

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月31日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560756

研究課題名（和文） 触媒相状態検知素子をもつ三相分離型フローリアクターシステムの設計

研究課題名（英文） Design of Three-Phase-Separable Flow Reactor Systems with Sensors for Monitoring the State of Catalytic Phase

研究代表者

松本 秀行 (MATSUMOTO HIDEYUKI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：90313345

研究成果の概要（和文）：本研究では、液体触媒相の状態変化を推定しうる液-液-液三相分離型フローリアクターシステムを構成する触媒相の混合・分離システム、反応溶液供給システムと触媒相状態モニタリングシステムの設計手法を検討した。その結果、コンパクトな環境調和型プロセスを実現するために、マイクロミキサを用いた流体操作、交流電界操作、旋回流操作のシステム化の有用性と問題を明らかにした。さらに、触媒相状態のモニタリングについて、圧力センサ情報の利用性も明らかにした。

研究成果の概要（英文）：In this study, we investigate methods for designing three systems, which include mixing and separation of catalytic phase, feed of reaction solution and monitoring of state of catalytic phase in the development of the three-phase-separable flow reactor systems. Then, the usefulness and problems in systemization of fluid operation by micromixer, operation of alternate current field and operation of swirl flow are clarified from the viewpoint of implementation of compact and environmentally friendly processes. Furthermore, applicability of pressure information for monitoring the state of catalytic phase is also examined.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
2012年度	600,000	180,000	780,000
年度			0
年度			0
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：プロセスシステム設計

1. 研究開始当初の背景

持続可能な資源循環型社会の構築を目指した“Green Process Engineering”という視点から、E-ファクター（副生成物／目的生成物量）の低減、溶媒使用量の低減、利用触媒の回収などの目標を達成しうる様々な反応（分離）プロセスが注目され、第三相を用いた相間移

動触媒反応プロセスも反応成績向上と資源循環を考慮した有効なプロセスの一つであると考えられる。安価で毒性が低いポリエチレングリコール(PEG)を相間移動触媒として利用すると、水相と有機相のいずれにも溶解しない第3の触媒相を形成することができ、加水分解の抑制と触媒の回収・反復の利用などの

特徴を有する環境調和型プロセスの創出につながると思われる。

第三相を用いた相間移動触媒反応プロセスに関する国内外の研究において、後藤らの研究グループが、PEG を用いたエステル生成プロセスを対象に、ラモンドスターラーを用いた相分離型流通攪拌反応器 (phase-separable CSTR) を考案し、選択率の向上を達成している [1]。しかし、長期運転操作の視点に立った場合、触媒相の状態と反応効率の低下の検知機能が必要であり、反応装置システム設計の更なる検討が必要であると考えられた。そこで、研究代表者らのグループは、反応器システムの効率性と持続性の向上を目指し、単位体積あたりの三相間の表面積を増加させるために反応器のコンパクト化に着目した。

以上の研究背景に基づき、相分離型流通攪拌反応器のコンパクト化と触媒相状態のモニタリングの効率化のために、触媒相状態検知素子をもつ三相分離型フローリアクターシステムの設計に至った。しかし、触媒相の混合・分離操作、反応操作、プロセスモニタリングという一連のオペレーションの流れに係るフローリアクターシステム設計の手法については、今まで国内外で十分に明らかにされていない。このような運転操作全体を考慮したフローリアクターシステム設計手法の追究は、「プロセスのコンパクト化」の意義を明らかにするという学術的特色を有し、環境調和型プロセスの設計論の確立に貢献しうると考えられる。

【引用文献】

[1] 井土忠厚ら，化学工学論文集，29，534-540 (2003)

2. 研究の目的

長期運転操作における液体触媒相の状態変化を推定しうる液-液-液三相分離型フローリアクターシステムの開発を目標とし、同フローリアクターシステムの効率性向上を鑑みながら、次の三項目に係る設計手法（また操作手法）を明らかにすることを本研究の目的とする。

- 触媒相の混合・分離システム
- 反応溶液供給システム
- 触媒相状態モニタリングシステム

また、ポリエチレングリコール (PEG) を用いた相間移動触媒反応を対象としたリアクターシステムの設計を通して、反応や流動などについての動的モデルやデータモデルに基づくシミュレーションの適用方法も明らかにする。

