

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 5 日現在

機関番号：16101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289297

研究課題名(和文) ガス要求量の大きい気液反応のためのマイクロ反応システム設計論

研究課題名(英文) Microreaction system design for G-L reactions at large gas volume fraction

研究代表者

外輪 健一郎 (Sotowa, Ken-Ichiro)

徳島大学・大学院理工学研究部・教授

研究者番号：00336009

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,400,000円

研究成果の概要(和文)：気液反応では接触させるべき気体の体積が液体よりも格段に大きい場合が多い。このような反応を通常のマイクロリアクタで実施すると接触効率が低下したり、極端に長い流路を必要とするなどの問題が生じる。本研究ではマイクロリアクタと攪拌槽から成る反応システムがこのような反応系に有効に適用できることを示したほか、マイクロ流路における気液間物質移動のシミュレーション技術の開発も行った。

研究成果の概要(英文)：In many gas-liquid reactions, volume of the gas phase required for the reaction is much larger than the volume of the liquid phase. When the gas phase volume fraction is large, the mass transfer efficiency in the microchannel cannot be high, and thus long channels must be used. This study showed that such class of reactions can be conveniently carried out using a reactor system consisting of a microreactor and a stirred tank. Also a numerical technique to calculate mass transfer behavior in microchannel was developed.

研究分野：反応工学

キーワード：マイクロ流路 スラッグ流 気液反応 ガス吸収 計算流体力学

### 1. 研究開始当初の背景

マイクロリアクタは従来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。特に、液液反応、気液反応のような多相系の反応に適用した場合には、界面間の物質移動が促進され、反応速度を向上できる場合がある。現在までに多くの応用事例や解析結果が発表されている。一方で、マイクロリアクタの実用化研究を進める中で、気液反応を実施する際に長い流路が必要となること、処理量増大のためには多数の流路を並列化（いわゆるナンバリングアップ）させる必要があり、装置コストが大きくなるなどの問題点が浮かび上がってきている。さらに、気体の密度が液体よりも格段に小さいため、マイクロリアクタ内で気液反応を行う場合には、液に対して数倍の体積の気体を供給し、接触させる必要がある。これは、図1に示すように液体と接触しない気相部分が增大することを意味しており、接触効率が低下するほか、長い流路を使わねばならないという問題も生じる。

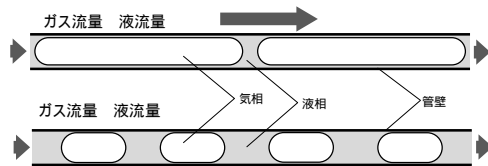


図1：気液流量比による接触状態の変化

我々は産業界で使われている攪拌槽型反応器とマイクロリアクタの特性を精査し、これらを融合した反応システムの着想に至った。これは図2に示すように攪拌槽型反応器とマイクロリアクタを組み合わせた形式となっており、反応時間が長くとも使用する流路を極端に長くする必要が無い。攪拌槽型反応器を使用しているため、処理量もある程度までは大きくできる。また、既設のバッチ反応器にマイクロリアクタを付加すれば実現できる形式なので導入コストを抑制できる。

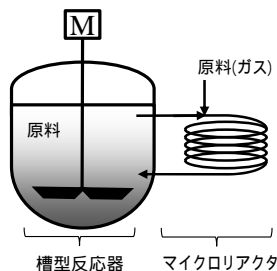


図2：バッチ-マイクロ融合型反応システム

このバッチ-マイクロ融合型反応システムは、気相を大量に消費するような反応系においても容易に活用できると考えられる。

### 2. 研究の目的

本研究では、液体に比べて大きな体積のガスを接触させる必要がある反応に特に着目し、そのような反応に提案装置を適用した場

合の特性を明らかにすることを目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究の目的を達成するため、以下3つの項目について調査を行った。

#### (1) マイクロ流路における物質移動速度の実験的調査

マイクロ流路におけるガス吸収速度は、その他の装置に比べて迅速に進行することが知られている。しかし、マイクロ流路が微細であるため、その吸収速度を直接測定することは困難である。そこで提案装置を使って多様な条件でガス吸収速度を測定し、マイクロ流路の操作条件とガス吸収速度の関係を明らかにすることとした。

#### (2) スラグ流におけるガス吸収速度の数値解析技術の開発

ガス吸収速度と実験条件との関係は実験によって明らかにできるが、その挙動の詳細を知るためには、流れと物質移動の関係を調査する必要がある。微細空間での流動と拡散の関係を考察するための情報を実験で獲得することは困難であり、数値シミュレーションによる解析が適している。しかし移動する界面を通じて物質移動が生じる現象を数値計算することは容易ではない。そこで、本研究では汎用シミュレーションソフトで活用できるガス吸収モデルを開発することを目的とした。

