

令和 6 年 6 月 24 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01706

研究課題名（和文）セグメント長さを操作パラメータとするマイクロ混相流操作体系の構築

研究課題名（英文）Segment length as an operating parameter of micro multiphase flow

研究代表者

外輪 健一郎（Sotowa, Ken-Ichiro）

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：00336009

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,600,000円

研究成果の概要（和文）：セグメント流はマイクロリアクタの応用において重要な流動状態である。セグメント流における相間物質移動速度はセグメント長さによって変化する。本研究では、高速かつ連続的に開閉可能なバルブを利用してセグメント長さを直接制御できる技術を開発した。流量を変更することなくセグメント長さを調節することが可能となり、セグメント長さによる物質移動速度の変化を実験的に明らかにすることに成功した。さらにセグメント流を利用したマグネタイトナノ粒子合成にも取り組んだ。従来の合成法と比較したところ、より微細なナノ粒子が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

マイクロ流路におけるセグメント流において、セグメント長さの制御が重要であることが認識されていた。しかし流量以外にはセグメント長さを制御する操作パラメータが無かった。このためセグメント長さを変化させるためには流量も変化せざるを得ず、セグメント長さそのものがマイクロリアクタの性能に及ぼす影響を調査することは困難であった。本研究の成果により、流量を変化させることなくセグメント長さを制御することが可能となった。この成果は、マイクロリアクタの特性解析の進展や、長時間の安定運転技術の発展に大きく寄与できる。

研究成果の概要（英文）：Segmented flow plays a crucial role in microreactor applications. The rate of interphase mass transfer in segmented flow is influenced by the length of the segments. In this study, we developed a technology that directly controls segment length using a high-speed, continuously operable valve. This technology allows for the adjustment of segment length without altering the flow rate, enabling us to experimentally elucidate the variations in mass transfer rate attributable to segment length. Additionally, we applied segmented flow to the synthesis of magnetite nanoparticles. Compared with the traditional synthesis methods, this technique yielded nanoparticles with smaller sizes.

研究分野：化学工学

キーワード：マイクロリアクタ セグメント流 物質移動 マグネタイト ナノ粒子

### 1. 研究開始当初の背景

マイクロリアクタは従来型の攪拌槽型反応器に比べて原料の接触効率を向上できるため、各種の反応の収率を向上できることが知られている。マイクロリアクタは均一系の反応だけでなく、液液反応、気液反応のような多相系の反応にも適用できる。マイクロ流路内に気液あるいは液液のような非相溶な2種の流体を導入すると、流動条件によって多様な流動状態を示す。その中でも、セグメント流と呼ばれる流動状態はマイクロリアクタの応用において広く注目されている。スラグ流と呼ばれることもあるセグメント流は、2つの相が短いセグメントを形成して、交互に流れている状態を示す。セグメント流では、各セグメントの長さがミリメートルオーダーであり、接触後の相分離が容易である。また、各セグメント内には循環流が生じて、流体間の物質移動が促進されるという特徴がある。

セグメント流における物質移動速度は、循環流のほかに界面積によって大きく左右される。セグメントの長さは界面積を決定づける重要な状態量である。マイクロリアクタはY字あるいはT字型の合流流路を用いて2つの流体を接触させている。マイクロ流路における流動状態を制御するためのパラメータとしては流量以外にない。セグメントの長さは、流体物性、流量及び流路形状によってのみ決定されるため、セグメント長さを流量と独立させて制御できない。

過去には、セグメント長さが物質移動速度に及ぼす影響について実験的に検討した研究がある。しかし、前述した通りセグメント長さを変更するには流量を変化させる必要があり、流量変化に及ぼす影響を排除した条件で、セグメント長さの影響を明らかにした研究は見当たらない。

セグメント流を利用したマイクロリアクタを合理的に設計するためには、必要な物質移動速度を達成できるセグメント長さを明らかにし、さらに実際のその長さのセグメントを発生させる操作法を開発する必要がある。

### 2. 研究の目的

本研究においては、高速かつ連続的に開閉可能なバルブを流路に導入することによって、流量を変化させることなく、バルブの開閉周期を変化させることによってセグメント長さを制御できる技術を開発し、その装置を利用してセグメント長さが物質移動速度に及ぼす影響を明らかにすることを旨とする。バルブの動作によってセグメント長さを制御する研究は、液液系の混相流についてはいくつか前例がある。一方で、気液系の混相流では、気体の圧縮性により、バルブを用いたとしてもセグメント長さの制御が困難であると考えられている。本研究では気液系のセグメント流におけるセグメント長さの制御に着目する。