3. 研究の方法

本研究では、液体触媒相の状態変化を推定

しうる液-液-液三相分離型フローリアクターシステムの設計において、下記の三つのサブテーマに取り組む。

(1) 触媒相の混合・分離システムの設計

液-液-液三相分離型フローリアクターシステムの反応操作前段階である、触媒相の混合・分離操作のためのプロセスシステムを検討する。本研究では、反応器のコンパクト化に伴い、攪拌機ではなく微小流路 (T字型マイクロミキサ) を用いたフローインジェクション法の適用性を検討する。

また、研究代表者らのグループは以前より、触媒相分離促進のための交流電界操作適用の有効性を報告してきた。本研究では、相間移動触媒として PEG を用いたフェノールと塩化ベンゾイルによる安息香酸フェニル生成プロセスを対象に、交流電界操作適用が触媒相の初期状態と反応挙動に及ぼす影響を明らかにすることで、液-液-液三相分離型フローリアクターシステムにおけるフローインジェクション法と交流電界操作の利用性を検討する。

(2) 反応溶液供給システムの設計

反応器内中間層である触媒相 (PEG が rich な相) は粘性の高い相であるという知見により、触媒相の初期状態と上層の有機相との界面付近の流れが総括的な反応成績に大きく影響を及ぼすと考えられる。本研究では、(1) のフローインジェクション手法の操作条件が触媒相の層構造の形成に及ぼす影響を明らかにし、形成した触媒相の反応性を、回分式反応器と流通式反応器を用いて比較検討する。

また、前述の異なるプロセスシステム形式の反応実験結果を考慮しながら、反応成績の向上が期待される旋回噴流を利用した反応溶液供給操作の適用性について検討する。なお、旋回噴流の利用性の検討については連携研究者が協力する。

(3) 触媒相状態モニタリングシステムの設計

プロセスガスクロマトグラフによる流通式反応器出口の生成物分析情報から触媒相の状態を推定し、プロセス操作にフィードバックするには無駄時間が大きいと考えられる。本研究では、近年の微小圧力センサ技術の発展を鑑み、リアルタイムモニタリング手法として圧力センサ情報の利用法を汎用流体解析ソフトを用いたシミュレーション (CFD シミュレーション) によって検討する。なお、圧力変動情報と界面変動の関係性と、圧力変動情報の利用性の検討については連携研究者が協力する。

4. 研究成果

(1) 触媒相の混合・分離システムの設計

①フローインジェクション法の適用性の検討
PEG (分子量: 2700~3400) とフェノールを溶解させたトルエン溶液と、水酸化カリウム (KOH) 水溶液を T 字型マイクロミキサを用いて混合し、触媒相である中間層を形成させる手法を本研究ではフローインジェクション法を呼ぶ。フローインジェクション法を用いた触媒相の混合・分離実験の結果、トルエン溶液の注入流量を KOH 水溶液より大きくさせるとフローインジェクション後の触媒相の層形成が促進されることが明らかになった。

次に、微小流路内の混合流れ状態の可視化実験結果に基づき、本研究では、壁面のせん断応力を利用した溶液の注入操作と、有機溶媒と水溶液の体積比を変化させる操作を組み合わせた流通式触媒相混合・分離システム (図 1) を提案した。さらに、同システムを用いて操作方法の変化が触媒相の層形成挙動に及ぼす影響を検討することで、注入位置や有機溶媒を引き抜くタイミングが相の安定性と分離挙動に影響を及ぼすことを明らかにした。

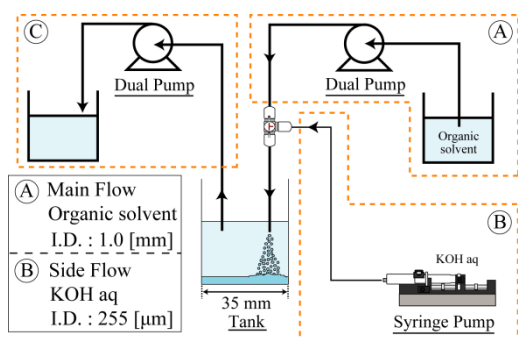


図 1 流通式触媒相混合・分離システム

②交流電界操作法の適用性の検討

前項①のフローインジェクション法を用いて分離した三相中に電極間距離 500 μm の SUS 電極を挿入し、周波数 100 kHz の交流電圧を印加する実験を行った。交流電界操作後に、カールフィッシャー試薬を用いて、触媒相中の水分量を測定したところ、交流電界操作を適用しない場合の触媒相と比較して、どちらも水分量は約 25%と差異は見られなかった。しかし、レオメータで触媒相の粘度を測定したところ、交流電界操作を適用することで、より低い粘性の触媒相が形成されることがわかった。

