

令和元年6月4日現在

機関番号：14501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K21161

研究課題名(和文)非定常渦列発生の混合強化を応用した高速・高発熱反応の遷移状態解析

研究課題名(英文)Transition state analysis of a rapid and highly exothermic reaction using mixing enhancement by unsteady vortex generation

研究代表者

堀江 孝史(Horie, Takafumi)

神戸大学・工学研究科・助教

研究者番号：20513550

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：化学反応を自在に操るためには、反応速度解析が必須である。しかし、ファインケミカルの分野では非常に高速な反応が存在し、微小領域での迅速混合を達成しない限り、反応過程を捉えることは難しい。微細流路に原料を流通させるマイクロリアクターによって、精密な反応速度解析を実現した例は報告されているが、その混合速度は十分とはいえない。本研究では、バッフルを備えたマイクロ流路内の流れに振動流を付与し、渦流動を非定常的に発生させることによって流路全域で迅速混合を実現した。さらに、本リアクターを、高速反応のシュードイオンの環化反応に適用したところ、精密な反応速度解析に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

多様な化学物質を生産するファインケミカル分野では、多くの高速反応が存在している。これらの反応経路や反応速度定数を知ることは、反応選択性を高め、目的生成物を効率良く生産するために必要である。しかし、迅速に反応が進行してしまうため、反応中間体を捉えることは難しい。本研究で開発されたマイクロリアクターは非常に速い混合を達成でき、マイクロ流路の流れ方向に対しては混合を抑制することができるため、マイクロ流路に沿って反応の進行を精緻に観察することができる。さらに、マイクロ流路の中間から精密に追加成分を与えることも可能であり、高速反応に対して新規合成経路を開発することも実現できる。

研究成果の概要(英文)：Reaction kinetic analysis is essential to manipulate chemical reactions freely. However, in the field of fine chemicals, many rapid reactions exist, and it is difficult to capture all the reaction paths unless rapid mixing in a minute area can be achieved. Although there are some reports about the reaction kinetic analysis using a microreactor which has a very narrow channel, the mixing rate is not sufficient. In this study, we applied the oscillatory flow to the feed in the microchannel with the baffle, and realized the rapid mixing in the whole channel by generating the unsteady vortex flow. Furthermore, when this reactor was applied to the cyclization of pseudoionone as a highly rapid reaction accurate reaction rate analysis could be conducted successfully.

研究分野：化学工学

キーワード：振動流 バッフル マイクロリアクター 高速反応 反応速度解析 渦流 非定常 カオス混合

1. 研究開始当初の背景

マイクロリアクター (MR) は、伝熱や物質移動律速の反応系に利用され、ここ数十年で国内外の研究および産業分野において大きな成功を収めている。中でも、混じり合わない二流体を同時に反応管の中に流通させた際に発生する液-液 (もしくは気-液) 交互流であるスラグフローが、マイクロ流路に適用され、注目を集めている。通常の MR は、層流のため流路の半径方向の混合が起こらないこと、および放物線上の速度分布のため反応物の滞留時間 (= 反応時間) に分布が生じることが問題であったが、スラグフローでは、内部循環流で径方向の混合が行え、さらに、液滴形状を保ったまま流通することから、滞留時間の分布はほとんどない。そのため、比較的速く、発熱を伴う系の反応速度解析や中間体同定等に利用されている。

しかし、スラグフローマイクロリアクターにおける、混合は循環流に依存しているために弱く、迅速さに欠けることから、さらなる高速な反応系への適用が難しい。また、同様の理由から壁面への伝熱もさほど高くない。さらに、混じり合わない不活性液体を選定しなければならないことも適用の自由度を低くしている。そのため新たな高速反応解析用マイクロリアクターの開発が必要となった。

2. 研究の目的

高速かつ大きな発熱を伴う反応系の解析を行うために、反応物の均一性および等温条件を確保する迅速な混合に加え、反応管軸方向濃度分布を抑え、さらに、不活性流体の不要な反応器として、マイクロスケールの流路をもつ Oscillatory Baffled Microreactor (μ OBR) を提案する。混合性能について調べると共に、大きな発熱を伴う高速なモデル反応系に適用し、反応速度論解析を行う。

3. 研究の方法

Oscillatory Baffled Microreactor (OBR) は振動流バッフル反応器と呼ばれ、迅速混合かつ押し出し流れ性能の高い管型反応器である。オリフィス状のバッフルを等間隔に備えており、前後に行き来しながら進行する流れ (振動流) を付与することで渦流が発生する。図 1 の通り、一般的な OBR は管径が数 mm ~ 数十 cm 程度である。