#### (3) 具体的な反応を通じた装置性能の評価

具体的な気液反応を取り上げて、提案装置でこれを実施し、装置性能を評価することとした。

### 4. 研究成果

#### (1) マイクロ流路における物質移動速度の実験的調査

マイクロ流路に気体と液体を、適切な条件で導入するとスラグ流と呼ばれる流動状態が生じる。スラグ流は、気体と液体が交互に流れる状態を指す。スラグ流における気液物質移動速度を測定した研究は過去にも多く発表されているが、知見が統一されていないのが現状である。それらの研究では、流路サイズと各相の流量が、物質移動速度に与える影響に着目して整理されている。しかし現実には、流路サイズや流量が同条件であっても、合流部の大きさ、形状、壁面のぬれ性などによって発生するスラグ長さが大きく変化する。当然ながらスラグ長さは気液接触効率さらには物質移動速度に大きな影響を及ぼすため、このような整理の方法では一般的に活用できる知見を得ることは出来ない。本研究では、スラグ流におけるスラグ長さや物質移動速度の関係に着目してデータの整理を行うこととした。

実験で用いた装置の概形は図2の通りである。例として空気中の酸素の水への吸収速度に着目した。実験では、水と空気の合流部には内径1.5 mmまたは2.5 mmのT字型ポリ

プロピレン製コネクタを用いた。マイクロ流路としては内径 1.0 mm の PTFE チューブを用いた。蒸留水 1000 mL と攪拌子の入った三角フラスコを 20 の恒温槽内のマルチスターラー上に静置したのち、攪拌速度 1000 rpm で攪拌した。その後、窒素ガスを用いてバブリングし水中の溶存酸素を除去した。空気流量および水の循環流量を 5 - 25 mL/min の範囲で調整してマイクロ流路に供給した。それぞれの流量条件において、チューブ長さを変化させて酸素濃度の経時変化を測定し、解析を行った。

測定結果の経時変化から装置全体の物質移動係数を容易に計算することが出来る。マイクロ流路の長さを変化させて、物質移動速度を測定した結果を図 3 に示す。

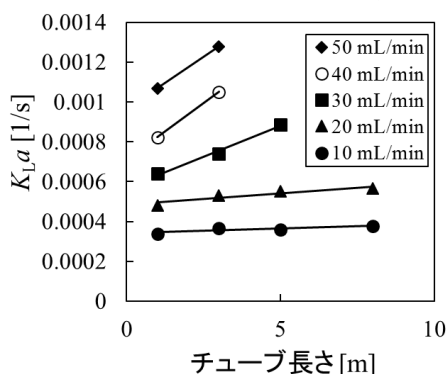


図 3 : マイクロ流路の長さが装置全体の物質移動速度に与える影響(合流部内径 1.5mm、気液体積流量比=1:1、流量は気体と液体の合計流量)

図 3 の傾きは、マイクロ流路の物質移動速度への寄与を表している。この傾きを解析することによってマイクロ流路のみの物質移動容量係数を求めた。さらに合流部を変化させて異なる長さのプラグ流を発生させ、物質移動容量係数の測定を試みた。その結果、図 4 に示すように、マイクロ流路におけるプラグ長さと物質移動容量係数の関係を明らかにすることに成功した。

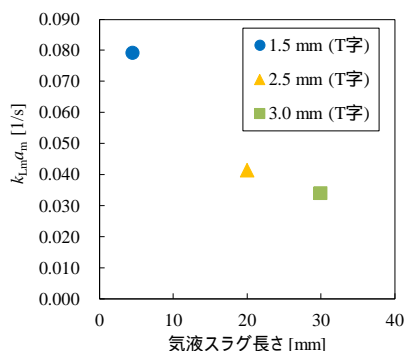


図 4 : 気液スラグ 1 対の長さとマイクロ流路の容量係数の関係 (合流部の大きさを変化させて測定、気液体積流量比=1:1、気体と液体の合計流量=30mL/min)

( 2 ) スラグ流におけるガス吸収速度の数値

## 解析技術の開発

スラグ流の数値解析に関する研究に取り組んでいる研究者は多いが、流動状態が物質移動に与える影響を調査した例は少なく、ほとんどが流動状態のみのシミュレーションをテーマとした研究である。物質移動に関する計算では、直線的な流路を形状を変えずに下流に向かって移動するスラグをラグランジュ的に追跡した場合を想定して計算が行われている。実際には気液スラグ流は屈曲した流路を通過して変形するケースが多いが、直線流路を想定した計算のみが行われてきたのは、移動・変形する界面を通じた物質移動のシミュレーションが難しいためである。

