

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：16101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24656481

研究課題名(和文)不均一反応のためのバッチ - マイクロ融合型反応システムの開発

研究課題名(英文)Combination of batch and micro reactors for heterogeneous reactions

研究代表者

外輪 健一郎 (Sotowa, Ken-Ichiro)

徳島大学・ソシオテクノサイエンス研究部・教授

研究者番号：00336009

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：液液反応や気液反応といった不均一系の反応においては、界面を通じた物質移動が重要である。マイクロリアクタはこの物質移動を強化できるという利点を持っている一方で、工業規模のプロセスを構築する際には多数の長い流路が必要となる。本研究では攪拌槽とマイクロリアクタを組み合わせた形式の反応システムを提案し、その特性を明らかにすることを目的とした。例として相間移動ジアゾカップリング反応を取り上げて検討を行ったところ、提案法を利用することで、マイクロ流路の使用本数を抑えながら、反応を促進できることが示された。

研究成果の概要(英文)：Mass transfer across the interface often rules the reaction rate of various liquid-liquid and gas-liquid reactions. The mass transfer rate can be intensified by employing microchannels, but many long channels are required in order to realize industrial scale production processes. To overcome the problem, this study proposes a reactor system which consists of a stirred tank and a microreactor. The performance of the proposed system was evaluated by conducting a phase transfer coupling reaction. It was shown that with the proposed system, the overall reaction rate was enhanced, and the number of microchannels can be reduced.

研究分野：反応工学

キーワード：マイクロリアクタ スラッグ流 多相流 相間移動反応 計算流体力学 物質移動係数

1. 研究開始当初の背景

マイクロリアクタは反応原料の混合速度や接触効率を高くできるので、各種の反応の収率を向上できるなどの効果があることが知られている。

代表的応用例の1つとして、液液あるいは気液といった多相系の反応システムへの適用がある。マイクロ流路の多相流は、流動条件によって多様な様相を示すが、それらの中でもスラグ流と呼ばれる状態において相間の接触効率が增大するとされている。スラグ流とは各相がそれぞれ短いスラグとなって交互に流れる流動状態を差す。このような流動状態では各スラグ内に循環流が生じ、表面更新が促進されるため境膜物質移動係数が增大する。既に各種の多相系反応に対してマイクロリアクタを用いることで収率向上、見かけ反応速度の向上などの効果があることが知られている。その一方で、不均一系の場合には混合状態を維持するためには多数の長い流路が必要となる。工業規模の装置を開発するには、よりシンプルな構成で、かつ安価に導入可能なマイクロリアクタシステムが必要である。

従来のマイクロリアクタ研究においては、マイクロリアクタの利点がバッチ式攪拌槽型反応器との比較によって示される場合が多い。これは現在工業的に広く利用されている攪拌槽型の装置をマイクロリアクタで置き換えること念頭に研究が進められているためである。

我々は、マイクロリアクタおよびバッチ式攪拌槽型反応器の得失について考察を行った結果、旧来の装置をマイクロリアクタで置き換えるのではなく、これらを融合させることで互いの弱点を補うことのできる反応装置を提案できるのではないかと考えた。攪拌槽型反応器に外部循環ループを設け、その中にマイクロリアクタを設置すると、処理量が大きく、高い接触効率を有する反応システムを構成できると予見された。

2. 研究の目的

本研究の目的を以下に示す。

- (1) マイクロリアクタとバッチ式反応器で構成される提案システムの特性を明らかにする。
- (2) マイクロリアクタ内に生じているスラグ流における物質移動速度を明らかにする。
- (3) 提案システムの展開技術を提案する。

3. 研究の方法

(1) 提案システムの特性解析

提案システムの性能を解析するため、例として液液反応の1つである相間移動ジアゾカップリング反応を実施した。反応装置としてバッチ式反応装置および提案システムを用い、多様な条件での反応速度を評価した。これらを比較することで、提案法の性能を評価した。

(2) スラグ流の物質移動挙動の解析

提案する装置はスラグ流の物質移動速度を評価するためにも活用できることが予見された。そこで、水への酸素吸収を例にとり、スラグ流における物質移動速度を評価した。

一方で、計算流体力学を活用してスラグ間の物質移動を表現するための計算技術開発にも取り組んだ。

(3) 提案技術の展開

提案装置は、攪拌槽に高い混合速度を実現できるマイクロリアクタを付与した形式となっている。混合速度に敏感な操作の1つとして、反応晶析がある。安定な合成が難しいとされている結晶の合成を提案プロセスで行い、その効果について検証した。