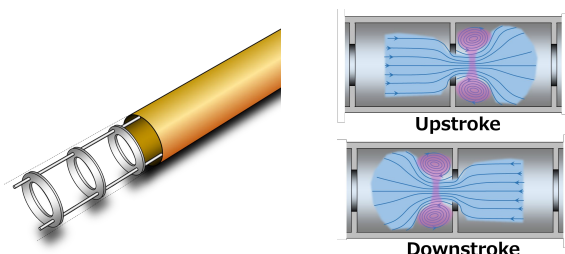


図 1 Oscillatory Baffled Microreactor (OBR: 振動流バッフル反応器) 模式図: 円管内にオリフィス状バッフルを備えており、振動流れを与えると周期的に渦流が発生する

本研究では、図 2 に示す μ OBR を製作し、径方向混合性能、軸方向混合抑制性能を調査した。反応器は、ガラス面をエッチングし、バッフルも流路に加工したものをを用いた。

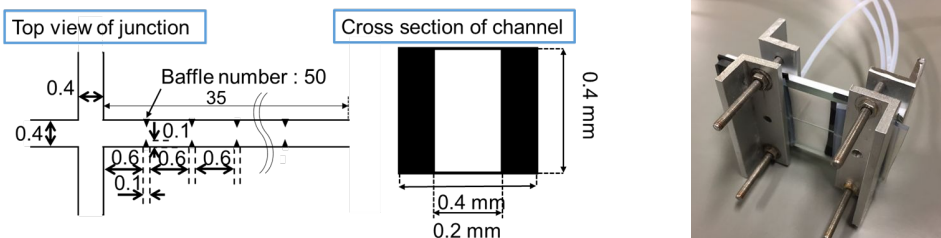


図 2 Micro-scale Oscillatory Baffled Microreactor (μ OBR) 模式図: ガラス面エッチングによって作製したマイクロ流路 (矩形流路のためバッフルは側面の突起を利用)

混合特性については、ローダミン B を用いて、高速度カメラ (Keyence VM-6000) で内部の混合状態を確認した。また、ステップ的にローダミン B の着色液を流通させて、画像解析によるインパルス応答実験によって、流路内の滞留時間分布を調べ、軸方向への混合抑制効果を調べた。さらに、Villiermaux-Dushman 反応を用いて、マイクロ混合の性能を調べた。ピストンポンプで振動流を与え、振動条件は振幅 2.8 - 6.9 mm、周波数 1.3 - 3.2 Hz とした。サンプルの吸光度 (352 nm) を測定し、混合時間 t_m [s] を、吸光度を用いた相関式より算出した。

シュードイオンからβ-イオンへの環化をモデル反応とした。β-イオンは商業的にも有用であり、ビタミン A の合成や香水に用いられる物質としてファインケミカル分野で生産されている。通常は、濃硫酸相と有機相（トルエン）の 2 相を形成する液中に、シュードイオン（PI）を滴下する半回分式の操作が用いられる。シュードイオンは濃硫酸中でβ-イオンへ環化され、大きな発熱を伴う。反応完了後、濃硫酸相の希釈中に生成物は有機相に輸送される。本研究においては、有機相は不要であり、濃硫酸中の反応のみをμOBR によって追跡した。反応器の滞留時間（反応時間）を変え、各滞留時間で得られた原料、生成物濃度から反応機構ネットワークに基づいた反応速度論解析を行った。Solution1（濃硫酸（4M））と Solution2（PI（0.4M））をそれぞれ同流量（6.7 – 33.6 mL・h⁻¹、反応時間：0.8 – 3.2 s）でμOBR に注入し、振動流（振動レイノルズ数、 $Re_0 = 88$ ）を与えた。反応温度は 10 – 10 °C とした。ガスクロマトグラフィーによって PI、および生成物である α-イオン、β-イオンの濃度を測定した。

4. 研究成果

4.1 VD 反応による混合実験

図 3 に示すとおり、VD 反応実験において、振動流の強度を示す指標である振動レイノルズ数 Re_0 を増大させると、相関式によって得られた混合時間 t_m は短くなり、混合状態の向上が確認できた。振動流によりバッフル前後に渦流が発生し、 Re_0 上昇に伴う渦流の成長によって、混合性能の向上が得られたと考えられる。

