少なくして物質を濃縮できる。特に放射性廃棄物イオンは除去後の濃縮と貯蔵に問題があったが、開発した液膜抽出機により簡便かつ高速に分離濃縮が可能になると考えられる。

3. 研究の方法

本研究課題の目的を達成するために、研究項

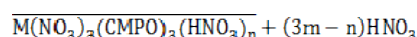
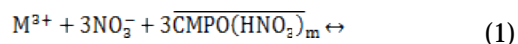
目(1)「高速な気液平衡と気液分離を達成する蒸留装置の開発」、研究項目(2)「3相スラグ型液膜分離器の開発」の2つの課題を同時に遂行した。

研究項目(1)「高速な気液平衡と気液分離を達成する蒸留装置の開発」

マイクロ蒸留装置の開発には効率的な気液分離が不可欠である。まずはマイクロ流路内の気液分離挙動を検討し、高速な気液分離を実現するデバイスを開発した。次に気液平衡と気液分離を高速で達成する蒸留装置の開発を行った。モデル分離系として水溶液系および水-エタノール系、酢酸エチル-トルエン系を用い、所定の温度・圧力に調整した蒸留器に溶液を供給し、液相および気相の出口組成を測定することによって、気液平衡の到達度と気液分離挙動に対する操作条件の影響を検討した。また、デバイスのサイズダウンを目指して、マイクロ流路内における局所的な気液平衡関係を制御することで、多段蒸留器として機能するか検討した。

研究項目(2)「3相スラグ型液膜分離器の開発」

原料水溶液および回収水溶液のスラグの間に抽出溶剤スラグを配置した3相スラグを作成し、原料液から回収液へ濃縮を行う。通常、液膜による分離は物質移動が分子拡散によるため、分離速度を高めるためには非常に薄い層にする必要があり、膜の安定性を保持するのが困難である。本研究では比較的厚いスラグ(～数mm)を用いて、液膜の安定性を確保しつつ、内部循環流によって、原料溶液、液膜、回収液相での物質移動係数を高め、非常に高速な液膜分離を目指した。まずはスラグ配置を安定的に実現させるために、三相スラグの生成挙動について検討した。各スラグの長さ、スラグの安定性に対する流路内径・流速・合流方法の影響について検討を行う。また、高速度カメラを用いて合流部におけるスラグの生成挙動を観察し、流動条件、液物性および流路形状から3相スラグの状態を予測できるモデルを提案した。次に安定に3相スラグが生成する条件において、液膜分離を行う。モデル系としては、低レベル放射性廃液を模擬した Fe, Cr, Ca を含む Ce(III)溶液からの Ce(III)の選択回収(濃縮)を行う。また、抽出剤には CMPO (octyl (phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoyl-methylphosphine Oxide)を用いた。この系では硝酸イオン濃度が高い場合に Ce(III)と CMPO が錯体を形成し、硝酸イオン濃度が低くなると錯体がイオンに戻るため、原料液と回収液中の硝酸イオン濃度に差を設けることで濃縮が可能となる(式(1))。



回収液中のイオン濃度を誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP)を用いて分析する

ことにより、分離・濃縮性能を検証した。

4. 研究成果

研究項目(1)「高速な気液平衡と気液分離を達成する蒸留装置の開発」

作製した気液分離デバイスを図 1 に示す。下から順にテフロン板、流路付金属板、ゴムシート、PTFE 多孔膜、流路付金属板、シート状ヒーター、テフロン板の順に重ねて作製した。金属板は端から全長 15.0 cm であり、内部に深さ 0.5 mm の流路が彫られている。また、端から 3.0、7.5、12.0 cm の部分で温度を測定できる。内部のシールはゴムシートに行っているが、ゴムシートの厚さによって流路幅を変化することができる。PTFE 多孔膜は疎水性であり水の透過には膜特性に応じた圧力差が必要である。