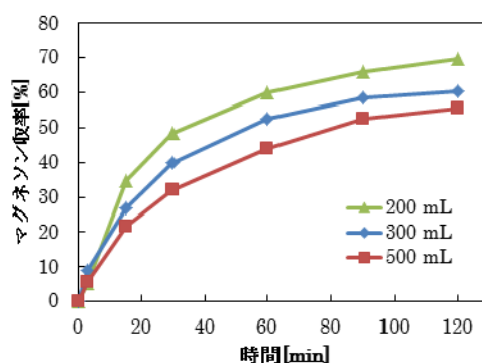


図1：バッチ反応器を用いた場合のマグネソン収率の時間変化

4. 研究成果

(1) 提案システムの性能解析

提案システムの性能を評価するため、レゾルシノールとジアゾニウム塩(4-ニトロベンゼンジアゾニウムテトラフルオロボラート)の相間移動ジアゾカップリング反応を実施した。有機相としてはレゾルシノールを所定の濃度で含む酢酸エチルを用いた。ジアゾニウム塩は水相に仕込んだ。有機相のレゾルシノールはまず水相に移動し、ジアゾニウム塩とカップリング反応を行ってマグネソンを生成する。水相で生成されたマグネソンは水に不溶であるため、有機相に抽出されて反応は終了する。ここで、水相で生成されたマグネソンは水相に長時間滞在するとジアゾニウム塩とさらに反応し、副生成物であるビスアゾ化合物を生成する。ビスアゾ化合物が生成するとマグネソン収率が低下するため、生成されたマグネソンを素早く有機相へ抽出する必要がある。

まずバッチ式反応装置を用いて、反応を実施した。結果を図1に示す。各相の仕込み濃度は 1.0×10^{-4} M、体積比は 1:1 とし、液量を変えて実験を行った。液量が少なく、攪拌効率が低い条件において反応率、収率がともに高くなった。

次にマイクロリアクタを用いた実験を行

った。合流部では T 字型コネクタを用いて、水相に対して有機相を垂直方向に導入し、長さ 1m、内径 2mm のチューブ内にスラグ流を形させた。実験結果は図 2 に示す通りであるが、本実験条件では、いずれの流量でも滞留時間が 0.3 分以下である。図 1 と比較するとバッチ反応器を用いた場合に比べて反応速度が向上していることが確認できる。擬似的に二次反応とした速度解析を行って反応速度定数を求めたところ、図 1 の条件では 40-400 L/mol・min であったのに対し、図 2 の条件では $2.6\text{-}4.1 \times 10^3$ L/mol・min となった。

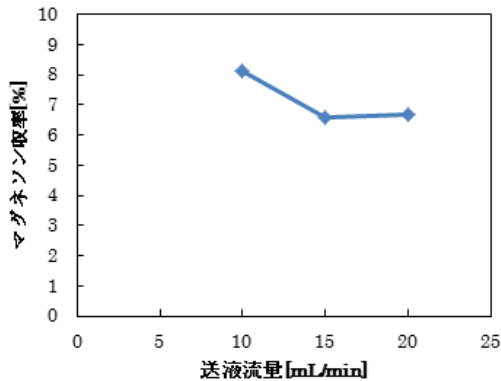


図 2：マイクロリアクタを利用した場合のマグネソン収率

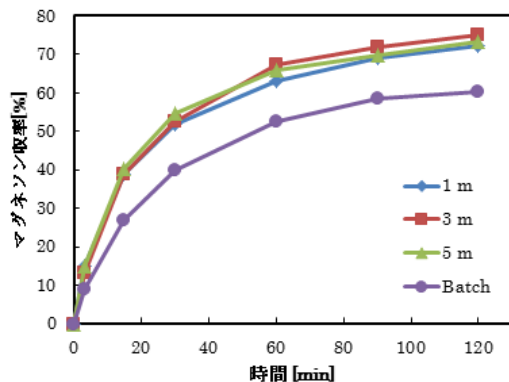


図 3：提案装置を利用した場合のマグネソン収率の時間変化

提案装置を使った実験結果を図 3 に示す。ここでは各相ともに 150mL を 4 つ口フラスコに仕込んだ。小型ポンプによって各相を 5.0 mL/min で抜き出しマイクロリアクタで接触させたのちにフラスコに戻した。マイクロリアクタは内径 2mm であり、長さは 1~5m の範囲で変化させている。攪拌のみで実験を行った場合に比べ、提案装置を用いることで反応速度、収率ともに増大することが示された。このことは反応速度定数の比較によっても確認された。

