

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760627

研究課題名(和文)精密温度制御による微小流路スラグ流を用いた迅速物質移動プロセスの開発

研究課題名(英文)Rapid mass transfer process using slug flow in microchannel with precise temperature control

研究代表者

青木 宣明(Aoki, Nobuaki)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・助教

研究者番号：90437244

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：mmオーダーの微小流路において、スラグ流を形成できる最大の流路サイズを特定した。多段に流体を供給した場合、同一相に流体が合一することが実験でも数値流体力学シミュレーションでも明らかになった。これにより、気液反応のように反応によってスラグ体積が減少する場合は多段に原料流体を供給してスラグサイズを維持できる。スラグ形成時は温度を下げて粘度を上げることが、スラグサイズと物質移動距離を短くし、物質移動に有利なこともわかった。

研究成果の概要(英文)：In miniaturized channels of order of millimeter, the largest channel size to form stable slug flow was identified. In multi-step supply of fluids, slugs of the same phase merged. This leads to stable slug flow for the gas-liquid reactions where the volume of the gas-phase slug decreases during the reactions. Since the slug size decreases with temperature (increasing viscosity), for reducing the distance of mass transfer, low temperature is favorable.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：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 温度制御 気液反応

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マイクロ流路での2相流の形成に関する操作法や流れ・物質移動のモデル化・数値計算、晶析・微粒子生成への適用の研究が行われている。

2. 研究の目的

スラグのサイズには流路サイズ、流量などの操作条件だけでなく、粘度、表面張力といった物性も大きく影響する。これら物性は温度に大きく依存する。温度は物質移動の平衡組成にも影響し、物質移動に有利なスラグを形成するための温度条件が平衡組成として有利とは限らない。このため、スラグ形成時

と流路下流で平衡組成に近づきながら物質移動を行う際に個別に温度制御することで、物質移動をより効果的に進められる。

そこで本研究では、まず、これまでのスラグ流の研究の知見を基に、スラグサイズ、物質移動(とくにスラグ形成時)の物性温度依存性を定量的に扱う方法を検討する。また、物質移動を促進するのに有利なスラグを形成できる温度、物質移動を進めるのに有利な温度を組み合わせたプロセスの効果を検証する。

3. 研究の方法

(1) 流路とスラグ形成の関係

まず、スラグ流が安定して形成できる流路サイズと流量の範囲を検討した。図1のように内径 d のチューブを内径 d_f のユニオンティの入口と出口に接続し、ドデカンと蒸留水をマイクロシリンジポンプ (PHD ULTRA 4400, Harvard Apparatus; Nexus 3000, アイシス) で送液した。実験では水とドデカンの合流点から出口までの距離を 0.3 m, 流量比を 1:1 とし, d , 総液流量 Q を変化させた。表1に使用したユニオンティとチューブ内径を示す。

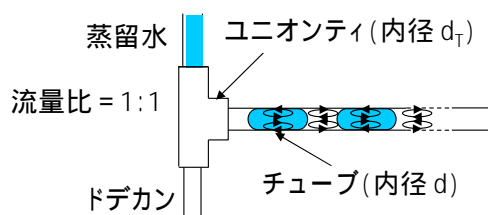


図1 実験装置 (スラグ形成範囲測定)

表1 ユニオンティとチューブの内径

ユニオンティ外径	d_T [mm]	d [mm]
1/8インチ	2.3	1.6
3 mm	2.4	2.0
4 mm	2.4	3.0
1/4インチ	4.8	4.0
3/8インチ	7.1	6.3
1/2インチ	10.4	9.5

(2) 温度変化と物質移動

液液二相系の物質移動性能評価のモデル系として、ドデカン中のフェノールを水相抽出を行った。内径 1.3 mm の外径 1/16 インチ用のユニオンティの入口に内径 1.0 mm、長さ 1.0 m のシリコンチューブを、ユニオンティの出口に内径 0.8 mm、長さ 1.0 m 外径 1/16 インチの PTFE チューブを接続し、フェノール (1000 ppm) が溶解したドデカンと蒸留水を流した。ドデカン蒸留水の流量はともに 1.5 mL/min (総流量: 3 mL/min)、平均抽出時間は 45 s とした。抽出温度は 25, 45, 65 とした。出口からの試料について、紫外光 270 nm の吸光度からフェノールの抽出濃度を測定した。

(3) 二段流体供給時のスラグ形成の観察

2 段階で流体合流を行ったときのスラグ形成を評価した。まず CFD (数値流体力学) シミュレーションソフトの Fluent (Ansys Inc.) を用いて幅 1 mm、流体合流部が 10 mm 離れて 2 箇所ある流路で水相と油相のスラグ流で水相が 2 段階で供給される状況を設定した (2 次元計算)。1 段目で水相と油相が供給され、2 段目で水相が追加供給されるものとした。2 回の水相の供給量は等しいものとした。水とトルエンの物性データと Volume of Fluid 法を用いて水相と油相を表現した。接触角は 30° 、二相の界面張力比は 0.396 とした。

