

# 高温高压水用マイクロリアクションシステムの開発

日大総研大学院 (院)      ○佐藤敏幸  
日大生産工                      陶 究  
日大総研大学院                日秋 俊彦

## 1. 緒言

現在、金属酸化物微粒子は幅広い分野で用いられている。近年、ナノサイズの微粒子の特異的な物理化学特性に注目が集まり、様々な分野での応用に期待が高まっている。並行して、ナノサイズでかつ粒径分布を制御した微粒子を連続的に生産するプロセスの開発も求められている。

これまで気相法や液相法を用いてナノサイズ金属酸化物微粒子の合成が多数報告されている。しかし、1000°C以上の高温条件、有機溶媒や高濃度のアルカリ溶液の使用、多段階工程といった環境調和型の省エネルギープロセスを視野に入れた場合は課題を残している。<sup>1)</sup>

一方で、環境調和型の金属酸化物微粒子合成法としては飽和蒸気圧下での高温水( $t < 300^\circ\text{C}$ )を溶媒とする水熱合成法が広く知られている。しかし、ナノサイズを合成する上で必要となる金属酸化物の溶解度の制御性が低いという課題を残す。また、合成装置としては一般的に回分式のオートクレーブが使用されており、昇温に数分から数時間要するため、昇温過程で核発生および成長が進行するため粒径の制御性は極めて低い。

これに対して、300°C以上の臨界点近傍および超臨界領域の高温高压水は、温度・圧力の操作により水密度や誘電率、イオン積を大幅かつ連続的に制御できる。たとえば、図 1 に示したように常温では誘電率が 80 程度であるのに対し超臨界水では 5~20 程度と低誘電率を示す。このような特性に起因して、高温高压水反応場

は、温度や圧力の操作により反応の平衡(溶解度等)や速度の制御性に優れる新たな反応場として期待できる。この高温高压水反応場の特性を最大限に引き出し、新規材料合成を行う上での『鍵』は原料溶液の急速昇温手法の確立にある。

従来は、流通式装置を用いて原料溶液を別ラインから供給した予熱水と T 字型の高温高压継手内で混合することで急速昇温する手法が用いられてきた。しかし、常温高密度の原料溶液と高温低密度の予熱水との混合は非常に難しく混合部内で渦流等の発生により滞在時間分布が生じ均質な粒径の金属酸化物微粒子の合成には課題を残している。<sup>2)</sup> また、通常、原料と予熱水の流量比が通常 1:4 程度であるため、原料溶液が希釈されるため、反応後に、濃縮や分離工程を必要とする。

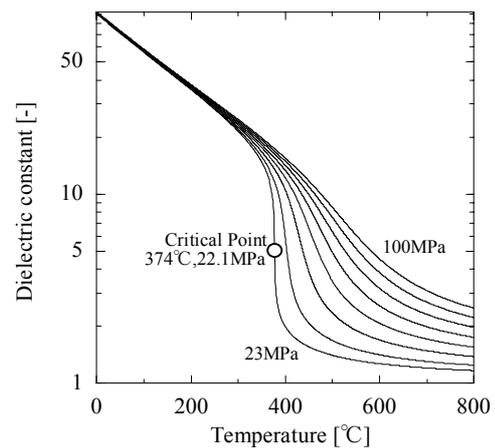


図 1 水の誘電率の温度圧力依存性  
本研究では原料溶液を希釈することなく急速昇温可能なマイクロリアクションシステム

Development of Micro Reactor System using Supercritical Water

Toshiyuki SATO, Kiwamu SUE, and Toshihiko HIAKI

の開発を目的とする。マイクロリアクターの最大の特徴は、装置内容積が小さく、単位容積あたりの壁面積(S/V比)が大きい点である。つまり、熱交換の効率が極めて高く、温度制御も容易に行える。この特徴は、精密な温度制御を必要とする反応や、急速昇温や急速冷却を必要とする反応に極めて有効である。