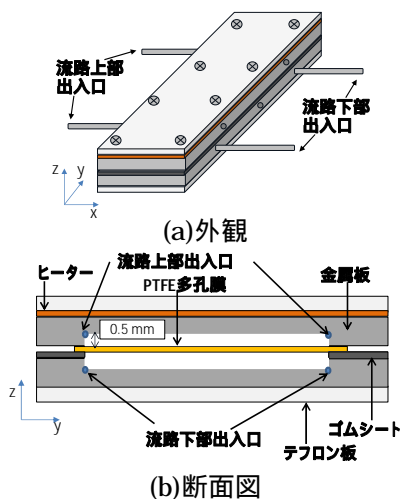


図 1 気液分離装置

この装置を用いて窒素と水からなる気泡流を供給して気液分離実験を行った。気液の流量および圧力を変化させ、窒素のみが PTFE 多孔膜を通り、水と完全に分離する条件を探索したところ、圧力が低い条件においては全流量範囲において窒素は水とともに流出することなく、全量が膜を透過して流出した。このとき気液の滞留時間は約 2 秒であり、微小流路中で撥水性の膜と接触することにより迅速に気液分離が起こり、圧力を推進力として窒素のみが PTFE 膜を透過したと考えられる。膜の圧力が高くなると水も膜を透過するようになるが、その圧力は膜の撥水度と等しく透過抵抗の高い膜を用いた場合は圧力 100 kPaG 以上でも気液の完全分離が可能であることを確認した。

次にこのデバイスの蒸留器としての性能について検討した。デバイスの一部のみ加熱することで温度分布を設けた装置の中心部に原料であるエタノール水溶液、トルエン酢酸エチル混合溶液を供給し、低温側から流出する溶液と高温側から流出した蒸気を凝縮した溶液の流量および組成を定量して分離性能を評価した。原料濃度、流量、温度分

布、装置の傾き、流路幅などの 5 つの条件を変更して、分離性能の最適化を行った。図 2 に水-エタノール系において原料濃度(20、50 wt%)と原料流量(0.2、0.4、0.6 ml・min⁻¹)を変更して実験を行った結果を示す。原料濃度にかかわらず留出液は 80 wt%程度まで濃縮することができることがわかる。また、処理流量が少ないほど留出液としての回収率が高い。これは液体が缶出部に到達するまでに十分蒸発して気体となり、留出部側に上っていくため気液の接触が増えて、より濃縮されるためと考えられる。

次に流路幅の影響について検討したところ、流路幅を大きくするほど滞留時間が増加により留出液中のエタノール濃度が増加した。特に流路幅を 0.5 mm まで減少した場合には気液の分離が進まず蒸気により液が押し出されて分離が進行しない結果となった。

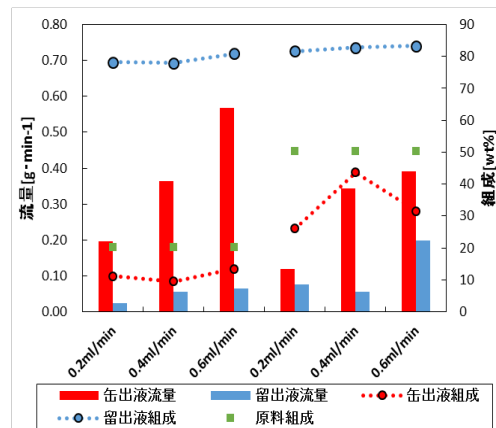


図 2 水-エタノール系の蒸留結果

デバイスの傾きの影響については垂直に立てたとき、すなわち高温部を下部、低温部を上部にしたときに分離性能は最も良好となった。これは段塔や液膜蒸留器と同様に上昇する蒸気と下降する溶液が気液分離した状態で効率的に接触したためと考えられる。

分離性能をもとに蒸留塔としての相当段数を算出したところ 3~8 段という結果が得られた。流量が小さいほど相当段数は大きくなったが、流量が大きい場合は溶液の顕熱により内部の温度差が小さくなったためと考えられる。本デバイスの流路長さは 15 cm であるため一段当たりの長さは最小で 2 cm 程度となる。通常の蒸留塔における段間隔の 1/10~1/40 程度であり、開発した蒸留デバイスは非常にコンパクトな蒸留器としての可能性を示唆している。