次に、図 4 に VD 反応における t_m を同程度の動水半径をもつ既存の MR と流通流量を基準に比較した。μOBR の t_m は既存の MR に比べて 1 桁以上小さく、非常に高い混合性能を示すことがわかった。高速反応であるシュードイオンの環化反応は $t_m < 0.032$ s の条件下で反応器の混合状態影響を受けず、正確な速度論解析ができるとされている。μOBR は幅広い操作条件下で $t_m > 0.032$ s を示しており、高速反応を精密に解析することができる反応器と考えられる。

μOBR と既存の MR について、エネルギー散逸率と t_m の関係を図 5 に示す。μOBR は既存の反応器に比べ、低いエネルギー散逸率で小さい t_m を示した。一般的にマイクロミキサーは乱流領域で使用されることが多く、大きな圧力損失を伴うため、混合時間を短くするには高い動力を要する。一方、μOBR では層流領域で操作を行っているため、低い動力をとったと考えられる。

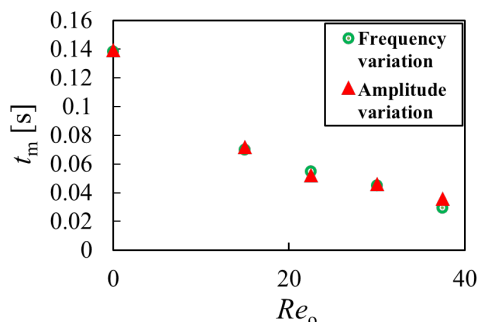


図 3 振動レイノルズ数 Re_0 の混合時間 t_m に与える影響（正味流量 7.5 mL・h⁻¹）

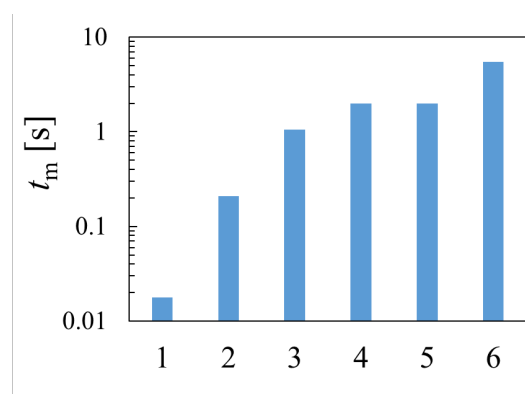


図 4 既往の研究において利用された MR に対する混合時間 t_m の比較（流量 1.0 mL・min⁻¹）
1: μOBR 2: Caterpillar 3: T-square 4: T-trapezoidal 5: Y-rectangular 6: Concentric

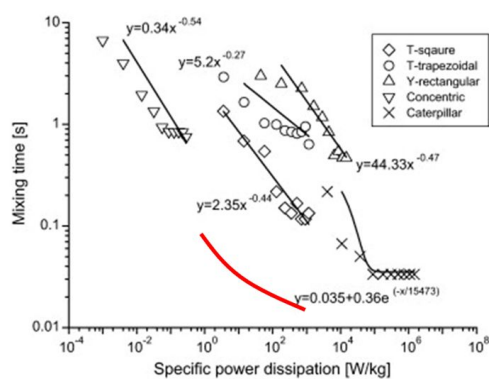


図 5 既往の研究において利用された MR に関する混合時間 t_m とエネルギー散逸率の関係及び μOBR（赤）との比較（流量 1.0 mL・min⁻¹）

4.2 混合の時空間パターン

図 6 に μOBR の一つのバッフル区画の写真を示す。この流路にローダミン B の着色液を流通させ、その際の経時的变化を高速カメラにて撮影した。さらに、短冊状の Analysis part 部分をフレーム毎に切り出し、配列させたものを図 7 に示す。左が正味流量のレイノルズ数 $Re_n = 15.9$

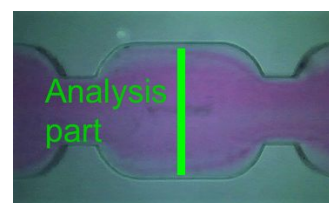


図 6 着色した μOBR の流路

で、左は Re_0 が 25 のとき、右は Re_0 が 90 のときである。振動レイノルズ数が大きいときに半径方向に着色が広がっていることが観察され、混合性能が高まっていることがわかる。振動流れに同期して交互に現れる着色部分と無着色部分の境界面が、振動レイノルズ数が大きいときにははっきりとしており、押し出し流れ性能が高まっていることを表している。

