

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21760618

研究課題名(和文) マイクロ流路内の混相流を利用した迅速・精密反応操作に関する研究

研究課題名(英文) Rapid and precise reaction operation using multiphase 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(和文)：mm オーダーの微小流路において、気相、油相、水相の3相からなるスラグ流を形成することでより液相総体積流量の大きな条件化で安定した slug 流を形成することに成功した。さらに、流路径の影響を総合的に加味した物質移動速度と操作条件の関係を定量的に表現することができた。以上から高処理量の条件化で高速な物質移動操作が可能となり、このような操作を設計するための指針を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：In miniaturized channels of order of millimeter, stable slug flow of gas, organic, and aqueous phases can be formed under high liquid-phase total flow rates. Mass transfer rate was correlated with operating conditions. From these results, high throughput mass-transfer operation has been developed, and a design guideline of such operation was obtained.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

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：マイクロ流路, スラグ流, 混相流, 物質移動, 反応制御

1. 研究開始当初の背景

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た。その必要性の中、数百mm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
- ・ 比表面積の増加による流路表面効果増大 (粘性力や表面張力などが支配的)
- ・ 低レイノルズ数による層流

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

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

本申請の研究では、これまでの均相系検討の主な観点であった微小流路内の空間を精密に制御してきたことと、2相流の物質移動特性と相間分離の容易さを総合的に活用する手法の開発を考える。

まず、これまで2相流についてはサイズのそろったslug流を安定して生成させることに着目して検討してきたが、実生産への適用を考えると、より高流量で、操作範囲の広さ・柔軟性が重要になってくる。そこで本申請の研究では、これまで用いてきたslug流の長所を活かしつつ、安定slug流形成領域より高流量域（ただし微小液滴にはならない程度）での混相流に移行していく。

さらに、液液2相流に気相をさらに供給することで流れ場の柔軟な制御を試みる。これまでの申請者の研究において、slug流のslug・分散相のサイズは流路のサイズに最も大きく影響を受けることがわかっている。気体を液液流れに導入することでslug, 分散相のサイズより柔軟な制御が可能になると予測され、物質移動の迅速化や反応空間のサイズの制御

により各相内の混合・滞留時間の制御を可能にすることを目的とする。

3. 研究の方法

図1のように、二つの内径 d_t のユニオンテーパーに PTFE チューブ（内径 d ）を接続し、最初のティーに空気（体積流量 Q_g ）と蒸留水（体積流量 Q_{aq} ）を供給し、2 段目で PhOH(1000 ppm) を含むドデカン（体積流量 Q_{or} ）をマイクロシリンジポンプ（PHD4400Hpsi, Harvard Apparatus; IC3100, Kd Scientific）を用いて供給した。これにより2段目のティーの後で気液液の3相流が形成される。この流路内でフェノール（1000 ppm）をドデカンから蒸留水に抽出した。実験に用いたユニオンテーパーの内径 d_t と出口チューブ径 d の組み合わせを表1に示す。水中の PhOH 濃度 C はチューブ出口より 10 s 間、サンプリングを行い、UV-Vis (Shimadzu, Multispec-1500) を用いて分析した。総流量 Q_{all} ($Q_g + Q_{aq} + Q_{or}$) は 2-400 mL/min, ボイド率 α (Q_g/Q_{all}) は 0-0.75 の範囲で変動させた。 $\alpha = 0$ のときは気相の供給がなく液液二相流ということになる。全ての実験で $Q_{aq} = Q_{or}$ とした。

また安定なスラグ流が形成されていることを確認するためにデジタルカメラ（D50, Nikon）で流路の状態を可視化した。

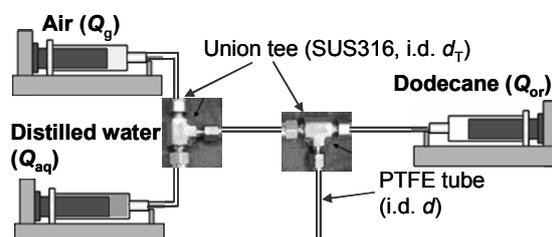


図1 実験装置

表 1 流路サイズ

Union tee	d_T [mm]	d [mm]
1/16"	1.3	1
1/8"	2.3	1.6
4 mm	2.4	3

4. 研究成果

(1) 気相導入のスラグ流形成領域拡張効果

図 2 に可視化実験によって得られた混相流の代表的な流れのパターンを示す.