研究項目(2)「3相スラグ型液膜分離器の開発」

液液スラグ流は相溶性の低い 2 種の溶液を所定の流量で溶液を供給することで形成される。スラグ流を形成できる流量の範囲は狭く、スラグの長さは流量および合流部の体積と流路幅によって決定されるため、スラグの長さを大きく変更するのは困難である。そこで、弁の開閉により液の供給の ON・OFF を

切り替えることでスラグ流の生成を試みた。図3に液の総流量、電磁弁の切替周波数に対して、流れの様子をプロットした結果を示す。なお、弁を用いない場合の周波数はスラグの長さから算出している。操作条件によって流れは安定なスラグ流、分裂(水相が分解)、層流に変化した。図より、電磁弁がない場合は総流量と周波数には線形で相関でき、 $5 < Ca \times 10^4 < 11$ の範囲において安定したスラグ流が生成しているのに対し、電磁弁を用いた場合はより広い領域でスラグ流を安定して生成できることがわかる。従来法ではスラグの体積は流量とミキサー内径によりほぼ決定されたが、本法では同じ条件でも種々のサイズのスラグを生成が可能であった。

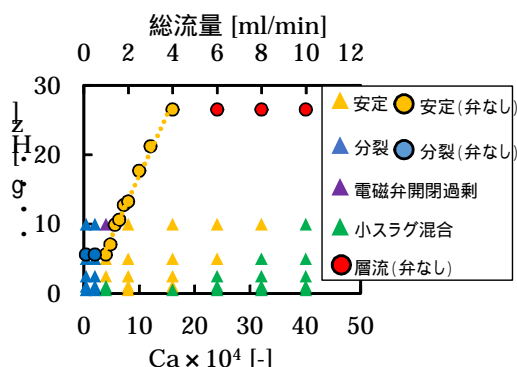


図3 電磁弁の開閉によるスラグ流の形成

図4に3相スラグ生成・水相スラグ個別回収システムの概略を示す。2つの水相(原料相・回収相)と油相を4台のシリンジポンプを用いて供給するが、電磁弁を開閉することで原料相-油相-回収相の3相スラグを生成させている。また、出口流路を分岐させ電磁弁を用いて開閉を制御している。光センサプローブを用いて油相スラグを検知し、油相スラグが通過するたびにV5とV6の開閉を切り替えることで原料相と回収相を分離して回収することに成功した。

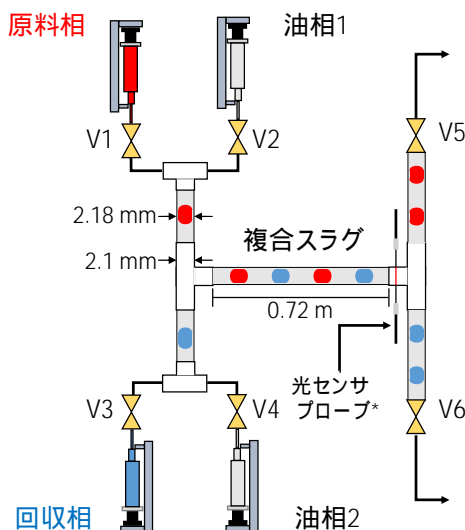


図4 3相スラグ形成・水相スラグ別個回収システムの概略

このシステムを用いて原料相/抽出液相(油相)/回収相の3相スラグ流を形成し、原料相から回収相への濃縮について検討した。原料相中のCeイオンを抽出剤を含む油相に抽出し、回収相に逆抽出する。原料相はCe³⁺: 4.1mM, NO₃⁻: 3.0 M, Ca²⁺: 4.1 Mを含む水溶液、油相はCMPO 10 mM, TBP 200 mMを含むドデカン溶液である。また、回収相には0.3Mクエン酸三ナトリウム水溶液を用いた。原料相のカルシウムは出口における原料相と回収相の分離が良好に行われていることを確認するために添加した。原料相から油相への抽出率は75 sという短時間で84%に達した。回分式で抽出を行った場合は36 hという長時間でも70%程度であり、スラグ流を利用した場合は非常に高速な抽出が可能であることを示唆している。一方、油相から回収相への逆抽出率は45%であった。逆抽出の速度が小さいのは式(1)の逆反応の速度が小さいためと考えられる。現在のところ回収率は約30%であり、高い濃縮度が得られたとは言いが、滞留時間を長くする、あるいは回収液をリサイクルして再利用することで高濃度まで濃縮することは十分に可能であると言える。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計5件)