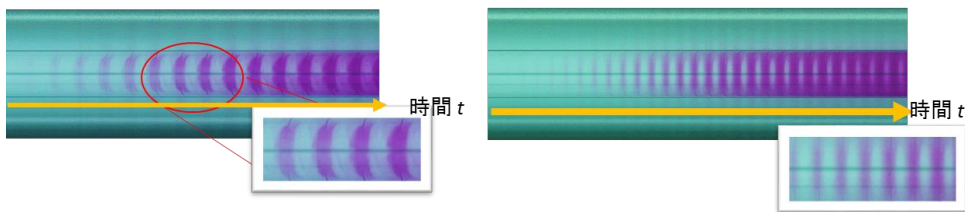


図 7 ひとつのバッフル区画の中心部分を短冊状に切り出した際の混合の時空間パターン：左が $Re_n=15.9$ で、 $Re_0=25$ のとき、右が $Re_0=90$ のとき。

4.3 高速反応の速度論解析

PI の環化反応を μ OBR で行った時の濃度変化を反応機構モデルに最小二乗法によってフィッティングを行い、反応速度定数を求めた。なお、実際の反応機構は図 8 の左に示す通りであるが、右のように簡略化した。図 9 に滞留時間（横軸）を変化させた際の原料（PI）および生成物（ α -イオン、 β -イオン）の規格化した濃度を示す。計算値と実験値は十分一致しており、正確な反応速度定数を求めることができたといえる。既報の反応速度定数と比較すると本研究で求めた反応速度定数のほうが大きかった。次に、反応器内の混合状態が反応解析に与える影響を定量的に評価するため、混合ダムケラー数 Da_{mix} を定義する。先行研究の解析で用いられたマイクロスラグフローリアクターでは 0.21 - 25.2 の範囲で μ OBR では 0.017 - 1.47 の範囲で Da_{mix} を示すことがわかった。 μ OBR のほうが小さな値を示しており、より反応自体の混合状態を無視できた正確な解析を与えることがわかった。

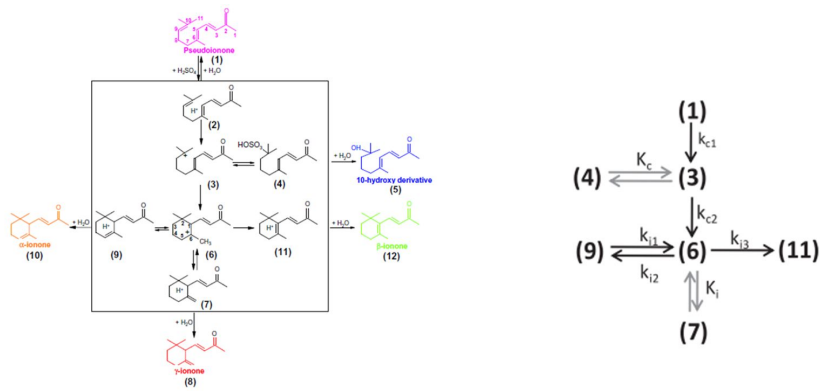


図 8 シュードイオン（PI）の反応機構ネットワーク（左）と簡略化ネットワーク（右）

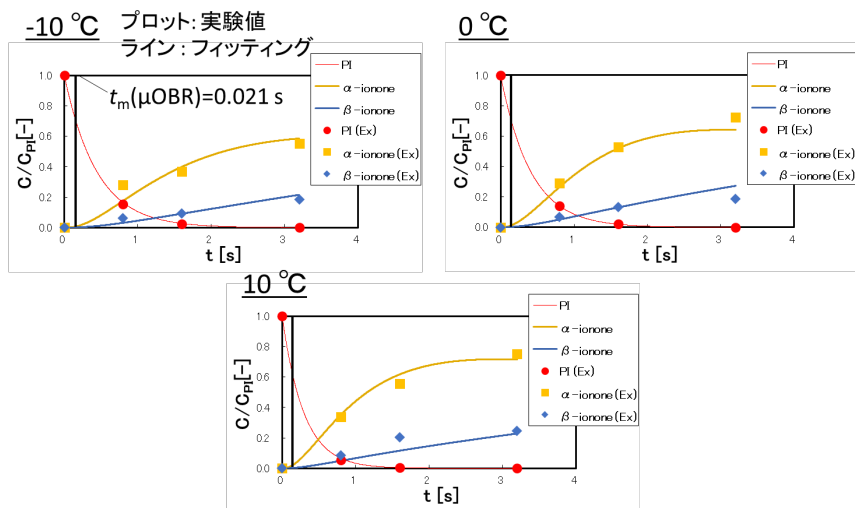


図 9 μ OBR の滞留時間を変化させた際の原料（PI）及び生成物（ α および β -イオン）の濃度（原料濃度により規格化）と反応モデルにより算出された濃度（原料濃度により規格化）のフィッティング結果。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 8 件)