以上のデータをもとに工業化した際の装置設計について考察した。マイクロリアクタ単体では反応速度が大きい処理量が小さい。1m のマイクロ流路 1 本では、 6.22×10^{-7} [kg/h] となる。一方で、提案装置

では、 2.33×10^{-6} [kg/h] である。いずれも使用したマイクロ流路は 1 本であるが、提案法では約 4 倍の生産速度を実現できる。これは工業的規模の設備を構築する際において、高価なマイクロリアクタの使用数を抑制できる可能性を示唆している。

(2) スラグ流の物質移動挙動の解析

物質移動速度測定技術の開発

スラグ流での反応を行うマイクロリアクタの設計においては、スラグ流における物質移動速度は重要なデータである。そこで、提案装置を活用してスラグ流における物質移動速度の測定を試みた。例として、水に対する酸素の吸収速度に注目した。まず、攪拌槽に水を仕込み、窒素を吹き込んで溶存酸素を除いた。提案装置において循環ループ内の合流部から空気を導入し、マイクロ流路内で気液二相流を形成させた。この時の攪拌槽内部の溶存酸素の変化を測定し、そのガス吸収速度から見かけの物質移動定数を求めた。マイクロ流路として用いたチューブの長さによる見かけの物質移動係数の変化を図 4 に示す。ここでの液流量は 20mL/min、空気の供給速度も 20mL/min である。プロットは良好な直線関係を示しており、その傾きは物質移動係数に対するマイクロ流路のみの寄与を表すと考えられる。これを解析することで、マイクロリアクタ内部の物質移動係数を 1.36 [1/min] と求めることができた。

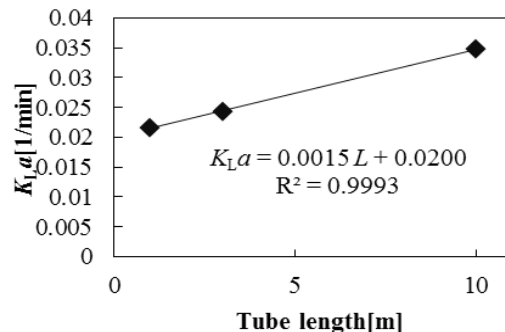


図 4：見掛けの物質移動係数とチューブ長さの関係

物質移動シミュレーション技術の開発

スラグ流における物質移動の挙動を解明するためには、スラグ流における流動と物質移動を同時にシミュレーションできる手法の活用が望ましい。そこで、移動する界面を通じた物質移動を表現できるモデルを開発し、それに基づいて流動計算で使われる計算格子の濃度、それに界面の位置と面積を基に物質移動速度を求めるコードを開発した。このコードは市販の流体解析ソフト Fluent (Ansys 社) のユーザー定義関数として組み込んで使用することができる。内径 3mm の流路を流速 0.06m/s で流れる水-酢酸エチルの系において、酢酸エチルが液滴内に抽出される様子をシミュレーションした結果を図 5 に

示す。界面から液滴表面に移動したレソルシノールが循環流の影響で液滴内部にまで移動している様子を表現できる計算技術を開発することができた。

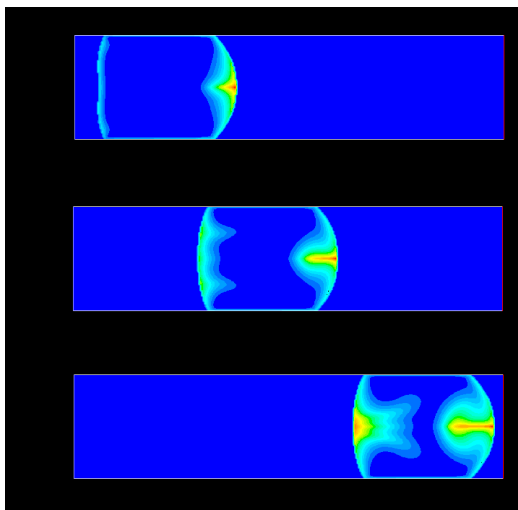


図5：移動する水のスラグに対してレソルシノールが拡散する様子：上からスラグ形成後0.16s, 0.2s, 0.26秒における液滴内レソルシノール濃度の分布

(3) 提案技術の展開

提案技術の展開として反応晶析への応用に着目した。特に取り上げたのは酢酸銅と水酸化ナトリウムによる塩基性酢酸銅の反応晶析である。原料の2液を混合すれば塩基性酢酸銅が得られるが、XRD解析を行うと、不純物を表すピークが現れることが知られている。このピーク強度に再現性が見られないことから、この不純物の発生が混合過程によって決定づけられていると想定した。マイクロリアクタは、内容積が小さく均一な混合を短時間で達成できる。そのため提案法を活用して混合を行うと、不純物ピークを抑制できると期待された。

