

平成 21 年 4 月 1 日現在

研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19760535
 研究課題名（和文）：微小流路での液液 slug 流における循環流・相間物質移動を活用した複合反応制御
 研究課題名（英文）：Control of multiple reactions utilizing internal circulation flow and phase mass transfer in liquid-liquid slug flow in microchannel
 研究代表者：青木 宣明 (AOKI NOBUAKI)
 京都大学大学院 工学研究科 助教
 研究者番号：90437244

研究成果の概要：まず、抽出操作を例に取り、スラグ内の循環流が 2 相間の物質移動を促進することを示した。次に、スラグ長さの流路径に対する比が線速に最も影響を受け、管径を 1/8” にすることで 50 mL/min の高流量下でのスラグ流形成が可能なことを明らかにした。さらに、酢酸エチル中（油相）に溶解させた 1-ナフトールと水溶液中のジアゾスルファニル酸をスラグ流中で迅速に反応可能なことを実証した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,000,000	0	2,000,000
2008 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	390,000	3,690,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・反応工学・プロセスシステム

キーワード：スラグ流、マイクロ流路、循環流、相間物質移動、反応制御

1. 研究開始当初の背景

これまでの化学工学における操作・設計論は、実験室スケールからマクロな装置へスケールアップを行うことを基本としたものであった。近年、高機能な製品を生成するために厳密に制御された条件下での反応操作が必要となってきている。その必要性の中、数百 μm 以下のサイズの微小路を内包する反応器であるマイクロリアクターが、その要件を

満たす一手段として注目されてきている。微小流路で反応を行うことの特徴としては以下のものが挙げられる。

- ・ 迅速な拡散混合・伝熱が可能となる
- ・ 比表面積の増加によって流路表面の影響が大きくなる（粘性力や表面張力などが支配的）
- ・ 流路サイズが小さくなることでレイノルズ数が低くなり層流となる

上記の特徴を生かした流体・反応操作の一つとして、異なる相の流体が交互に流れる気液または液液slug流が挙げられる。これはマイクロ流路の特徴である層流の精緻な流れと表面張力支配下での流れになることで可能となる。流路がガラスのような親水性の材質では、水相が連続相になり、油相が液滴になる。また、壁面と液滴内流体との相互作用が大きいので、マクロスケールでは得られない効率的な循環流による混合促進効果が得られると考えられる。また液液界面の濃度更新が頻繁になるため、液液2相間の物質移動が促進される効果もある。

このような利点をもつため、国内外を問わず広く液滴の形成に関する操作法や流れ・物質移動のモデル化・数値シミュレーション、晶析・微粒子生成への適用を目的とした研究が行われてきている。

2. 研究の目的

背景で説明したような有用性をもつ、スラグ流を複合反応系の合成効率化の手段として活用する方法を検討することが本研究の目的である。このためにまずは、液液slug流での相間の物質移動の現象の定量的整理を行う。相間の物質移動定数の操作条件・抽剤・流路サイズ依存性を求めていく。

次に、物質移動速度をより柔軟に制御するためにスラグのサイズをコントロールすることが重要と考えられるため、このサイズがどの操作因子によって決まるかを検討した。

上記が明らかになったところで、相間の物質移動による複合反応選択率への影響の検討した。ここでは1-ナフトール（酢酸エチル中、油相）とジアゾスルファニル酸（水相）によるジアゾカップリング反応を実施例とした。

3. 研究の方法

(1) スラグ流による物質移動操作の有効性

の検証

図1のように、内径 1.3 mm (1/16") のユニオンティーに PTFE チューブを接続し、蒸留水と PhOH (1000 ppm) を含むドデカンを含むマイクロシリンジポンプ (IC3100, Kd Scientific) を用いて供給する。PTFE は疎水性であるため、チューブ内壁面は常にドデカンの薄膜により濡れている状態となる。供給量を調節することで、ユニオンティー出口は Segmented flow を形成する。このスラグ流内でフェノール (1000 ppm) をドデカンから蒸留水に抽出する。総供給流量 V_t が変化しても、滞留時間は常に 10 s となるように、出口チューブ径 D およびチューブ長さを調節する。ユニオンティーおよびチューブは一定温度 (25°C) の温浴中に浸けて内温を保った。 V_t 、 α および D を変化させて実験を行った。水中の PhOH 濃度 C_w はチューブ出口より 45 s 間、サンプリングを行い、UV-Vis (Shimadzu, Multispec-1500) を用いて分析した。また、試験管に水と PhOH (1000ppm) / ドデカンを静かに流し込んだ後に 45 s 間放置してから水中の PhOH 濃度 C_w を分析し ($V_t = 0$ mL/hr に相当)、スラグ流との比較を行った。