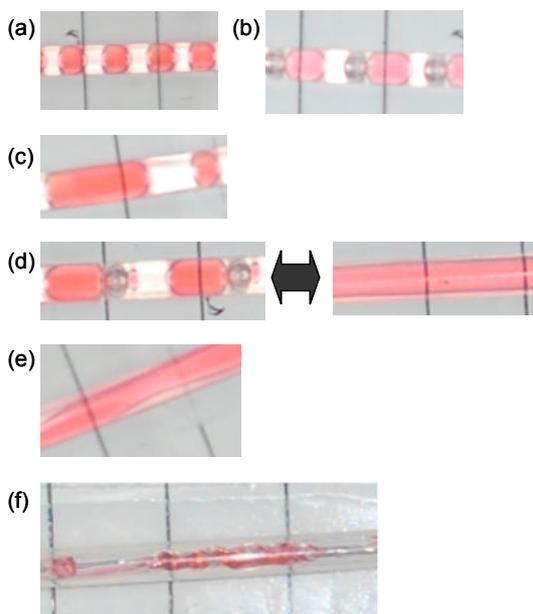


図 2 流動パターン (赤は水相, 白は油相, 灰色は気相に相当する, (a) and (b) は安定, (c)-(f) は不安定な流れ) (a) 安定液液スラグ流 ($d = 3.0$ mm, $\alpha = 0$, $Q_{aq} + Q_{or} = 60$ mL/min), (b) 安定気液液スラグ流 ($d = 3.0$ mm, $\alpha = 0.17$, $Q_{aq} + Q_{or} = 60$ mL/min), (c) サイズの安定しないスラグ流 ($d = 3.0$ mm, $\alpha = 0$, $Q_{aq} + Q_{or} = 80$ mL/min), (d) 遷移流 ($d = 3.0$ mm, $\alpha = 0.048$, $Q_{aq} + Q_{or} = 60$ mL/min), (e) stratified flow ($d = 3.0$ mm, $\alpha = 0$, $Q_{aq} + Q_{or} = 120$ mL/min), and (f) フロス流 ($d = 1.6$ mm, $\alpha = 0.75$, $Q_{aq} + Q_{or} = 40$ mL/min).

図 3 に流路サイズごとに安定なスラグ流が形成されるボイド率 α と液相総体積流量 (Q_{aq}

+ Q_{or}) をマッピングしたものを示す. いずれの流路サイズにおいても気相を導入することでスラグ流を形成できる液相総体積流量が増加した. これは気体の導入によるせん断でスラグが形成されやすくなったことによると考えられる. この結果から, 気相の導入によってさらにスラグ流による物質移動操作の処理量を向上できることが明らかとなった. また, 流路径が大きくなるほど高流量になっても安定なスラグ流が形成され, 気相導入による安定スラグ流形成領域の総流量の増加も大きくなることがわかった. このことから気相の導入が流路サイズが大きくなるほど効果的であることが示唆された.

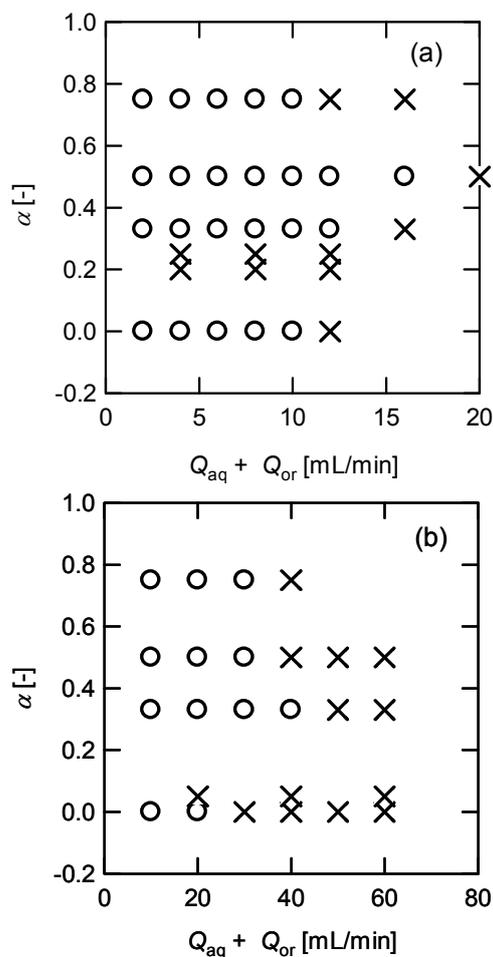


図 3 流動安定性マップ

(a) $d = 1.0$ mm, (b) $d = 1.6$ mm

○: stable slug flow, ×: unstable flow

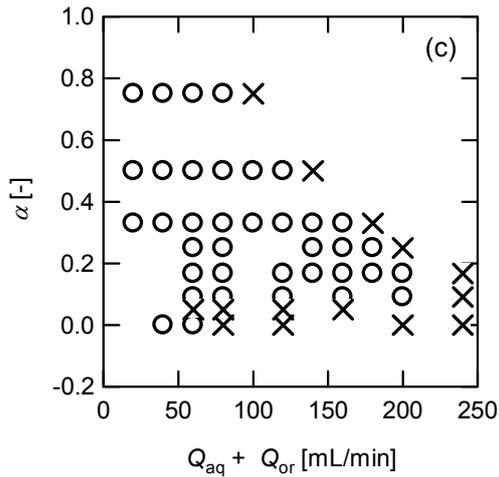


図3 流動安定性マップ (続き)
(c) $d = 3.0 \text{ mm}$
○: stable slug flow, ×: unstable flow

(2) 物質移動速度への影響

測定したフェノールの抽出濃度 C から、 $K_{or}a = Q_{or}(C_{or,0} - C_{or,1}) / V \Delta C_m$ (K_{or} : 油相基準総括物質移動係数, a : 比界面積, C_{or} : 油相フェノール濃度, V : 流路体積) より油相基準の総括容量係数 $K_{or}a$ が算出される。合流直後の物質移動は定常運動時のそれに比べて著しく大きい。挙動が複雑であるため、各流動状態における $K_{or}a$ は始点を $L_0 = 10 \text{ cm}$ 終点を $L_1 = 30 \text{ cm}$ として求めた。