### 3. 研究の方法

(1) 高速かつ連続的に開閉可能なバルブを用いて、一方の流体を間欠的に合流部へ供給することで、セグメント長さをバルブの開閉周波数で制御できるシステムを開発する。

(2) 水に対する酸素の吸収実験を行い、セグメント長さが相間物質移動速度に及ぼす影響を明らかにする。

(3) セグメント流の応用例として、ナノ粒子合成を行い、セグメント流を導入する効果を考察する。

### 4. 研究成果

#### (1) セグメント長さの制御

高速バルブを利用してセグメント長さを制御するために構築した実験

装置を Fig. 1 に示す。気相と液相にはそれぞれ窒素と水を用いた。高速バルブは窒素のラインに設置した。合流部はT字型であり、水の流れに対して垂直に窒素が導入されるように設置した。生成したセグメントの様子は光学顕微鏡と高速カメラを用いて撮影し、その画像からセグメント長さを測定した。気相の液相の双方とも2.0 mL/minの流量で供給した場合について、セグメント長さを測定した結果を Fig. 2 に示す。バルブの開閉周波数が小さい場合には、気相、液相ともにセグメント長さは2.5 mm程度であるが、周波数を15Hz程度まで高くすると各相とも1 mm程度にまで短くなった。周波数が15~23Hzの範囲では、セグメント長さが一定とならず、不安定となった。23Hz以上では、安定した短いセグメントを生成させることができたが、周波数を増大させてもセグメント長さは変化しなかった。

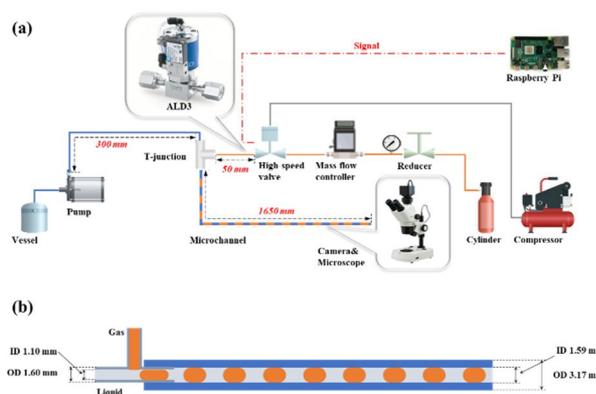


Fig. 1 セグメント長さ制御のための実験装置 a) 実験装置の接続 b) 気液合流部におけるセグメント流生成の模式図

気相と液相の流量比を変化させた実験を行った。周波数を 8 Hz に固定し、気相流量を 2.0 mL/min に保持したまま液相流量を 1.0 ~ 2.67 mL/min の範囲で変化させたところ、セグメント流は安定して生じた。このとき気相の長さは約 2.0 mm であり、液相の長さは流量に応じて変化した。一方、液相の流量を 2.0 mL/min に固定して気相の流量を変化させたところ、液相の長さは約 2.0 mm であり、気相の長さは流量によって変化した。また、気相が 1.0 mL/min 以下あるいは 2.67 mL/min 以上では、セグメントの長さが一定とならなかった。

以上の検討によりセグメント長さが一定の流れを生じさせることのできる条件が明らかとなり、バルブ開閉周波数を変化させれば、流量を変化させなくてもセグメント長さを制御できることが明らかとなった。さらに、周波数によるセグメント長さの変化を表現する相関式を導出するに至った。

## (2) 物質移動速度の測定

流量を変化させることなくセグメント長さを制御できる技術を活用して、セグメント長さが物質移動速度に及ぼす影響について検討した。まず、吸収速度を測定できるように実験装置を示すように改造した。丸底フラスコに 1L の水を入れ、窒素をバブリングすることで水に溶解している酸素を放散させた。その水をポンプを用いて外部循環させ、その外部循環ラインの途中で空気と合流させることで気液セグメント流を形成させた。このときのフラスコ内の水の溶存酸素濃度の上昇速度から総括物質移動容量係数を求めた。

Fig. 3 は、セグメント流を生じさせる流路の長さが 2650mm のときの、バルブの開閉周波数による総括物質移動容量係数の変化である。本装置では、セグメント流の部分だけでなく、フラスコ内においても酸素の吸収が生じる。 $[k_L a]_{overall}$  は、双方を合わせた見かけの容量係数であり、 $[k_L a]_b$  は、フラスコ内だけの吸収速度である。周波数が大きくなると  $[k_L a]_{overall}$  が次第に大きくなる一方で、 $[k_L a]_b$  はほぼ一定となっている。 $[k_L a]_{overall}$  が上昇するのはセグメントが短くなることによって比界面積が増大して容量係数が増大したことが原因である。