- 1) Jianguo Zhao, Utku Gulan, Takafumi Horie, Naoto Ohmura, Jun Han, Chao Yang, Jie Kong, Steven Wang, Ben Bin Xu, *Advances in Biological Liquid Crystals*, Small, 1900019, 2019 <https://doi.org/10.1002/sml.201900019> (査読有)
- 2) Takafumi Horie, Saori Shiota, Takaaki Akagi, Naoto Ohmura, Steven Wang, Valentine Eze, Adam Harvey, Yushi Hirata, Intensification of hollow fiber membrane cross-flow filtration by the combination of helical baffle and oscillatory flow, *Journal of Membrane Science*, Vol. 554, pp.134-139, 2018 <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.01.058> (査読有)
- 3) Hayato Masuda, Saho Yoshida, Takafumi Horie, Naoto Ohmura, Makoto Shimoyamada, Flow dynamics in Taylor-Couette flow reactor with axial distribution of temperature, *AIChE Journal*, Vol. 64(3), pp.1075-1082, 2018 <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aic.15972/abstract> (査読有)
- 4) Takaaki Akagi, Takafumi Horie, Hayato Masuda, Keigo Matsuda, Hideyuki Matsumoto, Naoto Ohmura, Yushi Hirata, Improvement of separation performance by fluid motion in the membrane module with a helical baffle, *Separation and Purification Technology*, Vol. 198, pp.52-59, 2018 <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.07.012> (査読有)
- 5) Takafumi Horie, Kenta Hirai, Norihisa Kumagai, Naoto Ohmura, Rate Enhancement of Three-phase Hydrogenation with a Taylor Flow Millireactor, *Proceedings of 3rd International Symposium on Multiscale Multiphase Process Engineering (MMPE2017)*, Toyama, Japan, 8th - 11th, May, Page 340-345, 2017 (査読無)
- 6) Yuuki Iwamura, Kenta Hirai, Norihisa Kumagai, Takafumi Horie, Naoto Ohmura, Gas Absorption Enhancement of Taylor Flow Containing Non-porous Fine Particles, *Proceedings of 3rd International Symposium on Multiscale Multiphase Process Engineering (MMPE2017)*, Toyama, Japan, 8th - 11th, May, Page 395-399, 2017 (査読無)
- 7) Kenta Hirai, Takafumi Horie, Keita Taniya, Norihisa Kumagai, Yuichi Ichihashi, Naoto Ohmura, Makoto Sakurai, Hideyuki Matsumoto, Keigo Matsuda, Process Intensification of a Trickle Bed Reactor with Taylor Flow, *Proceedings of The 7th International Symposium on Design, Operation and Control of Chemical Processes (PSE ASIA 2016)*, Tokyo, Japan, 24th-27th Jul., 2016 (査読無)
- 8) Hayato Masuda, Takafumi Horie, Robert Hubacz, Mitsuhiro Ohta, Naoto Ohmura, Prediction of onset of Taylor-Couette instability for shear-thinning fluids, *Rheologica Acta*, Vol. 56, pp.73-84, 2017 <https://doi.org/10.1007/s00397-016-0987-7> (査読有)

[学会発表] (計 15 件)