次に、交流電界操作によって分離が促進された触媒相を用いた回分式反応実験を行った。反応実験結果の一例として、塩化ベンゾイル濃度 (C_R) 及び安息香酸フェニル濃度 (C_P) の時間的变化を図 2 に示す。また、塩化ベンゾイルの消失反応を擬一次反応と仮定し、安息香酸フェニルの二相間の移動プロセスを吸脱着反応とみなす動的モデルを構築することで、同モデルに基づいて実験値をフィッティ

ングした結果 (図 2 中実線) を解析した。交流電界操作適用の有無で変化するモデル中の反応速度定数を比較検討した結果と、前述の交流電界操作が触媒相の粘性と触媒相中の水分量に及ぼす影響を併せて考慮することで、交流電界操作適用による触媒相の粘性の低下が有機相-触媒相間の生成物の移動速度の向上に関係づけられるという知見が得られた。

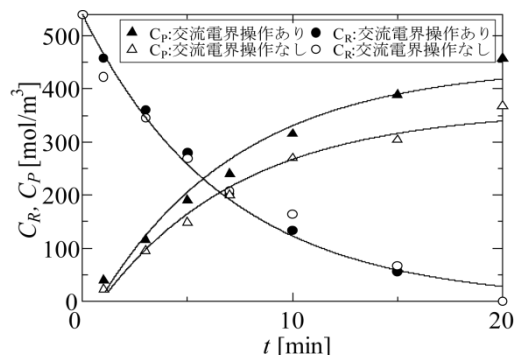


図 2 交流電界操作適用の反応挙動への影響

(2) 反応溶液供給システムの設計

①触媒相の構造と反応性の解析

まず、フローインジェクション法の適用において、トルエン溶液と KOH 水溶液の注入流量比を 7:5 と固定し、全体の注入流量 Q [$\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$] が中間相の層構造へ及ぼす影響を検討した。その結果、飽和濃度 $1.76 \times 10^4 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ で規格化した、KOH の無次元濃度 $\zeta = 0.4$ の場合は $Q \leq 7.2$ 、 $\zeta = 0.6$ の場合は $Q \leq 2.4$ の条件下で二層構造の触媒相が形成する挙動が見られた。

次に、ガラス製反応器内部の触媒相上部に相界面となす角が 45 度となるように設置された SUS 管より塩化ベンゾイルを層流条件下で注入するシステムを構築し、流通式反応プロセス実験を行った。図 3 に示されるように、流通式反応器の適用においては、触媒相が二層に分かれている場合の転化率は低いという反応挙動が見られた。一方、インペラによって上層の有機相を攪拌する形式を採用した回分式反応プロセス実験においては、触媒相の層構造の差異が塩化ベンゾイル消失反応挙動へ及ぼす影響は小さく、KOH 水溶液の濃度が高い条件の方が高い転化率が見られた。

以上の結果より、触媒相の混合・分離操作時の注入流量によって変化する触媒相の層構造が反応性に及ぼす影響は、反応溶液の相界面への供給操作方式によって制御するという知見が得られた。

②巡回噴流操作による液-液二相間の界面変動の解析

本研究では、互いに非混和で粘性差の大きい二相間の界面変動を可視化実験によって検討するために、まず、アクリル製矩形水槽を

用いて水(上層)-シリコン(下層)の系を対象にしたモデル実験を行った。

旋回流ノズル出口と二層界面との距離 d を0.01 m とし、ノズルの主流と側流の合計流量 Q に対する側流の流量比(Q_θ/Q)を変化させて界面変動の様子の違いを解析した結果、噴流の旋回が弱い条件ほどノズル付近での界面位置が上昇し、水槽出口付近での界面位置は下降する傾向が見られた。旋回が弱い条件では噴流があまり減衰されず、出口付近で広がった噴流が界面を押し下げるためと考えられた。