Masashi Furuta, Jumpei Katayama, Taisuke Maki, Kazuhiro Mae, Development of a Circulated Flow Mixing Method with a Tubular Crystallizer for Controlling Indomethacin Polymorphs, Journal of Chemical Engineering Japan, 査読有, Vol. 50, 2017, 501-510

doi: 10.1252/jcej.16we312

Yosuke Muranaka, Hiroyuki Nakagawa, Rie Masaki, Taisuke Maki, Kazuhiro Mae, Continuous 5-Hydroxymethylfurfural Production from Monosaccharides in a Microreactor, Industrial & Engineering Chemistry Research, 査読有, Vol. 56, 2017, 10998-11005

doi: 10.1021/acs.iecr.7b02017

Shusaku Asano, Satoshi Yamada, Taisuke Maki, Yosuke Muranaka, Kazuhiro Mae, Design protocol of microjet mixers for achieving desirable mixing times with arbitrary flow rate ratios, Reaction Chemistry & Engineering, 査読有, Vol. 2, 2017, 830-841

doi: 10.1039/c7re00051k

Shusaku Asano, Taisuke Maki, Ryutaro Nakayama, Ryuji Utsunomiya, Yosuke Muranaka, Toshiharu Kuboyama, Kazuhiro Mae, Precise analysis and control of polymerization kinetics using a micro flow reactor, Chemical Engineering & Processing: Process Intensification, 査読有, Vol. 119, 2017, 73-80

doi: 10.1016/j.cep.2017.05.016

Shusaku Asano, Taisuke Maki, Kazuhiro Mae, Evaluation of mixing profiles for a new micromixer design strategy, *AIChE Journal*, 査読有, Vol. 62, 2016, 1154-1161 doi: 10.1002/aic.15082

〔学会発表〕(計27件)

牧 泰輔、超高速反応プロセス~マイクロ化学工学の最前線~, 京大テックフォーラム、東京、2018年3月

加藤 養悦、牧 泰輔、村中 陽介、前一廣、マイクロミキサーを用いたオキシ水酸化鉄吸着材の高速合成法とその吸着性能評価、化学工学会第83年会、大阪、2018年3月

Shusaku Asano, Satoshi Yamada, Taisuke Maki, Yosuke Muranaka and Kazuhiro Mae, Design procedure of microjet mixers considering feed orientations, mixing times, and fluid viscosity, Tsinghua-POSTECH-Kyoto Univ. Joint Students Workshop on Microreactor, Beijing, February 2018

猪原 宏太、生田 佳奈子、村中 陽介、牧 泰輔、前一廣、インクジェット吐出液滴の衝突による粒子製造、化学工学会金沢大会、金沢、2017年12月

Yosuke Muranaka, Rie Masaki, Taisuke Maki, Hiroyuki Nakagawa and Kazuhiro Mae, Effective production of 5-hydroxymethylfurfural from saccharide by biphasic reaction system using a microreactor, 10th World Congress of Chemical Engineering, Barcelona, October 2017

Shusaku Asano, Satoshi Yamada, Taisuke Maki, Yosuke Muranaka and Kazuhiro Mae, Design methodology of micro-jet mixers for various applications, 10th World Congress of Chemical Engineering, Barcelona, October 2017

牧 泰輔、高速反応を制御するマイクロデバイスの選択と設計、化学工学会関西支部マイクロプロセス最前線シリーズ、大阪、2017年10月、招待講演

牧 泰輔、マイクロスラグ流を用いたバイオマス由来物質の転換、フローマイクロ合成研究会(第76回研究会)、和歌山、2017年10月、招待講演

矢田部 翔多、浅野 周作、牧 泰輔、村中 陽介、前一廣、マイクロミキサーにおける混合時間の推算、化学工学会第49回秋季大会、名古屋、2017年09月

浅野 周作、牧 泰輔、Sebastian Victor, Jensen Klavs F、前一廣、マイクロリアクターを利用した合金ナノ粒子の生成機構解明および迅速合成、化学工学会第49回秋季大会、名古屋、2017年09月