さらなる解析を進めたところ、セグメント流の比界面積とバルブの開閉周波数の間に線形の相関があることが示された。さらに、物質移動係数はバルブの開閉周波数によらずほぼ一定の値となることも分かった。これらの検討

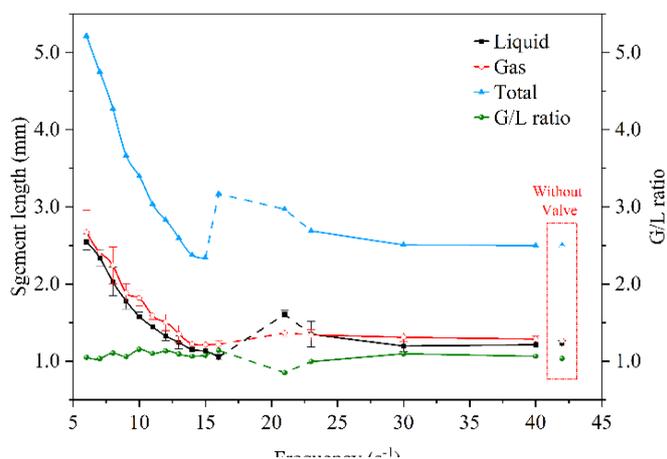


Fig. 2 バルブの開閉周波数によるセグメント長さの変化

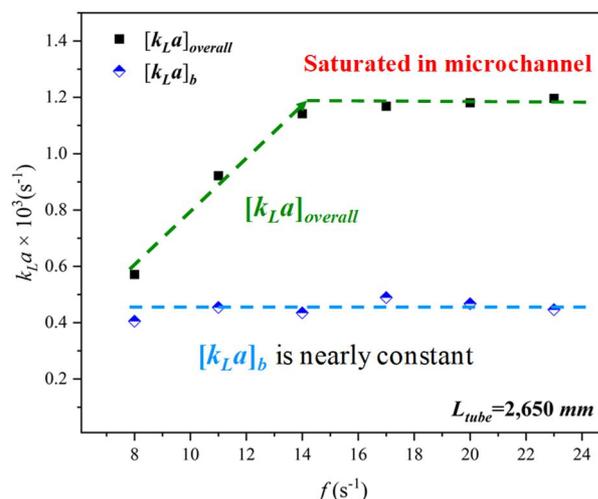


Fig. 3 バルブの開閉周波数による物質移動容量係数の変化

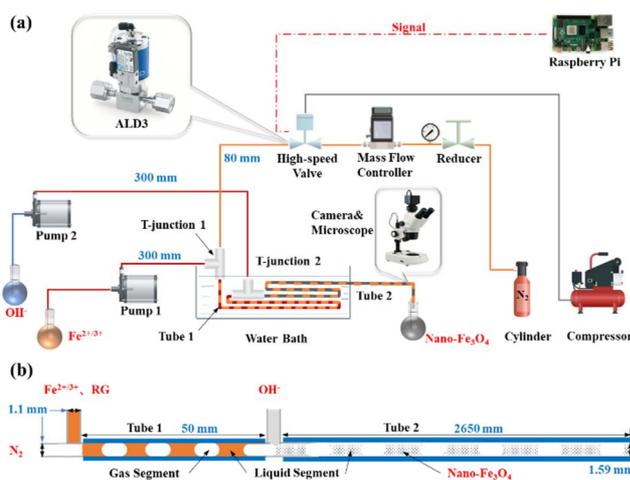


Fig. 4 セグメント流を利用したマグネタイトナノ粒子の合成実験 a)装置の概要 b)セグメント流の形成法と NaOH 水溶液の導入法

により、セグメント長さが短くなると比表面積の増大によって物質移動容量係数が増大すること、セグメント長さが変わることによってセグメント内部の流動状態が変化すがそれが物質移動速度に及ぼす影響は小さいことが明らかとなった。さらにバルブの開閉周波数と物質移動容量係数を求める式を提案した。

### (3) セグメント流のナノ粒子合成への応用

セグメント流の応用として、ナノ粒子合成を試みた。対象としたナノ粒子はマグネタイト  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子である。この合成法の1つは共沈法とよばれるもので、二価と三価の鉄イオンを含む水溶液にアルカリを添加することによってマグネタイトナノ粒子を析出させるものである。従来は、バッチ型の装置で合成されているが、近年ではマイクロ流路を利用して合成した例もある。