さらに実験も行った。実験装置図を図 2 に示す。流路の直径は 1 mm で水と油相として

ドデカンを使用した。合流部は内径 1.3 mm の 1/16 インチユニオンティとした。1 段目で水とドデカンを当流量で供給し、2 段目で水を 1 段目の水と同量供給した。1 段目と 2 段目のユニオンティの間には 10 cm の流路を設けた。デジタルカメラで流動を撮影し、ソフトウェア ImageJ 上で画像からスラグサイズを測定した。

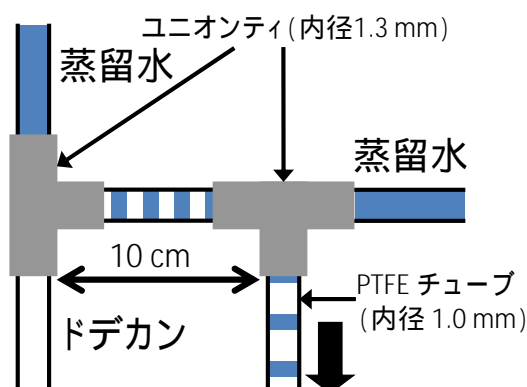


図2 二段供給の実験装置

(4) 2 段階温度制御

さらに温度を多段変化させて物質移動操作を行った場合を想定した実験を行った。液液二相系の物質移動性能評価のモデル系として、ドデカン中のフェノールを水相抽出を行った。内径 1 mm の PTFE チューブを内径 1.3 mm のユニオンティ (合流部) の入口と出口に接続し、フェノール (1000 ppm) が溶解したドデカンと蒸留水を流した。出口からの試料について、紫外光 270 nm の吸光度からフェノールの抽出濃度を測定した。加熱部として合流部の前に 1 m の流路をそれぞれ設け、水とドデカンの合流点から出口までの距離を 0.6 m、流量比を 1:1 とし、各相の流量を 0.25-1.0 mL/min (相流量はこの 2 倍) で変化させた。加熱部、合流部と合流部を出てから 45 cm の区間を高温 (40-80) にした場合 (パターン 1) と、合流部を出てから 45 cm の区間のみを高温 (40-80) でほかは室温とした場合 (パターン 2) の実験を行った。

4. 研究成果

(1) 流路径とスラグ形成の関係

図3に流路内径とスラグ形成限界流量の関係を示す。 $d = 9.5 \text{ mm}$ ではスラグは形成しなかったが、それ以下の径でスラグ流形成限界流量は 22 mL/min ($d = 1.59 \text{ mm}$)、 40 mL/min ($d = 3.00 \text{ mm}$)、 78 mL/min ($d = 6.33 \text{ mm}$) と内径とともに増加した。

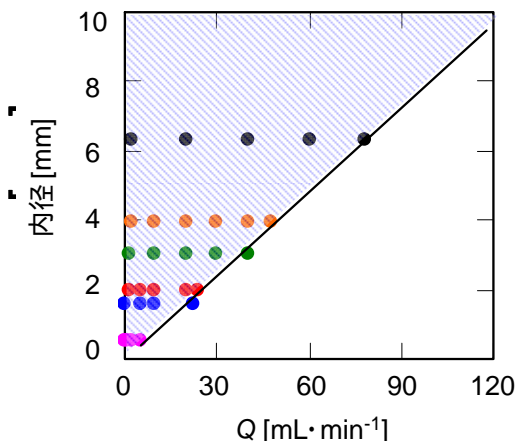


図3 内径とスラグ形成限界流量の関係

(2) 温度変化と物質移動

図4に物質移動の温度を変えたときの抽出率 (= 水相に移動したフェノールのモル数 / 油相に入口で供給したフェノールモル数) への影響を示す。温度が上がるほど抽出率は下がり、物質移動は遅くなった。これは表2に示すように平衡抽出率が温度共にさがるため、物質移動の駆動力が高温ほど下がるためと考えられる。

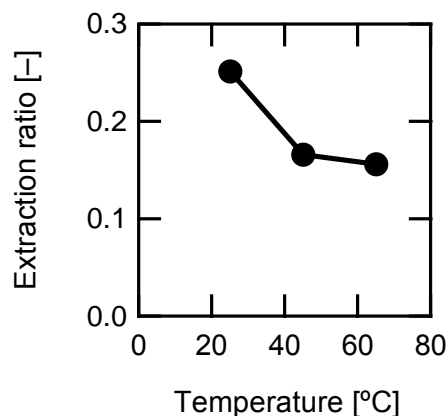


図4 抽出率の温度依存性(総流量: 3 mL/min ,

流路内径 0.8 mm , 平均抽出時間 45 s)