α の影響を検討するため $d = 3 \text{ mm}$ で固定し、流量比を水:ドデカン=1:1としたときの、水相基準のレイノルズ数 Re と $K_{or}a$ の関係を図4に示す。 $\alpha = 0$ の場合、 Re の大きな領域で不安定な流れ (α で囲んだプロット) となり $K_{or}a$ は小さくなるが、気相を導入したものはスラグ流を保持するため循環流が促進され $K_{or}a$ は大きくなっていく。また、 α が大きくなると体積あたりの水相の界面積が小さくなるのに加えて、水相と気相の接触面積が大きくなり、 a が減少する。よって、 α は小さいほど $K_{or}a$ は大きくなるが、 $\alpha = 0.048$ において不安定な流動状態であったた

め、安定性と a の関係から $\alpha = 0.1$ 程度が最適と考えられる。

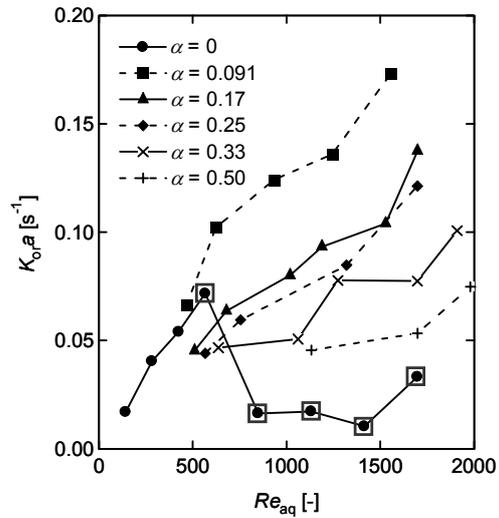


図4 総括容量係数 ($d = 3.0 \text{ mm}$, □ で囲まれたプロットは不安定な流れのもとのデータであることを示す)

(3) 出口径の影響を考慮した物質移動速度の総合的な整理

内径が小さくても流れが安定であったボイド率について、物質移動係数と内径、線速の関係を式(1)で整理した。

$$\frac{K_{or}a}{D} = bU^{0.8} \quad (1)$$

この式の乗数 0.8 と比例定数 b (表2) は最小二乗法により三つのボイド率について R-2 値の平均が最大になるように決定した。図5は水ドデカンの体積流量比が 1:1 のときの、物質移動係数と内径と線速の関係を示している。赤がボイド率 0.33, 緑が 0.5, 青が 0.75 で、丸が内径 3 mm, 四角が 1.6 mm, 三角が 1 mm を表している。各ボイド率において、流路サイズによらず、ほぼ式(1)で表される線上にのっている。これを用いると、線速、流路内径、ボイド率を決めれば、物質移動係数を決定できることが示唆された。

表2 α と b の関係

α [-]	b [$\text{m}^{-1.8} \text{s}^{0.8}$]
0.33	5.2×10^5
0.5	3.8×10^5
0.75	1.9×10^5

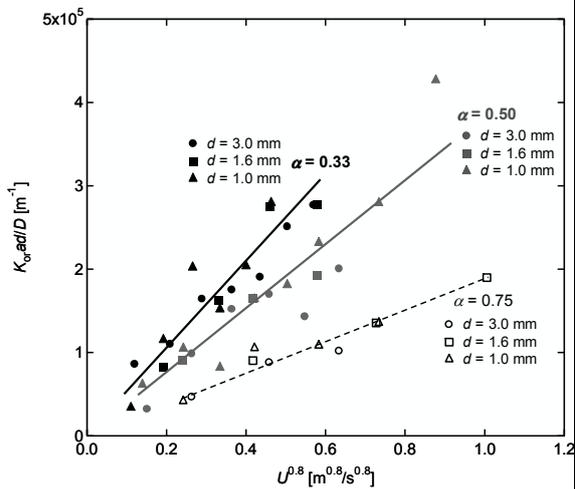


図5 各ボイド率における容量係数と線速、流路径の関係

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

① Nobuaki Aoki, Ryuichi Ando, Kazuhiro Mae
 “Gas-Liquid-Liquid Slug Flow for Improving Liquid-Liquid Extraction in Miniaturized Channels” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, in press.

[学会発表] (計1件)

① 青木 宣明, 谷川 伸, 安藤 隆一, 前一 廣
 “微小流路における液液スラグ流を活用した高速物質移動操作” 第3回化学工学3支部合同徳島大会, 2010年10月23日, 徳島大学.

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