また、図4に示されるように、旋回が強い(Q_θ/Q が大)条件において、時間的に変動する界面位置の標準偏差(σ_y/d)が大きくなる位置(X)がノズル出口から流れ方向に離れた箇所に見られた。つまり、フローリアクターの設計においては、旋回噴流操作条件が界面変動の空間的分布に及ぼす影響の検討が必要不可欠であることが明らかになった。

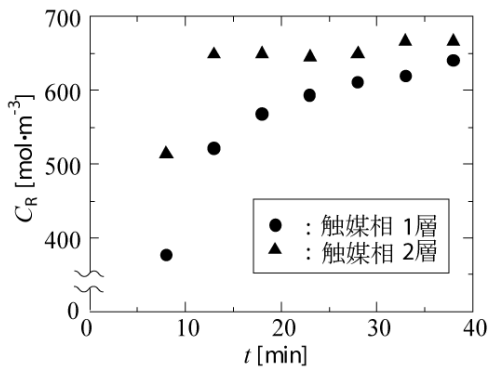


図3 流通式反応器における塩化ベンゾイル濃度の経時変化($\zeta = 0.4$)

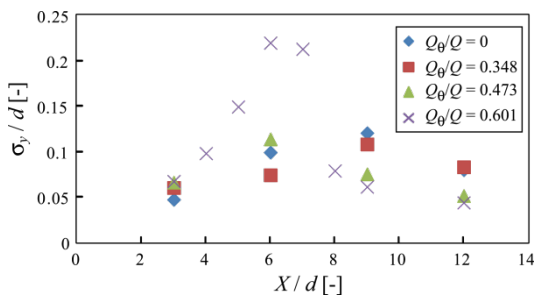


図4 側流の流量が界面位置の変動に及ぼす影響

(3) 触媒相状態モニタリング手法の検討

研究代表者らのグループは以前より、コンパクトな空間内の液液二相平行流を対象として、流路壁面近傍で計測された静圧の変動データを自己組織化マップ(SOM)によってクラスタ解析することで流動状態の推定手法を検討してきた。本研究ではSOMによる圧力変動データのクラスタ解析結果の有意性を、二流体供給操作開始後の流動状態の動的解析によって検討した。

まず、既往の研究で得られている圧力変動データのクラスタ結果を利用するために、Y字型マイクロ流路内の非混和な有機相-水相流れについて、層流モデルとVOFモデルに基づく流動初期の三次元非定常CFDシミュレーションを汎用流体解析ソフトFluent 6.3を用いて行った。そして、シミュレーションより得られる水の体積分率のコンター図から界面の形状を表す三つのパラメータ値を抽出し、SOMを用いたクラスタ解析を行った。

三つのパラメータの時系列データに加えて、二流体の合流部付近の地点における有機相と水相の静圧差の時系列データも入力データに用いたマップの一例を図5に示す。なお、図中のA~Cは、既往の研究において界面形状の可視化実験に基づき分類された二流体供給流量条件のクラスタを表す。

図5より、二流体供給操作開始直後の圧力と界面形状の変化が、十分に時間が経過した後の圧力変動に影響を及ぼしていることが認められ、SOMを用いたコンパクトな空間内の圧力変動のモニタリングは二流体の接触過程について有用な情報を与えることが明らかになった。つまり、微小圧力センサをもつ液-液-液三相分離型フローリアクターシステムについては、圧力変動のモニタリングが前項(2)②で見られた反応溶液流入領域の界面変動について有用な情報を与えると期待される。

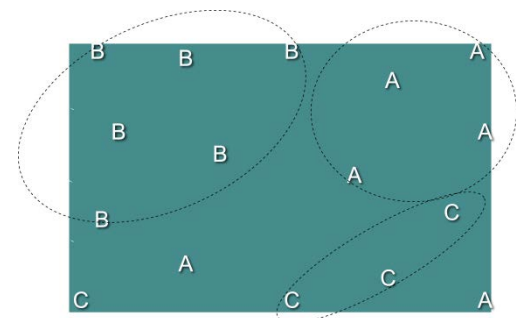


図5 流動初期における圧力と界面挙動変化のクラスタリングマップ

(4) 総括

本研究では、有機相-触媒相の界面近傍の流動性と反応性の関係を検討することで、触媒相の状態をモニタリングしうる液-液-液三相分離型フローリアクターシステムの設計を追究した。三つのサブテーマの実験ならびにシミュレーションで得られた成果を整理することで下記の知見が得られた。

