

水の高度利用に関する研究

マイクロ空間を利用した新規混合デバイスおよび反応装置の開発

日秋 俊彦 (応用分子化学科)

【緒言】流通式水熱合成法は、水を反応溶媒とした環境調和型のナノ粒子合成法として急速に普及しており、これまでに様々な金属酸化物微粒子の合成が報告されている¹⁾。一方で近年、本手法において高温高圧水と原料溶液の混合を行う T 字型混合部内の熱流動解析が進んだ結果、混合後の原料溶液の昇温時間分布の発生や析出した粒子の混合部壁面への付着、脱離に起因する径内閉塞などが明らかになってきた。これまでに、これらの課題解決に向けて新規混合部の開発が進んでいる^{2, 3)}。しかし、析出した粒子の壁面への接触を極力回避でき、かつ従来の混合部で最も理想的な原料溶液の急速昇温が可能なマイクロ空間を有する流路内径 300 μm の T 字型マイクロミキサー(以下 T 字型 MM)以上の性能を有する混合部の開発には至っていないことが現状である。

本研究では、これらの現状を打開するためにマイクロ空間が持つ特性を最大限に利用して、理想的な原料溶液の急速昇温を可能とする新規マイクロ混合デバイスおよびマイクロリアクタの開発を行った。そして、開発したデバイスを用いて性能評価試験を行った。また、実際に医療分野への応用が期待される磁性材料の一つである ZnFe_2O_4 ナノ粒子合成実験を通して、従来の T 字型 MM 使用時の結果と比較して、開発したデバイスの有用性について検証を行ったので結果を報告する。

【マイクロ混合デバイスの開発】従来の T 字型 MM の場合、図 1 に示すように横方向から流入する高温高圧水により原料溶液が壁面に押し付けられるように混合するため、混合直後に温度分布が発生し、結晶核が不均一に発生することから粒子の不均一核発生や析出した粒子の反応管の壁面への付着や脱離が懸念され、これらのことが要因となって系内に閉塞を引き起こす恐れがある。

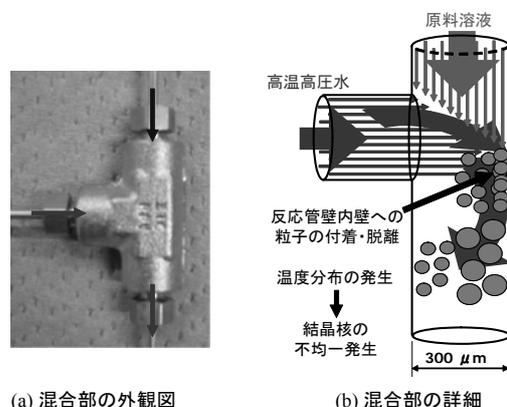


図 1 T 字型 MM の詳細図

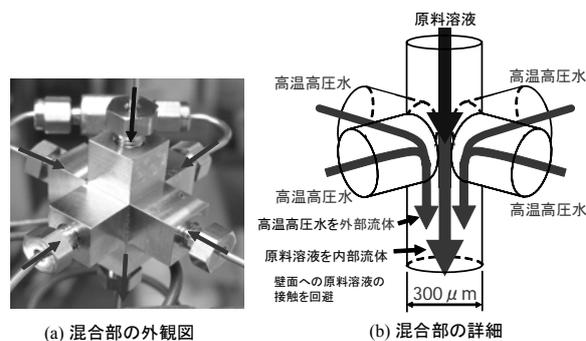


図 2 H 型 MM の詳細図

そこで本研究では、図 2 に示すように、垂直方向に流れる原料溶液に対して、水平方向の 4 つに分岐した流入路から高温高圧水を流入させることで、原料溶液を内部流体、高温高圧水を外部流体として原料溶液の壁面への接触を極力回避し、さらに混合部にマイクロ空間を持たせることで原料溶液の急速昇温を可能とする Hexagonal 型マイクロミキサー(以下 H 型 MM)を開発した。本混合部の流路内径は強度計算の関係から 300 μm である。

【実験】実験には、図 3 に示す急速昇温および急速冷却が可能な流通式反応装置を用いた⁴⁾。実験は、T 字型 MM および H 型 MM を混合部に用いて、原料溶液濃度を 0.05 mol/kg $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 0.025$

mol/kg $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (Zn/Fe モル比 : 0.5) となるように調製し、反応温度 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 、反応圧力 30 MPa 、滞在時間 $0.35\sim 2.00\text{ s}$ で行った。スラリーとして回収した生成物の分析には、XRD (生成物の相同定)、AA (Fe^{3+} および Zn^{2+} 転化率の算出)、および TEM (粒径評価) を用いた。また、TEM 像から任意の生成粒子 100 個の粒径を計測し、平均粒径、標準偏差 (S.D.) および変動係数 (C.V.) ($\text{C.V.} = \text{S.D.} / \text{平均粒径}$) を算出した。