我々はセグメント流を利用することで鉄イオンを含む水溶液とアルカリとの混合を促進して、粒子の微細化および生産速度の向上できるとの仮説に基づき実験を進めた。ここで使用した装置の概要を Fig. 4 に示す。二価および三価の鉄イオンを含む水溶液を用意し、まずこれと窒素を合流させてセグメント流を生じさせた。窒素のラインに高速動作できるバルブを設けた。アルカリ水溶液としては  $\text{NaOH}$  水溶液を用い、セグメント流の形成後に注入した。

合成実験の結果、粒子が生じる部分を適切な温度に保つことで、マグネタイトナノ粒子が得られることを XRD 等によって確認した。さらに TEM を用いた観察によって、合成されたナノ粒子の大きさは 6 nm 程度であることを確認した (Fig. 5)。本実験では、バルブ開閉周波数の明確な影響は見られなかった。物質移動速度の検討において、セグメント長さはセグメント内の物質移動に影響しないことが明らかとなった。ここでの実験においても、セグメント長さは2種の水溶液の混合挙動に影響を及ぼさなかったと考えられる。

セグメント流の効果を確認するため、バッチでの合成実験を行った。得られた粒子のサイズは 10 nm 程度となった。文献ではマイクロ液滴や充填層を利用した合成法が報告されている。これらの手法と比較してもセグメント流を利用して得られるマグネタイトナノ粒子が最も小さいことが明らかとなった。

### (4) セグメント流による鉄イオン酸化を利用したマグネタイトナノ粒子合成

通常の共沈法では二価および三価の鉄イオンを含む水溶液を原料として用いる。我々は、二価の鉄イオンのみを含む水溶液を用意し、これと空気とのセグメント流を形成させて、二価の鉄イオンの一部を空気中の酸素で酸化すれば共沈法の原料水溶液を流路内で調製できると考えた。

セグメント流を形成させる気体として、窒素ではなく酸素を供給するように装置を改造して実験を行った。鉄イオンを酸化させる部分の長さを十分な長さに保つことで、マグネタイト粒子が合成できることを目視および XRD で確認した (Fig. 6)。得られたマグネタイトナノ粒子の平均径はおおむね 12 nm であった。実験を通じて一部の鉄イオンが水酸化鉄(III)の沈殿を生じていると考えられる。塩酸を添加して実験を行ったところ、水酸化鉄(III)と思われる沈殿の形成がみられなくなり、平均径も 9~10 nm 程度まで小さくなった。塩酸の添加は水酸化物の形成を抑制する効果があるものの、水酸化ナトリウムを中和するため、添加量を大きくするとマグネタイトナノ粒子の生成量が減少した。

### (5) まとめ

本研究では、流量を変化させることなくセグメント長さを制御する技術の開発に成功した。当該技術を活用して、セグメント長さが気液間物質移動速度に及ぼす影響を明らかにした。セグメント流を利用したマグネタイトナノ粒子合成を行った。他の合成法と比べて微細な粒子が得られることを明らかにした。