- 1) Takafumi Horie, Kana Amano, Naoya Numata, Naoto Ohmura, Adam Harvey, Continuous Process Development for Process Intensification Using the Concepts of Oscillatory Baffled Reactors, *International Workshop on Process Intensification 2018 (IWPI2018)*, Taipei, Taiwan, 7th-8th Nov., 2018
- 2) Naoya Numata, Takafumi Horie, Naoto Ohmura, Investigation on Mixing Characteristics of A Microscale Oscillatory Baffled Reactor for Rapid Homogeneous Reactions, *International Workshop on Process Intensification 2018 (IWPI2018)*, Taipei, Taiwan, 7th-8th Nov., 2018
- 3) Kana Amano, Takafumi Horie, Naoto Ohmura, Yoshihide Watabe, Analysis of Fluid Dynamics in An Oscillatory Baffled Reactor for Continuous Crystallization, *International Workshop on Process Intensification 2018 (IWPI2018)*, Taipei, Taiwan, 7th-8th Nov., 2018
- 4) 天野 可菜・堀江 孝史・大村 直人・渡部 芳英, 連続晶析のための振動流バツフル反応器の流動および粒子挙動解析, 化学工学会, 第 50 回秋季大会, 2018 (9 月 鹿児島大学)
- 5) 堀江 孝史, 振動流バツフル反応器の応用によるプロセス強化, 第 5 回複雑熱流体工学シンポジウム, 5th COFTEC Symposia, 2018 (5 月 神戸大学)
- 6) Takafumi Horie, Development of Novel Reactor Designs Based on the Principles of Process Intensification, *Workshop on Next-Generation Eco-Production Systems by young researchers*, Kobe (Kobe Univ.), Japan, 1st Feb., 2018
- 7) 沼田 直也・熊谷 宜久・堀江 孝史・大村 直人, マイクロスケールの振動流バツフル反応器の混合性能評価, 化学工学会, 関西・中国四国支部合同 金沢大会, 2017 (12 月 金沢商工会議所会館)
- 8) 天野 可菜・堀江 孝史・大村 直人・渡部 芳英, 炭酸カルシウム反応晶析への振動流バツ

- フル反応器の適用, 化学工学会, 関西・中国四国支部合同 金沢大会, 2017 (12月 金沢商工会議所会館)
- 9) 堀江 孝史, プロセス強化の戦略と振動流を応用したデバイス開発, 2017年度CES 21エクスカッション(講演見学会)最新反応装置とミキシング技術-プロセス強化の研究から最新攪拌装置まで-, 2017 (12月 神鋼環境ソリューション 播磨製作所)
 - 10) 堀江 孝史, 層状化合物剥離分散プロセス, 第51回 化学工学の進歩講習会「化学プロセス強化(PI)の最新技術(プロセス強化, プラント化学, 化学反応, 分離操作, ソノケミストリー)」, 2017 (11月 名古屋市工業研究所)
 - 11) Takafumi Horie, Naoya Numata, Steven Wang, Adam Harvey, Naoto Ohmura, Evaluation of Mixing Characteristics in a Micro Oscillatory Baffled Reactor, 10th World Congress of Chemical Engineering (WCCE10), Barcelona, Spain, 1st-5th Oct., 2017
 - 12) 堀江 孝史・天野 可菜・大村 直人・渡部 芳英, 振動流バツフル反応器の混合状態が炭酸カルシウムの反応晶析に与える影響, 化学工学会, 第49回秋季大会, 2017 (9月 名古屋大学)
 - 13) 沼田 直也・堀江 孝史・大村 直人, Micro Oscillatory Baffled Reactorの混合特性に与える振動条件の影響, 第19回化学工学会学生発表会(豊中大会), 2017 (3月 大阪大学, 豊中キャンパス)
 - 14) 堀江 孝史, 中空糸膜水処理を例とした振動流と渦流によるプロセス強化, 化学工学会, 第82年会, 2017 (3月 芝浦工業大学)
 - 15) Takafumi Horie, Takaaki Akagi, Naoto Ohmura, Yushi Hirata, Relationship between Separation Performance and Fluid Dynamics in the Membrane Module with a Helical Baffle, 12th World Filtration Congress (WFC2016), Taipei, Taiwan, 11th-15th, Apr., 2016

〔図書〕(計2件)

- 1) 堀江 孝史(分担執筆 pp. 123-133), 化学プロセスのスケールアップ、連続化 データ取得/装置・プロセス設計/生産性向上/トラブル対策, 技術情報協会, 発刊:2019年3月29日
- 2) 堀江 孝史(分担執筆 pp. 221-235), 層状化合物剥離分散プロセス, 化学工学会東海支部テキスト, 化学工学の進歩 51, 最新プロセス強化(PI)の技術, 2017年

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称:連続式振動流バツフル反応装置及び反応法
発明者:堀江 孝史, 天野 可菜, 大村 直人, 丁田 純嘉
権利者:神戸大学
種類:特許権
番号:特願 2018-164088
出願年:平成 30 年
国内外の別:国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.edu.kobe-u.ac.jp/eng-cx9/gyoseki/Horie.html#kokunaiP>

6. 研究組織

(1)研究分担者

該当無し

(2)研究協力者

研究協力者氏名:Adam Harvey(Newcastle University), Steven Wang(Newcastle University), 大村直人(神戸大学),

ローマ字氏名:Adam Harvey(Newcastle University), Steven Wang(Newcastle University), Naoto Ohmura(Kobe University)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。