## 2. 実験装置

通常、流通式装置の予熱器では電気炉等の大きな加熱炉を使用している。これに対して本研究では小型のカードリッジヒーターを使用して加熱器を作製した。その概略図を図2に示す。試料はまずAの高圧ポンプにより溶液を供給し、加熱器を通過後、Cのコンデンサーによって冷却され、Dの背圧弁によって経路内の圧力を保持する。また、加熱器の入口・出口にて配管内部の水の温度を測定した。なお、配管はすべて外径1.6mm、内径0.59mmのSUS316製チューブを用いた。また、加熱部の長さは10cmであり、内容積は $2.7 \times 10^{-2} \text{ cm}^3$ である。なお、流量は $1 \sim 80 \text{ cm}^3/\text{min}$ 、圧力は20MPa、加熱器の温度は450°Cまたは500°Cに設定した。

## 3. 結果および考察

加熱器出口温度の経時変化を図3に示す。各ポンプ流量において数分で最高温度に到達し、その後は温度変動 $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内で一定の温度となることがわかった。つぎに出口温度の流量依存性を図4に示す。結果より、最小流量 $1 \text{ cm}^3/\text{min}$ において最高温度である $370^\circ\text{C}$ まで昇温することができた。高温下では水の密度が低下するため体積流量は増加すると考えられるが、常温の体積流量から算出した加熱器内滞在時間は1.6秒であり瞬時に常温水が $370^\circ\text{C}$ まで昇温されていることがわかる。しかし流量を増加させると出口温度が急激に低下した。これは、急速昇温するためには、まだ加熱器内の配管のS/V比が小さいことに起因すると考えている。そこで、現在配管の内径をできるだけ小さくするた

め肉厚が異なる数種類の配管を製作し、効率よく昇温を行うことができるよう比較、検討を進めている。

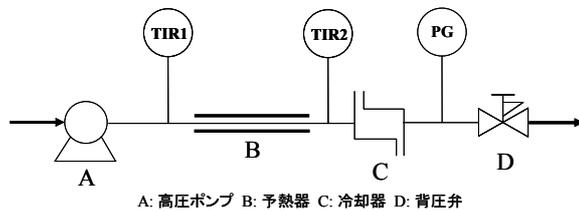


図2 流通式装置の概略図

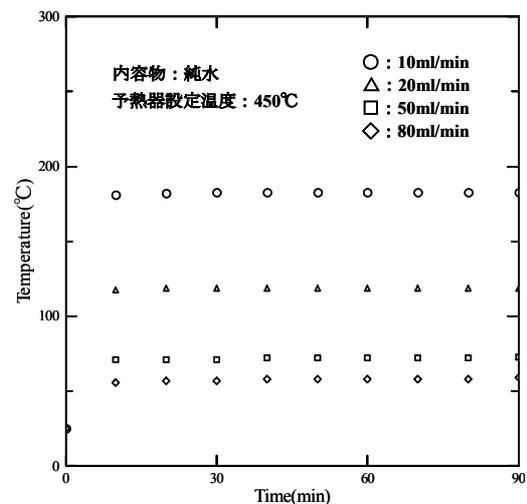


図3 出口温度の経時変化

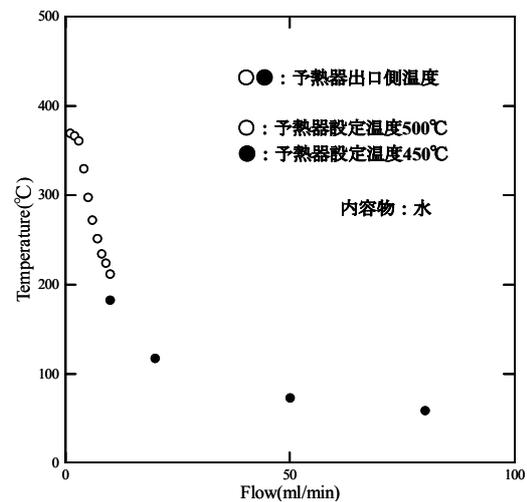


図4 出口温度の流量依存性

## 4. 参考文献

- 1) 陶究, 鈴木宗之, 新井邦夫, J. Soc. Inorg. Mater. J., *in press*
- 2) 山本真紀, 2004年東北大学修士論文