①触媒相の粘性が高いことを考慮すると、反応効率の高い触媒相を安定的かつ迅速に形成させる手法として、フローインジェクション操作と交流電界電界操作を組み合わせる手法は有用である。また、同手法のシステム化においては、コンパクトな空間内の電極の配置

設計が今後の検討課題である。

②有機相 - 触媒相間の反応物質・生成物質の移動速度を向上させる反応溶液の供給法として、旋回噴流操作の適用は有効であると考えられる。しかし、旋回噴流操作による相界面付近の攪拌現象は、二層分離などの触媒相の状態の相違を反応挙動によって検知することを難しくさせる問題がある。

③互いに非混和で粘性差の大きい二相流れにおける圧力または圧力変動の情報のクラスタ解析は相物性の差異の影響が顕著に見られる二相流体の接触挙動(または界面変動)のモニタリングに有用な情報を与える。また、ミリスケールのフローリアクターシステムの設計においては、圧力センサ情報を最大限活用しうる反応溶液供給部分の構造と微小圧力センサ素子の配置の最適化が今後の検討課題である。

以上、本研究は液-液-液三相系相間移動触媒反応プロセスの連続化(システム化)の設計手法を明らかにしたものであり、工学上、工業上貢献するところが大きいと言える。また、触媒相状態検知素子の検討については、本研究期間内で触媒相状態の推定の視点からの微小圧力センサ情報の精度と利用性を十分に明らかにするに至らなかった。今後、触媒相構造のナノ～メソスケールの分析が触媒相状態検知素子ならびにモニタリングシステムの開発を促進することが期待される。

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 6 件)

- ① 猪子寛司, 松本秀行, 吉川史郎, 黒田千秋, プロセス変数間の構造解析とシミュレーション手順に基づく知識構造の抽出, 化学工学論文集, 査読有, Vol. 39, No. 3, 2013, 190-196 (DOI: 10.1252/kakoronbunshu.39.190)
- ② Hideyuki Matsumoto, Chiaki Kuroda, Shiro Yoshikawa, Tamaki Marumo, Dynamic Analysis of Liquid-Liquid Parallel Flows in Micro Slit Using Pressure Measurement, Journal of Chemical Engineering of Japan, 査読有, Vol. 45, No. 2, 2012, 74-81
- ③ Fumihiro Amemiya, Hideyuki Matsumoto (2 番目), Chiaki Kuroda (5 番目), (7 名), Product Selectivity Control Induced by Using Liquid-Liquid Parallel Laminar Flow in a Microreactor, Organic & Biomolecular Chemistry, 査読有, Vol. 9, 2011, 4256-4265 (DOI:10.1039/C10B05174A)

④ Hideyuki Matsumoto, Hiroyuki Mori, Chiaki Kuroda, Adaptation of Trend Analysis Method to Various Modes of Temperature Operation for Suspension Polymerization Using Ultrasound, Lecture Notes in Computer Science, 査読有, Vol. 6883, 2011, 405-414

⑤ 松本秀行, 梶内円香, 寺西幸子, 黒田千秋, ポリエチレングリコールを用いた相分離型反応プロセスにおける交流電界操作の影響解析, 化学工学論文集, 査読有, Vol. 37, No. 2, 2011, 140-146

⑥ Takashi Hamaguchi, Kazuhiro Takeda, Hideyuki Matsumoto, Yoshihiro Hashimoto, Consistency Checking Method of Inventory Control for Countermeasures Planning System, Lecture Notes in Computer Science, 査読有, Vol. 6277, 2010, 417-426

[学会発表] (計 17 件)