原料として0.1 Mの酢酸銅水溶液と0.1 MのNaOH水溶液を用いて塩基性酢酸銅の合成実験を行った。100mLの酢酸銅水溶液をフラスコ内に仕込み、これを循環ループに400~900mL/minの流量で流通させた。NaOH水溶液は循環ループ内に設けたマイクロリアクタから注入した。混合開始から1hr攪拌後、20min氷冷し、懸濁液を得た。懸濁液中の粒子を洗浄、ろ過、乾燥することで、目的の結晶を回収した。得られた結晶は粉末X線回折(XRD)で評価した。その結果、提案法で合成した塩基性酢酸銅は、従来法で得たものよりも不明ピークが小さく、良質な結晶が得られることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

Ken-Ichiro Sotowa, Takahiro Togawa,

Yuika Shimizu, Masashi Kurashina, Toshihide Horikawa, Jesús Rafael Alcántara Avila, "Effect of mixing methods on the precipitation of basic copper acetate" *Applied Mechanics and Materials*, 査読有, Vol.625, 2014, pp. 201-204, DOI:10.4028/www.scientific.net/AMM.625.201

〔学会発表〕(計9件)

Takahiro Togawa, Yuika Shimizu, Ken-Ichiro Sotowa, Toshihide Horikawa, Jesús Rafael Alcántara Avila, "Precipitation of basic copper acetate using a circulating-microreactor" 10th International Conference on Separation Science and Technology (ICSST14), 2014年10月30日, 奈良春日野国際フォーラム(奈良県奈良市)

Takahiro Togawa, Ken-Ichiro Sotowa, Masashi Kurashina, Toshihide Horikawa, Jesús Rafael Alcántara Avila "Basic Copper Acetate Synthesis using a Microchannel-Assisted Crystallizer" Joint Congress of ACTS-2014 and CGOM11, 2014年6月17日, 奈良春日野国際フォーラム(奈良県奈良市)

宮脇遼子、外輪健一郎、久米桂史、堀河俊英、J. R. Alcantara Avila "循環マイクロ流路を利用したスラグ流におけるガス吸収速度の評価" 化学工学会第79年会, 2014年3月18日, 岐阜大学(岐阜県岐阜市)

Keiji Kume, Ken-Ichiro Sotowa, T. Horikawa, Jesús Rafael Alcantara Avila "Evaluation of the gas absorption rate in microchannel using recirculation flow path" 26th International Symposium on Chemical Engineering, 2013年12月7日, 釜山市(大韓民国)

久米桂史、外輪健一郎、堀河俊英、J. R. Alcantara Avila "循環流路を利用したマイクロ流路内気液二相流におけるガス吸収速度の解析" 化学工学会第45回秋季大会, 2013年9月16日, 岡山大学(岡山県岡山市)

外輪健一郎、山崎聡太、堀河俊英、中川敬三、杉山茂 "相間移動ジアゾカップリング反応を利用したバッチマイクロ融合型反応システムの評価" 化学工学会第78年会, 2013年3月19日, 大阪大学(大阪府豊中市)

Ken-Ichiro Sotowa "Development of Chemical Apparatus Inspired by Microreaction Technology" *Flow Chemistry Asia* 2012, 2012年10月25日, Singapore (Singapore)

外輪健一郎 "深溝型流路をはじめとするマイクロ化学プロセス技術の開発とそ

の展開” 化学工学会第 44 回秋季大会、
2012 年 9 月 19 日、東北大学(宮城県仙台
市)

外輪健一郎 “ マイクロリアクタの視点
に基づく化学装置開発 ” 岡山地区化学工
学懇話会平成 24 年度特別講演会、2012 年
5 月 9 日、岡山県工業技術センター(岡山
県岡山市)

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

外輪 健一郎 (SOTOWA, Ken-Ichiro)
徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス
研究部・教授
研究者番号： 0 0 3 3 6 0 0 9