我々の研究グループでは、変形する界面を通じた物質移動速度を計算するためのモデル化に取り組んできた実績を有している。本研究において、それを発展させ気液スラグ流における物質移動速度を計算することを試みた。

汎用流体シミュレーションソフトとして、Ansys 社の Fluent を使用し、物質移動モデルをユーザー定義関数として組み込んだ。直線的な流路を想定し、入口からは気相と液相が交互に侵入するものとして、スラグが発生する合流部の挙動は計算の対象から除外した。これにより所定の長さのスラグについてのシミュレーションが可能となる。例として純酸素と水が接触し、酸素が吸収される場合の物質移動に着目した。問題をより単純にするため空気ではなく純酸素を取り上げ、気相側の物質移動の影響を無視できる条件とした。当研究室で開発したモデルには 1 つの実験パラメータが存在するが、この値は、( 1 ) の実験結果から推定した。

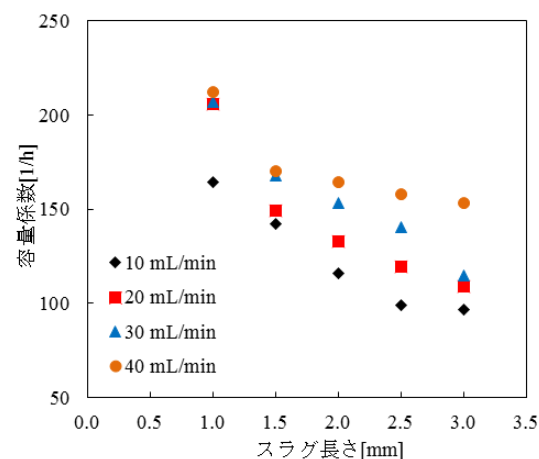
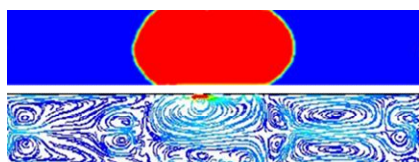


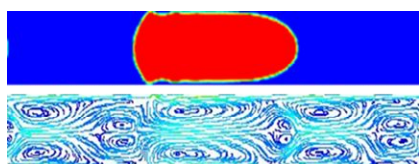
図 5 : スラグ長さと流量がマイクロ流路の容量係数に与える影響の計算結果

内径 0.5mm の流路を流れるスラグに着目した。スラグ流の平均流量を 10 ~ 40 mL/min、スラグ長さを 1.0 ~ 3.0mm と変化させ容量係数をシミュレーションで求めた結果を図 5 に示す。スラグが長くなるにつれて容量係数が減少する傾向が見られた。また、流量の増大に伴って容量係数が増大することが示され

た。これは実験結果とも一致する傾向であり、実際の現象をうまく表現しているといえる。スラグが長くなることで容量係数が減少する原因は比界面積が増大する点にある。流量変化が流動状態に与える影響を図6に示す。流量が増大することによってスラグ内の循環速度が大きくなり表面更新速度は増大する効果があるが、この図では、速度が増大するとガススラグの表面に液膜が生じるようになることが示されている。実験においても流量を増大させることでガススラグの表面の液膜がより厚くなるとの報告があるが、その知見とも合致する計算結果が得られた。



(a) 流量 10mL/min



(b) 流量 40 mL/min

図6：気液スラグ長さがいずれも 2.0 mm の場合の流動状態（上段：相分布（赤色が酸素、青色が水）、下段：流線）

スラグ流において物質移動速度が増大するメカニズムは、スラグ内で流体が循環することによって界面での表面更新が促進されることであると考えられている。この樹幹流を特性づける指標としてターンオーバー数が提唱されている。ターンオーバー数とは単位時間あたりのスラグ内の流体の回転数として定義される。流路径や流量を変化させて容量係数を計算した結果をターンオーバー数で整理した結果を図7に示す。