- ① Hideyuki Matsumoto, Dynamic Modeling and Simulation for Sustainability of Reactor Systems, The 6th International Conference on Process Systems Engineering (PSE ASIA 2013), 2013 年 6 月 26 日, Kuala Lumpur, Malaysia (招待講演)
- ② 松本秀行, バハルディン マグフリ, 黒田千秋, 交流電場を用いた相間移動触媒反応プロセスの強化を目指したマルチフィジクスへのシステムズアプローチ, 第 18 回計算工学講演会, 2013 年 6 月 21 日, 東京大学生産技術研究所 (東京都)
- ③ 小澤康平, 松本秀行, 黒田千秋, 液-液-液系三相分離促進のための交流電界操作が触媒相の反応挙動に及ぼす影響, 化学工学会第 78 年会, 2013 年 3 月 19 日, 大阪大学 豊中キャンパス (大阪府)
- ④ Lim Kai Tun, Hideyuki Matsumoto, Keigo Matsuda, Chiaki Kuroda, A Genetic Algorithm Based Optimization Framework for Reactive Distillation Process Design, International Workshop on Process Intensification 2012 (IWPI2012), 2012 年 11 月 8 日, Seoul, Korea
- ⑤ 松本秀行, 黒田千秋, Modelicaモデリング言語を用いたロータリー型太陽反応装置の動的モデリング手法の検討, 日本機械学会産業・化学機械と安全部門講演会, 2012 年 10 月 18 日, 東京工業大学 大岡山キャンパス (東京都)
- ⑥ 安居晃樹, 松本秀行, 黒田千秋, エマルションを利用した液膜分離法における層形成挙動の解析, 化学工学会第 44 回

- 秋季大会, 2012年9月19日, 東北大学 川内キャンパス (宮城県)
- ⑦ 榎本将樹, 松本秀行, 黒田千秋, 旋回噴流操作による液-液系二相界面変動の動画像解析, 化学工学会関東支部横浜大会, 2012年8月30日, 横浜国立大学 (神奈川県)
- ⑧ Hideyuki Matsumoto, Hiroataka Mashimo, Chiaki Kuroda, Process Analysis of Rotary-Type Solar Reactor for Hydrogen Production Systems, The 22nd European Symposium on Computer Aided Process Engineering (ESCAPE 22), 2012年6月20日, London, UK
- ⑨ 松波哲史, 松本秀行, 黒田千秋, PEGを含むせん断流れ場における高粘性液体の相分離挙動, 化学工学会第77年会, 2012年3月17日, 工学院大学 (東京都)
- ⑩ 眞下裕貴, 松本秀行, 黒田千秋, 集光太陽熱を利用した水素生産システム操作における熱移動ネットワークの構造解析, 2012年3月16日, 工学院大学 (東京都)
- ⑪ Baharuddin Maghfuri, 松本秀行, 黒田千秋, 交流電界操作場における反応性液滴のCFDシミュレーション, 第14回化学工学会学生発表会東京大会, 2012年3月3日, 東京工業高等専門学校 (東京都)
- ⑫ Kohei Ozawa, Hideyuki Matsumoto, Tetsushi Matsunami, Chiaki Kuroda, Dynamic Analysis of Layer Formation under AC Electric Field in Liquid-liquid-liquid Three-phase System, 1st International Symposium on Multiscale Multiphase Process Engineering (MMPE), 2011年10月6日, Kanazawa, Japan
- ⑬ 松本秀行, 荻原正章, 黒田千秋, 小川浩平, CFDデータのシステム解析によるマイクロ流路内圧力変動モニタリング手法の検討, 化学工学会第43回秋季大会, 2011年9月14日, 名古屋工業大学 (愛知県)
- ⑭ 猪子寛司, 松本秀行, 黒田千秋, シミュレーションの試行に必要なモデル知識の構造化支援システム, 化学工学会第76年会, 2011年3月22日, 東京農工大学 (東京都)
- ⑮ Tetsushi Matsunami, Hideyuki Matsumoto, Kohei Ozawa, Chiaki Kuroda, Effects of Mixing and AC Voltage Application on Dynamic Behavior of Phase Separation, International Workshop on Process Intensification 2010 (IWPI2010), 2010年12月3日, Fukuoka, Japan
- ⑯ 松本秀行, 超音波を利用した粒子生成操

作へのシステムズアプローチ, 化学工学会反応工学部会ソノプロセス分科会シンポジウム, 2010年10月23日, 東京理科大学 森戸記念館 (東京都) (招待講演)

- ⑰ 松本秀行, 松波哲史, 黒田千秋, 三相系相間移動触媒反応器のスタートアップ挙動のダイナミック解析, 化学工学会第42回秋季大会, 2010年9月6日, 同志社大学 今出川キャンパス (京都府)

[その他]

ホームページ等

<http://www.chemeng.titech.ac.jp/~cps/hm/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松本 秀行 (MATSUMOTO HIDEYUKI)
東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号: 90313345

(2) 連携研究者

黒田 千秋 (KURODA CHIAKI)
東京工業大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 80144867