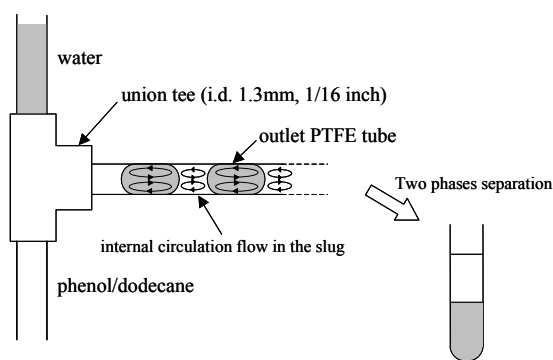


図1 スラグ流形成・サンプリング方法

(2) スラグサイズと操作条件の定量的関係の検討

2種類サイズの流路に水とドデカンを通し、スラグ長さの測定を行った。使用した流路は

以下のとおりである.

- ① 1/16 inch ユニオンティー：ユニオンティー内径 1.3 mm, テフロンチューブ：内径 1.00 mm, 長さ 20 cm
- ② 1/8 inch ユニオンティー：ユニオンティー内径 2.3 mm, テフロンチューブ：内径 1.57mm, 長さ 30 cm

(3) スラグ流の複合反応への適用

スラグ流の複合反応適用への有用性を検証するために, 図2のような酢酸エチル中(油相)に溶解させた 1-ナフトールと水溶液中(水相)のジアゾスルファニル酸をスラグ流中で反応させた. 油相中の 1-ナフトールが水相に移動することで反応が起こる. ジアゾスルファニル酸はスルファニル酸水溶液 (2.2×10^{-3} mol/L) と亜硝酸ナトリウム水溶液 (2.2×10^{-3} mol/L) を氷水で冷却させながら同体積混合させ, さらに混合後と同体積の塩基性緩衝液 (pH = 10) を加えること生成させた. 酢酸エチル溶液中での 1-ナフトールは 5.5×10^{-4} mol/L とした. スラグ流を形成させる流路としては内径 900 μm の T 字路を使用した. 総流量は 0.5, 2 mL/min とした. 2 相の反応液は等流量とした.

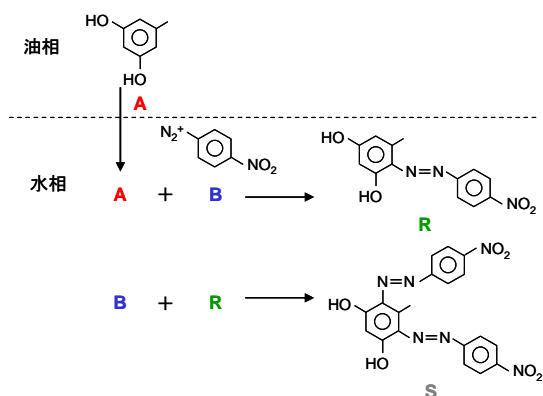


図2 ジアゾカップリング反応

4. 研究成果

(1) スラグ流による物質移動操作の有効性の検証

① 総流量の影響

流量比 $\alpha = 1$ で総流量 V_t を変化させたときの抽出率 ξ と平均スラグ長さを図3に示す. この結果, V_t が増加するとスラグ長さはほとんど変化しないにも関わらずフェノールの抽出がより促進されていることが分かる. これは V_t の増加によりスラグ移動速度が増加し, スラグ内に発生する内部循環流が強まり, ドデカン-水間の物質移動が促進されることを示唆している. スラグ移動速度が増加すれば, スラグ内に発生する循環流の流速が上がり, これによる効果が強まると考えられる. 系外に排出されたスラグ流はすぐに二相分離したため, 全体の操作時間は出口チューブ内の滞留時間にほぼ等しい.