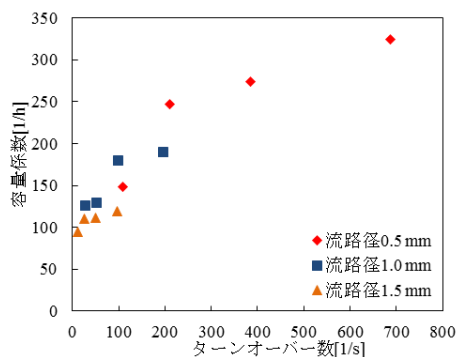


図7：容量係数とターンオーバー数の関係

流路径およびスラグ流量が変化すると容量係数が大きく変化するが、ターンオーバー数を用いるといずれも1つの曲線状のデータとして整理することができた。

以上、マイクロ流路中を移動するスラグ流におけるガス吸収挙動を数値計算によって解析することを可能とする技術を開発することができた。

(3) 具体的な反応を通じた装置性能の評価

具体的な反応として溶媒中の有機物を酸素ガスで酸化する具体的な反応を例にとり、提案法の有効性を検証した。実験装置図を図8に示す。攪拌槽型反応装置として丸底フラスコを使用し、外部循環のマイクロリアクタとして長さ2m、内径2mmのPFAチューブを用いた。マスフローによって流量を 12mL/min に調節された純酸素ガスをマイクロ流路に供給した。フラスコには溶媒とともに約 5vol%の溶質を仕込み、触媒を添加した。フラスコ内のスラリーは小型ダイアフラムポンプを使って抜き出され、30mL/min の流量でマイクロ流路に供給した。フラスコ内伸すラリーは 30 分毎にサンプリングを行い、GC-FID を用いて生成物組成の測定を行った。

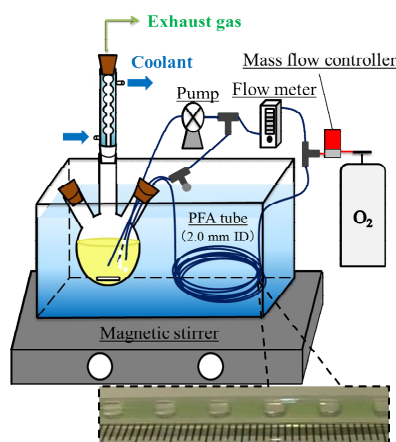


図8：装置性能評価実験で用いた実験装置の概要（マイクロ流路で観察されたスラグ流の写真も示した）

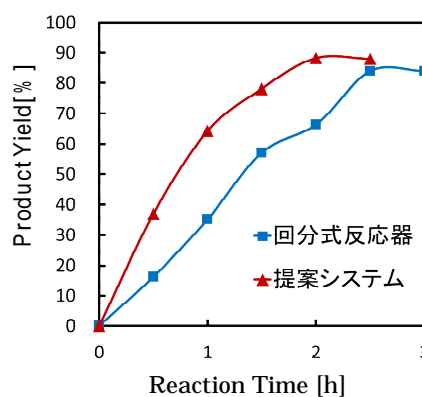


図9：提案システムと回分式攪拌槽型反応器の比較

反応実験の結果を図9に示す。比較のため、同量の液相に対して酸素を同じ流量で吹き込んだ攪拌槽型反応器での実験結果を示す。図から明らかなように、提案法を用いることで反応をより早く進行出来ることが明らかとなった。

## 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)

[学会発表](計 16 件)

K. Suzue, K.-I. Sotowa, T. Horikawa, J. R. Alcantara Avila, Numerical simulation of mass transfer behavior of slug flow in a microreactor, 2016, 12/3, Seagaia Convention Center (宮崎県・宮崎市)

【Keynote Lecture】K.-I. Sotowa, Units of microchannel reactors and application to process intensification, International Workshop on Process Intensification 2016, 2016, 9/30, Manchester (United Kingdom)

S. Miyai, K.-I. Sotowa, T. Horikawa, J. R. Alcantara-Avila, Evaluation of mass transfer through the liquid-liquid interface in the micro space, The 28th International Symposium on Chemical Engineering, 2015, 12/5, Jeju (Korea)

外輪健一郎, 鈴江晃平, 宮井俊輔, 日和佐健吾, 堀河俊英, アルカンタラアビラヘスースラファエル, スラグ流における相間物質移動挙動の数値シミュレーション, 2015, 9/11, 化学工学会第 47 回秋季大会, 北海道大学(北海道札幌市)

久米桂史, 外輪健一郎, 堀河俊英, アルカンタラアビラヘスースラファエル, マイクロ流路と槽型反応器で構成される反応システムを用いた気液固反応, 2015, 3/20, 化学工学会第 80 年会, 芝浦工業大学(東京都江東区)

R. Miyawaki, K.-I. Sotowa, T. Horikawa, J. R. Alcantara Avila, Analysis of interfacial mass transfer rate in gas-liquid slug flow in microchannel, The 27th International Symposium on Chemical Engineering, 2014, 12/6, Kuala Lumpur (Malaysia)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

外輪 健一郎 (SOTOWA, Ken-Ichiro)  
徳島大学・大学院理工学研究部・教授  
研究者番号：00336009

### (2) 研究分担者

太田 光浩 (OHTA, Mitsuhiro)  
徳島大学・大学院理工学研究部・教授

研究者番号：00281866

堀河 俊英 (HORIKAWA, Toshihide)  
徳島大学・大学院理工学研究部・准教授  
研究者番号：90380112

アルカンタラ・アビラヘスース・ラファエル (ALCANTARA-AVILA, Jesus Rafael)  
徳島大学・大学院理工学研究部・助教  
研究者番号：50709219