表2 平衡抽出率

温度 []	平衡抽出率 [-]
25	0.981
45	0.766
65	0.751

(3) 二段供給によるスラグ形成

図4にCFDシミュレーションによる二段階の流体供給とスラグ流形成の結果の一例を示す。1段目のスラグ長さは 3.5 mm , 2段目は 6.3 mm であった。2段目の長さは1段目の約2倍であり、この結果は2段目に供給した水相は1段目で生成した水相のスラグと合一することを示している。

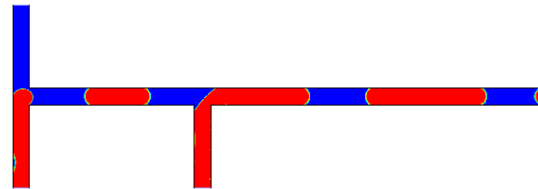


図4 CFD 流動のキャプチャ (赤い領域が水相, 青が油相)

実験でも同様に2段目に供給した水相は1段目で生成した水相のスラグと合一していることが確認できた。結果を表3にまとめた。この結果からたとえば、気液スラグ流で気液反応を行い、気相のスラグが消費されるプロセスに適用できることが明らかとなった。反応で気相成分が消費されたところで追加で気相を追加することでスラグ流を維持しながら効率的な物質移動と反応を継続できる。

表3 二段供給時のスラグサイズ (実験)

総流量 [mL/min]	水相のスラグ長さ		長さの 比 [-]
	1段目 [mm]	2段目 [mm]	
0.75	1.6	2.9	1.9
1.5	1.65	2.88	1.7
3	1.43	2.58	1.8
4.5	1.97	3.7	1.9

(4) 2段温度制御

実験結果を表4にまとめた。合流部および流路前半を高温、後半を室温にした場合(パターン1)、合流部が室温の場合(パターン2)に比べてスラグが長くなることがわかった。スラグ形成が高温状態で流体の粘度が下がるのが原因と考えるとこれは説明できる。粘度が下がることで流体にかかるせん断応力が小さくなるため、流体がスラグに引きちぎられるまでに時間がかかるようになるからである。

物質移動速度の傾向は、高温ほどスラグが長くなり、この系では(2)で示したように高温ほど平衡抽出率が下がり(この二つの要因は物質移動を遅くする)、また粘度が下がることで物質移動抵抗が下がる。このため、これらの効果が相殺し測定温度範囲内の影響は小さくなったと考える。

表4 二段温度制御時のスラグサイズと物質移動係数

(80)

	総流量	水相のスラグ	物質移動係
	[mL/min]	長さ [mm]	数 [1/s]
パターン 1	0.5	12.1	0.010
	1.0	8.0	0.010
	1.5	6.0	0.007
	2.0	5.1	0.022
パターン 2	0.5	1.8	0.022
	1.0	1.9	0.012
	1.5	1.7	0.044
	2.0	1.7	0.051

(60)

	総流量	水相のスラグ	物質移動係
	[mL/min]	長さ [mm]	数 [1/s]
パターン 1	0.5	3.9	0.010
	1.0	3.9	0.036
	1.5	5.8	0.025
	2.0	4.2	0.034
パターン 2	0.5	1.9	0.016
	1.0	1.7	0.022
	1.5	1.7	0.040
	2.0	1.7	0.033

(40)

	総流量	水相のスラグ	物質移動係
	[mL/min]	長さ [mm]	数 [1/s]
パターン 1	0.5	2.1	0.008
	1.0	2.2	0.017
	1.5	4.1	0.036
	2.0	2.4	0.048
パターン 2	0.5	1.7	0.010
	1.0	1.6	0.018
	1.5	1.7	0.030
	2.0	1.9	0.033

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計1件)

青木 宣明 “ マイクロ流路におけるスラグ流を用いた迅速混合・物質移動操作 ” 化学工学, 査読無, 77(11)巻, 2013, 795-797

[学会発表](計4件)

Nobuaki Aoki, Noriyoshi Manabe, Tadafumi Adschiri “ Re-Dispersion of Flocculated Nanoparticles Using Back Pressure Valve with Small Orifice Channel ” 2013 International Symposium on Nonlinear Theory and its Applications (NOLTA2013) (招待講演), 2013年09月09日, Santa Fe, USA
Nobuaki Aoki “ Design Methodology of Microreactor and its Application for Supercritical Nanoparticle Synthesis ” The 3rd International

Solvothermal & Hydrothermal
Association Conference (招待講演), 2013年1月13日, Austin, USA

青木 宣明 “混合・流体操作に着目した
マイクロリアクターの設計手法” 化学
工学会東北支部若手の会 (招待講演), 2012年8月2日, 船橋

青木 宣明 “流体セグメント混合に基づ
いたマイクロリアクター設計法に関する
研究” 化学工学会東北支部若手の会
(招待講演), 2012年6月16日, 八戸

6. 研究組織

(1) 研究代表者

青木 宣明 (AOKI NOBUAKI)
東北大学・原子分子材料科学高等研究機
構・助教
研究者番号：90437244