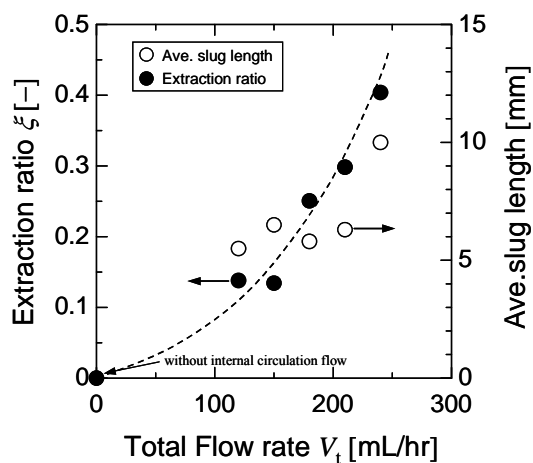


図3 総流量を変化させたときの抽出率およびスラグ長さ ($\alpha = 1$)

② 流量比の影響

総流量 $V_t = 180$ mL/hr で一定とし, 流量比 α を変化させたときの抽出率 ξ と各スラグ長さを図4に示す. 流量比 $\alpha = 0.7$ のときに, 抽出率 ξ は最大となった. また, α の増加に伴い, 水スラグ長さは減少した. 流量が一定であればスラグ長さが減少すると循環頻度が上が

り、循環流による効果が強まる。水相スラグ長さの減少により循環流が強まり、ドデカン-水間の物質移動が促進されたため、抽出率 ξ にピークが発現したと考えられる。さらに流量比 α を大きくすると、抽出率 ξ が小さくなった。これは水スラグの循環流は強まり、ドデカンスラグの循環流が弱まるため、全体としてドデカン-水間の物質移動が弱まったと考えられる。Segmented flow を利用した液々抽出では、油水それぞれのスラグ循環流が影響していることが示唆される。また粘度は循環流に影響するため、とくに粘度の高い液体の抽出操作の場合には、スラグの油水体積比率が重要となる。

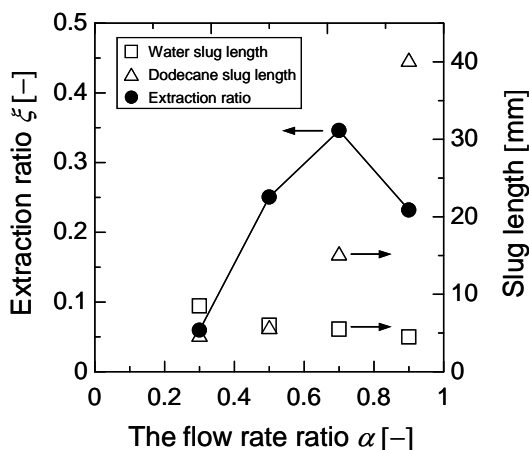


図4 流量比を変化させたときの抽出率およびスラグ長さ ($V_t=180$ mL/hr)

③ 出口径の影響

V_t , α 一定で、出口径 D を変化させたときの抽出率 ξ および各スラグ長さを図5に示す。出口径が大きくなるとスラグ長さが減少し、スラグ移動速度は低下する。スラグ長さの減少は内部循環流を促進し、一方、スラグ移動速度の低下は内部循環流を弱める側に働くため、trade-off の関係にある。その結果、 $D = 0.8$ mm で抽出率 ξ の最大値が発現する。

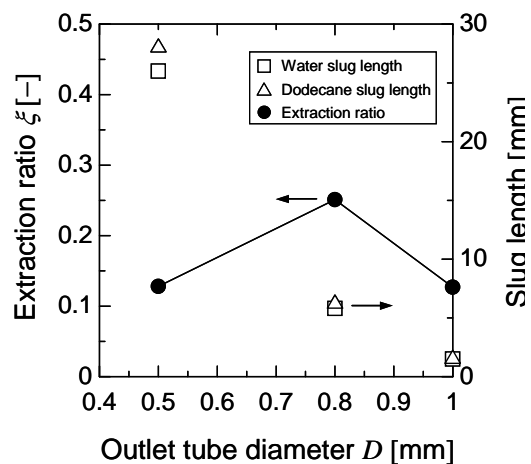


図5 出口径を変化させたときの抽出率および各スラグ長さ ($V_t=180$ mL/hr, $\alpha=1$)

