

令和 4 年 6 月 8 日現在

機関番号：32612

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K04828

研究課題名(和文) 液液スラグ流を用いた生成粒子径分布の柔軟な制御が可能な微粒子合成プロセスの開発

研究課題名(英文) Development of a fine particle synthesis process with flexible control of the size distribution of produced particles using liquid-liquid slug flow

研究代表者

藤岡 沙都子 (Fujioka, Satoko)

慶應義塾大学・理工学部(矢上)・講師

研究者番号：50571361

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)：本研究では液液スラグ流の内部循環流による攪拌効果を利用し、生成粒子径分布の制御が可能な微粒子連続合成プロセスを開発するため、ミリスケールの円管内に形成させた液液スラグ流について分散相スラグの形状予測式ならびに圧力損失推算式の推算式を提案した。また、シリカ微粒子の合成実験を行い通常の管型反応器と比較したスラグ流の優位性を示した。さらにスラグ内部循環流の流速分布を解析し、循環流サイズの増大や循環周波数増大のための条件を明らかにした。これら基礎的知見は種々の化学反応や抽出など液液スラグ流利用プロセスの設計に有用であり、医薬品や化学品などの精密合成のためのフローリアクター開発に貢献すると期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、これまで矩形断面を持つマイクロ流路での研究が多かった液液スラグ流の流動に関する基礎的知見について、化学合成プロセスへの実用化のためミリスケール円管での流動可視化と圧力損失の測定を行った。操作条件や液物性からスラグの形状や圧力損失などプロセスの設計に必要な情報を得るための推算式を提案した。また、これまで実験による直接的な解析例がほとんどなかったスラグ内部循環流について可視化実験に基づき流速分布を明らかにし、内部混合を促進するための条件を明らかにした。以上の知見は、本研究で対象とした粒子合成だけでなく、晶析、抽出など液液スラグ流を利用した高効率なプロセスの設計に役立つと考えられる。

研究成果の概要(英文)：In order to develop a continuous particle synthesis process with controllable particle size distribution by utilizing the stirring effect of internal circulation of liquid-liquid slug flow, we proposed a prediction equation for the shape of dispersed phase slug and a pressure drop estimation equation for liquid-liquid slug flow formed in a millimeter-scale circular tube. Experiments on the synthesis of silica particles showed the superiority of the slug flow over conventional tube-type reactors. Furthermore, the velocity distribution of the internal circulation flow in the slug was analyzed, and the conditions for increasing the circulation flow size and frequency were clarified. These fundamental findings are useful for the design of liquid-liquid slug flow processes for various chemical reactions and extractions, and are expected to contribute to the development of flow reactors for the precise synthesis of pharmaceuticals and chemicals.

研究分野：化学工学、流体プロセス、混相流

キーワード：液液スラグ流 粒子合成 PIV解析

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

互いに混ざり合わない 2 つの液相が交互に流れる流動様式を液液スラグ流と呼ぶ。細管内に形成された液液スラグ流では、スラグ内部に形成される循環流により混合が促進される。内部循環流による物質移動促進に着目した応用例は多数報告されており、とくに液液抽出プロセスの高効率化に関する研究が多く、流量比やスラグ形成に用いる分散器形状が抽出効率に大きな影響を及ぼすことが実験的に明らかにされている。しかし、操作条件とスラグ内部の流動状態との関係については未解明な点が多い。本研究では、内部循環流によりスラグ内部の滞留時間分布が均一化される点に着目し、生成粒子径の精密な制御が可能な微粒子連続合成プロセスの開発を目指す。

液液スラグ流の利用により種々のプロセスの高効率化を達成できることは既に報告されているが、液液スラグ流の基礎に関する知見は不足している。まず、形成される液スラグの形状を予測する汎用的なモデルは存在しない。スラグ形状は、物質移動界面積の計算や圧力損失の計算に必要であるため一般的な予測手法の提案が望まれる。そこで本研究では、周囲を連続相流体および液膜に囲まれた分散相スラグについて、操作条件に基づく形状予測方法を提案する。次に、液液スラグ流利用プロセスの設計に必要な圧力損失を予測するための推算式を提案する。圧力損失推算式が確立されればプロセスの設計が可能になるとともに、他の反応器と比較した際の所要動力の観点からの優位性も示すことができる。また、実際に液液スラグ流を用いて微粒子合成実験を行い、生成粒子径分布の制御のための知見を得る必要がある。