村中 陽介、梶 龍馬、久保田 竜太郎、牧 泰輔、前一廣、マイクロミキサーを利用した高温高圧フロー操作によるバイオディーゼルの製造、化学工学会第49回秋季大会、名古屋、2017

年09月

Shusaku Asano, Taisuke Maki, Ryutaru Nakayama, Yosuke Muranaka, Toshiharu Kuboyama and Kazuhiro Mae, Dispersity controlled polymer synthesis using high-resolution reaction kinetics in a microreactor, APCCHE 2017 Congress, Hong Kong, China, August 2017

Koki Ikeda, Taisuke Maki, Yosuke Muranaka and Kazuhiro Mae, Efficient production of oligosaccharides by using a membrane reactor, APCCHE 2017 Congress, Hong Kong, China, August 2017

池田 晃輝、浅野 周作、牧 泰輔、村中 陽介、前一廣、マイクロ反応器のインライン測定による混合・反応挙動解析、化学工学会第82年会、東京、2017年3月

村中 陽介、正木 理恵、牧 泰輔、前一廣、マイクロリアクターを利用した液液抽出による糖類からの高効率HMF製造、化学工学会第82年会、東京、2017年3月

浅野 周作、山田 悟司、牧 泰輔、前一廣、マイクロ化学プロセスにおける気液スラグ流生成システムの設計と操作、化学工学会第82年会、東京、2017年3月

浅野 周作、山田 悟司、牧 泰輔、前一廣、流体の流量比・物性差が混合挙動に及ぼす影響の解析、化学工学会第82年会、東京、2017年3月

牧 泰輔、マイクロデバイスの開発と応用、岡山マイクロリアクターネット第26回例会、岡山、2016年12月、招待講演

Shusaku Asano, Taisuke Maki, Victor Sebastian, Kravis Jensen and Kazuhiro Mae, Continuous synthesis of alloyed nanoparticles based on rapid heating and mixing, Japan-Korea symposium on Materials & Interfaces, Godenba, November 2016

Shusaku Asano, Taisuke Maki, Kazuhiro Mae, Block Copolymer Synthesis in a Microreactor by Precise Analysis and Design of Polymerization Kinetics, AIChE Annual Meeting, San Francisco, USA, November 2016

① 生田 佳奈子、村中 陽介、牧 泰輔、前一廣、インクジェット吐出液滴の合一による新規反応操作法、化学工学会第48回秋季大会、徳島、2016年9月

② 浅野 周作、牧 泰輔、Sebastian Victor, Jensen Klavs、前一廣、迅速混合を活用した貴金属合金ナノ粒子の合成、化学工学会第48回秋季大会、徳島、2016年9月

③ 正木 理恵、村中 陽介、牧 泰輔、前一廣、マイクロリアクターを用いた糖類からのHMFの製造、化学工学会第48回秋季大会、徳島、2016年9月

④ Shusaku Asano, Koki Ikeda, Taisuke Maki and Kazuhiro Mae, Direct and quantitative analysis of mixing and

reaction in microchannels by inline spectroscopy, 14th International Conference on Microreaction Technology, China, September 2016

⑳ Yosuke Muranaka, Ryoma Kaji, Ryutaro Kubota, Taisuke Maki and Kazuhiro Mae, Production of Biodiesel Fuel from Soybean Oil in Micro Flow System, 14th International Conference on Microreaction Technology, China, September 2016

㉑ Taisuke Maki, Tomokazu Oya, Jumpei Katayama, Masashi. Furuta and Kazuhiro Mae, Control of indomethacin polymorph by a circulated flow method with anti-solvent mixing, 14th International Conference on Microreaction Technology, China, September 2016

㉒ Rie Masaki, Takashi Fukuda, Taisuke Maki and Kazuhiro Mae, Quantitative estimation of mass transfer in Gas-Liquid segmented flow for designing efficient CO2 micro absorber, 14th International Conference on Microreaction Technology, China, September 2016

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0件)

○取得状況(計 0件)

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

牧 泰輔 (MAKI, Taisuke)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：10293987