(2) スラグサイズと操作条件の定量的関係の検討

2種類の流路でのスラグ長さのデータを図6に示す。凡例はユニオンティーと水相の体積分率を示している。横軸には総流量をチューブの断面積で除して線速をとり、縦軸には水のスラグ長さを流路の内径で除してスラグの径と長さの比をとった。この図から、1/16 inch ユニオンティーでの総流量に対する縦軸の値の変化は、水の体積分率によらず傾向がほぼ同じであることがわかった。また、各曲線の右端の点はスラグ流が形成される限界線速であり、流量に換算すると1/8インチのものでは50 mL/minの高流量でもスラグ流が形成できていることがわかる。また、水の体積分率が大きいほど、ユニオンティーの内径が大きいほどスラグ流の形成される流量の限界は大きい。

2種類の流路で比較すると、それぞれの水の体積分率でスラグの径と長さの比は近い範囲にあることがわかる。また、スラグ長さ/内径の値は流路径によらず線速により決まり、最小値は1程度であることがわかる。

以上より、線速や流路の内径、水の体積分率を選択することで、意図した形状に近いス

ラグの形成できると考えられる。

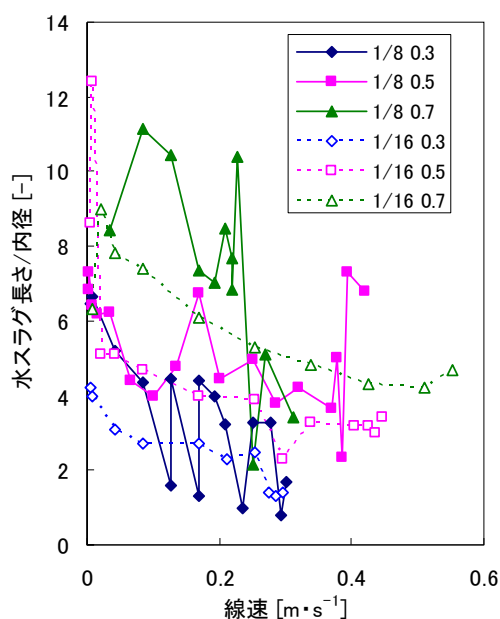


図6 スラグ長さと線速の関係

(3) スラグ流の複合反応への適用

T字路出口での水相の反応液をサンプリングし、510 nmの吸収強度を測定した。ジアゾカップリング反応の生成物はワインレッドの色をしているため、この波長付近にピークが現れる。流量が0.5 mL/minのときは、吸収強度は0.696、流量が2 mL/minのときは0.703となり、1-ナフトールが迅速に水相に移動して反応が進行したことが確認できた。また、今回の方法を用いると原料調整の段階で、1-ナフトールを容易に溶ける酢酸エチル中で調整できるため、原料溶液の濃度を高くした状態での操作も可能になる利点がある。

最後に本研究課題の総括と波及効果の考察をしておく。本研究によって、スラグ流が物質移動を促進することが定量的に明らかになり、かつ、物質移動を制御する鍵となる操作因子が流体の線速と流路径であることも示した。このようなことがわかると、目的とする物質移動速度を実現するスラグ流を利用した操作の設計が設計できるようにな

り、実用化にもつながりやすくなる。相間物質移動を含む反応系への適用も行い、スラグ流の迅速な物質移動が合成を効率化するための手段と成りえることを示した。このような実施例が増えることで、よりスラグ流の応用範囲が広がっていき、多相流を活用した反応操作技術が発展していくと考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

- ① Yoshihito Okubo, Taisuke Maki, Nobuaki Aoki, Teng Hong Khoo, Yoshikage Ohmukai, Kazuhiro Mae “Liquid-Liquid Extraction for Efficient Synthesis and Separation by Utilizing Micro Spaces” *Chemical Engineering Science*, **63**, 4070–4077 (2008).

〔学会発表〕(計1件)

- ① 青木 宣明, Khoo Teng Hong, Tanthapanichakoon Wiroon, 前一廣; “マイクロ流路における液液スラグ流を用いた混合・抽出の迅速化”, 化学工学会第39回秋季大会, S115, 北海道, 2007年9月.

6. 研究組織

- (1) 研究代表者: 青木 宣明 (AOKI NOBUAKI)
京都大学大学院 工学研究科 助教
研究者番号: 90437244