2. 研究の目的

本研究では、液液スラグ流を利用した生成粒子径分布を柔軟に制御可能な微粒子連続合成プロセスの開発を目指し、『液スラグの形状予測を可能にし、任意の流体に適用可能な圧力損失推算モデルを提案すること』および『液液スラグ流での連続粒子合成における生成粒子径分布の制御可能性を示すこと』を目的とする。

3. 研究の方法

(1) 液スラグの形状予測

連続相にシリコンオイル、分散相に染料で着色したグリセリン水溶液を用いて T 字型分散器により合流させ円管内にスラグ流を形成させ、分散相スラグの高速度カメラ画像を得た。その形状をいくつかの立体により近似し、各立体の代表長さを推算する無次元相関式を次元解析により導出し、式中の係数と指数を決定し、形状予測の無次元相関式を提案した。

(2) 液液スラグ流の圧力損失予測

既存の液液スラグ流における圧力損失推算式に着目し、これまで理論的検討が行われていなかった界面の効果をも明らかにした。界面形状が圧力損失に及ぼす影響を定式化し、3-(1)で提案した形状予測の無次元相関式を用いることで操作条件と液物性から液液スラグ流の圧力損失を推算可能にした。

(3) 液液スラグ流を利用したシリカ微粒子合成

Stöber 法によるシリカ微粒子の合成をモデル反応系とし、反応溶液を分散相、不活性流体(フロリナート)を連続相として液液スラグ流を形成させた。両流体の流量および管長を変化させ、得られたシリカ微粒子の粒子径分布を測定し、操作条件が平均粒子径およびその分散に及ぼす影響を明らかにした。

(4) 液スラグ内部循環流の解析

分散相スラグ内の内部循環流による混合促進効果について詳細に検討するため、分散相溶液に蛍光トレーサー粒子を添加し PIV 解析を行った。液スラグの移動速度やスラグ長さ、また分散器の形状が内部流動に及ぼす影響を明らかにした。

4. 研究成果

(1) 液スラグの形状予測式

分散相スラグの高速度カメラ画像からスラグ前縁および後縁を回転楕円体とみなして代表長さを計測し、それら代表長さをキャピラリー数およびボンド数の関数として求める推算式を提案した。得られた推算式は $\pm 15\%$ の精度でスラグ界面形状を予測可能であった。またスラグ中心部は円錐台とみなし、スラグ長さを求めた。既往のスラグ長さ推算に関する研究はほとんどが矩形管を対象としているが、本研究ではミリスケールでの実用化を目指し円管を使用しているため、円管内に形成される分散相スラグの体積について考察を行い、スラグ長さ推算式を得た。得られた推算式の精度は $\pm 25\%$ であった。また、実験により分散器の材質がスラグ長さに影響を及ぼす

可能性が示唆され、今後濡れ性に着目した検討を行うことでスラグ長さ推算の精度を向上させる必要がある。

(2) 液液スラグ流の圧力損失予測式

スラグ界面に加わる力のバランスを考察し、界面の形状が圧力損失に及ぼす影響を定式化した。分散相および連続相スラグの摩擦の効果は既往の研究と同様に表し、界面の効果は 4-(1)で提案したスラグ前縁と後縁の回転楕円体の代表長さおよびスラグ長さの関数として表した。種々の実験条件において 2 地点間の圧力損失を測定し、推算値との比較を行った結果、提案した圧力損失予測式は実験結果を良好に推算可能なことが確かめられた。今後は今回使用した流体以外の組み合わせについても同様の試験を行い、汎用的な圧力予測式となっていることを確かめる必要がある。

(3) 液液スラグ流を利用したシリカ微粒子合成結果

平均滞留時間を一定とし反応溶液のみを円管に流した場合、不活性流体を導入しスラグ流を形成させた場合について粒子径の比較を行った。複数の条件において、図 1 に示すようにスラグ流のほうが平均粒子径が大きいことが示されるとともに分散が小さいことが確認され、従来の管型反応器での合成と比較してスラグ流の優位性が示された。これは内部循環流による混合促進効果により 1 次粒子の凝集が促されたものと考えられた。スラグ流の場合に流量比を一定とし、合計流量の増加によりスラグ移動速度を増加させると平均粒子径は増大した。また、合計流量を一定とし流量比の変化によりスラグ長さを変化させた場合の生成粒子径分布についても検討を行っているが、まだ顕著な傾向は明らかになっていない。