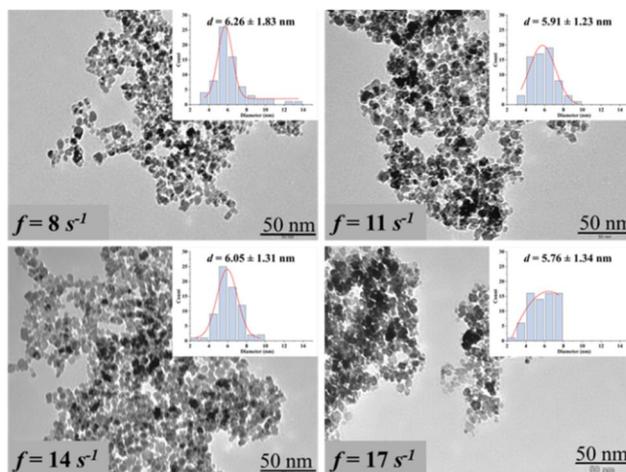


Fig. 5 異なるバルブ開閉周波数におけるマグネタイトナノ粒子の TEM 画像と粒子径分布

$L_{po}$		
50 cm	90 cm	130 cm

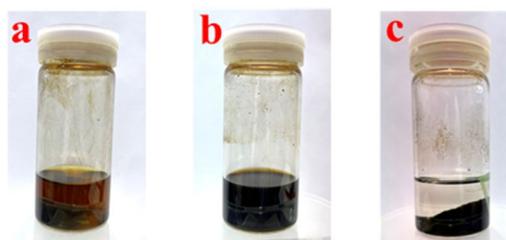


Fig. 6 鉄イオン酸化のための流路長さの違いによる粒子性状の変化 流路が短いときにはマグネタイトナノ粒子が得られない。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Jiang Xiaoyang, Sotowa Ken-Ichiro, Tonomura Osamu	4. 巻 188
2. 論文標題 Controlling gas-liquid segment length in microchannels using a high-speed valve	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Engineering Research and Design	6. 最初と最後の頁 868 ~ 876
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cherd.2022.10.038	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ashikari Yosuke, Guan Kaiteng, Nagaki Aiichiro	4. 巻 4
2. 論文標題 Flash functional group-tolerant biaryl-synthesis based on integration of lithiation, zincation and negishi coupling in flow	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Frontiers in Chemical Engineering	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3389/fceng.2022.964767	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Jiang Xiaoyang, Li Sihui, Sotowa Ken-Ichiro, Tonomura Osamu, Hoon Oh Tae	4. 巻 471
2. 論文標題 High throughput continuous synthesis of size-controlled nanoFe3O4 in segmented flow	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemical Engineering Journal	6. 最初と最後の頁 144546 ~ 144546
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cej.2023.144546	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Jiang Xiaoyang, Sotowa Ken-Ichiro, Tonomura Osamu, Oh Tae Hoon	4. 巻 194
2. 論文標題 Investigation of mass transfer in valve-controlled gas-liquid segmented flow	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemical Engineering and Processing - Process Intensification	6. 最初と最後の頁 109578 ~ 109578
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cep.2023.109578	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Jiang Xiaoyang, Sotowa Ken-Ichiro, Li Sihui, Oh Tae Hoon, Tonomura Osamu	4. 巻 62
2. 論文標題 Continuous Preparation of Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Nanoparticles with Narrow Size Distribution by Partial Oxidation Coprecipitation of Fe <sup>2+</sup> Ions in Microchannels	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Industrial & Engineering Chemistry Research	6. 最初と最後の頁 21182 ~ 21190
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.iecr.3c01536	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Okamoto Kazuhiro, Higuma Ryosuke, Muta Kensuke, Fukumoto Keita, Tsuchihashi Yuta, Ashikari Yosuke, Nagaki Aiichiro	4. 巻 29
2. 論文標題 External Flash Generation of Carbenoids Enables Monodeuteration of Dihalomethanes	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry ? A European Journal	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202301738	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ashikari Yosuke, Yoshioka Rikako, Yonekura Yuya, Yoo Dong eun, Okamoto Kazuhiro, Nagaki Aiichiro	4. 巻 30
2. 論文標題 Flowmicro In Line Analysis Driven Design of Reactions Mediated by Unstable Intermediates: Flash Monitoring Approach	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202303774	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Soutome Hiroki, Maekawa Kei, Ashikari Yosuke, Nagaki Aiichiro	4. 巻 28
2. 論文標題 Highly Productive Flow Synthesis for Lithiation, Borylation, and/or Suzuki Coupling Reaction	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Organic Process Research & Development	6. 最初と最後の頁 2006 ~ 2012
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.oprd.4c00021	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計4件(うち招待講演 0件/うち国際学会 4件)

1. 発表者名 Xiaoyang Jiang, Ken-Ichiro Sotowa, Osamu Tonomura
2. 発表標題 Mass Transfer in Valve-Controlled Gas-Liquid Segmented Flow in Microchannel
3. 学会等名 16th International Microreaction Technology Conference (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Jiang Xiaoyang, Sotowa Ken-Ichiro, Tonomura Osamu
2. 発表標題 Investigation of mass transfer in valve-controlled multiphase segmented flow
3. 学会等名 International Chemical Engineering Symposia (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Xiaoyang Jiang, Shihui Li, Ken-Ichiro Sotowa, Osamu Tonomura, Tae Hoon Oh
2. 発表標題 Flow synthesis of size-controlled Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nanoparticle in multiphase microreactor
3. 学会等名 20th APCCHE Congress (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Xiaoyang Jiang, Ken-Ichiro Sotowa, Sihui Li, Tae Hoon Oh, Osamu Tonomura
2. 発表標題 Continuous preparation of Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nanoparticle from Fe <sup>2+</sup> ions by partial oxidation coprecipitation in microreactor
3. 学会等名 The 34th International Symposium on Chemical Engineering (ISChE2023) (国際学会)
4. 発表年 2023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
研究 分担 者	永木 愛一郎  (Nagaki Aiichiro)  (80452275)	北海道大学・理学研究院・教授    (10101)	

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
---------	---------