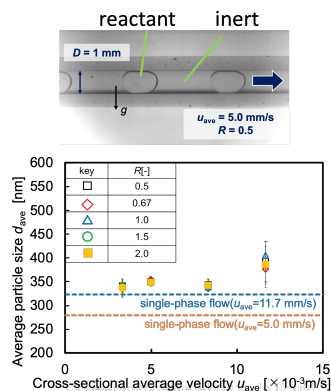


図 1 スラグ流による微粒子合成

(4) 操作条件が液スラグ内部循環流に及ぼす影響

図 2 に示すように 2 流体の合流時に分散相内部に形成される渦を可視化した。この渦の形成により分散相内部の混合が促進されるとともに界面を通しての物質移動が促進されると考え、循環渦の流速を増大させるための条件を検討した。既往の研究を参考に 2 流体の合流様式を Y 字型、T 字型(対向流)、T 字型(直交流)と変化させて解析した結果、Y 字型で最も大きな循環渦流速が得られた。また、連続相流量に対する分散相流量の比が 1 より小さい場合には循環渦が形成されたが、1 を超えると渦の形成は見られなかった。よって、合流部での内部混合や相間物質移動の促進には Y 字型分散器の使用と流量比を 1 以下にすることが必要だと明らかになった。

次に流れが十分に発達した下流部において図 3 に示すように分散相スラグ内部流動の PIV 解析を行った。このとき、界面位置の時間変化からスラグ移動速度を求め、スラグ移動速度に対する相対速度の解析を行った。その結果、スラグの進行方向前方に循環流、後方に停滞領域が形成されることが確認された。分散相スラグ内全体の混合を促進するには、スラグ全体の長さに対して形成される内部循環流のサイズが大きいことと内部循環の周波数が大きいことが必要であると考え、そのための条件を実験により検討した。PIV 解析の結果、スラグ長さの増大に伴い循環流サイズが増大したが、循環周波数は減少した。一方、連続相粘度の増大に伴い内部循環流サイズが増大し、循環周波数はほぼ一定であった。よって、たとえば粒子合成のように滞留時間の長いプロセスにおいては反応に関与しない連続相に粘度の大きな不活性流体を使用すれば内部循環を促進できるとわかった。これらの知見をふまえ、今後は粒子合成中のスラグを対象に PIV 解析を行い、分散は小さく保ったまま平均粒子径を増大させるための条件を明らかにしたい。

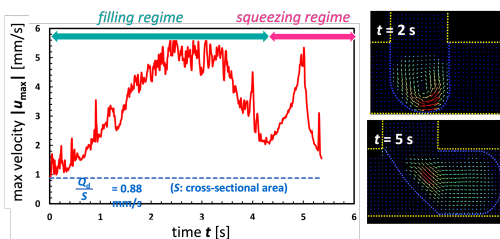


図 2 合流部で形成される循環渦

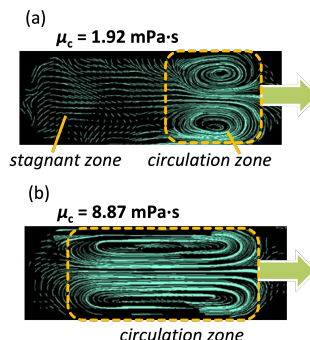


図 3 連続相粘度が内部循環流に及ぼす影響

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 岩崎将志, 藤岡沙都子, 寺坂宏一
2. 発表標題 液液スラグ流を用いたミニチャンネルによるシリカ微粒子の合成
3. 学会等名 化学工学会第86年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 手塚智哉, 藤岡沙都子, 寺坂宏一
2. 発表標題 液液スラグ流におけるスラグ長さの推算と内部循環流の可視化
3. 学会等名 化学工学会秋田大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 手塚智哉, 藤岡沙都子, 寺坂宏一
2. 発表標題 液液スラグ流形成において操作条件がスラグ長さと内部循環流に及ぼす影響の解析
3. 学会等名 化学工学会第52回秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 手塚智哉, 藤岡沙都子, 寺坂宏一
2. 発表標題 ミニチャンネル内液液スラグ流において操作条件が内部循環流に及ぼす影響
3. 学会等名 第27回流動化・粒子プロセッシングシンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Satoko FUJIOKA
2. 発表標題 Hydrodynamics of liquid-liquid slug flow in minichannels for material production
3. 学会等名 International Chemical Engineering Symposia 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------