【結果と考察】 H 型 MM を使用した実験では、径内での閉塞や反応管壁面への粒子の付着は無く、また生成物は各滞在時間で ZnFe_2O_4 単一相であった。次に、各金属イオンの転化率の算出を行った。その結果、図 4 に示すように T 字型、H 型 MM 使用時において Fe^{3+} は、 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 、 30 MPa における溶解度が極めて低いため、転化率は反応初期段階でほぼ 100% に到達している。これに対して Zn^{2+} の転化率は、反応初期である滞在時間 0.35 s では従来の T 字型 MM 使用時より H 型 MM 使用時のほうが約 20% 上昇しているのに対し、反応後期である滞在時間 2.00 s では、ほとんどその値に差異は見られなかった。また、図 5, 6 および表 1 に示すように生成物の粒径分布および平均粒径について調べてみると、各滞在時間において T 字型 MM 使用時より H 型 MM 使用時のほうが、粒径分布は狭く、平均粒径および変動係数が減少していることが明らかになった。これらの結果から混合状態について考察すると、H 型 MM 使用時には、T 字型 MM 使用時と比較するとより理想的な急速混合(急速昇温)が達成されたため、温度分布や滞流が減少し、混合直後の温度分布を最小限に抑えることができ、瞬時に原料溶液が反応温度に到達したことで、結晶核が均一発生したため、反応初期において既に Zn^{2+} が平衡転化率に到達したと考えている。また、高温高压水を外部流体としたことで析出した粒子の壁面への接触を極力抑えつつ、径内での閉塞が回避可能となり、析出した粒子についても粒子成長を促す原料がほとんどないため、より単分散な ZnFe_2O_4 ナノ粒

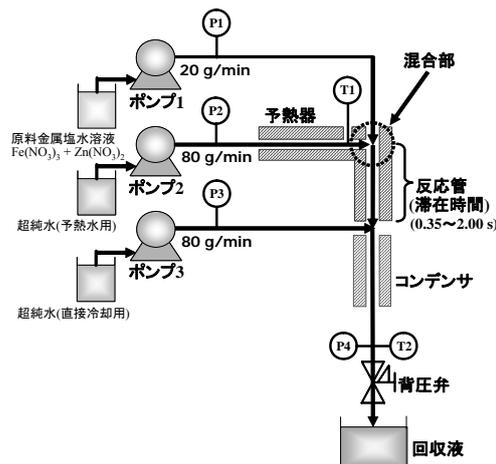


図 3 流通式反応装置の概略図

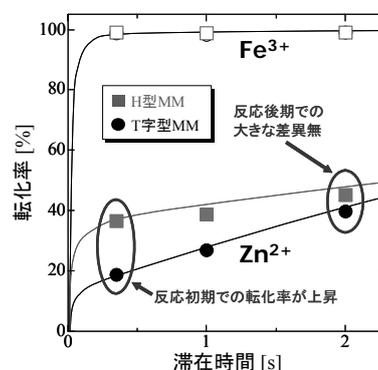


図 4 各金属イオンの転化率

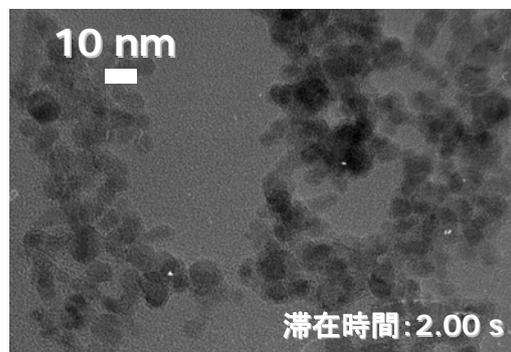


図 5 生成物の TEM 像

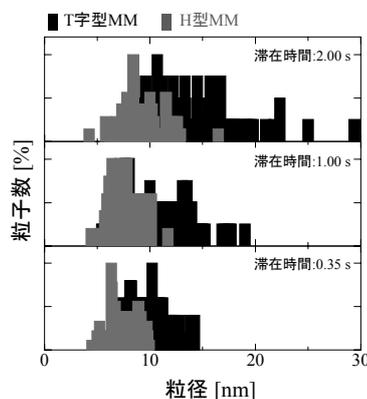


図 6 生成物の粒径分布

子の合成に成功した。これらの結果から開発した H 型 MM の有用性を実証した。

【マイクロリアクタの開発】図 3 に示した急速昇温が可能な流通式反応装置は、原料溶液を別ラインから供給した高温高压水と混合させることで急速昇温させ瞬時に核発生を起し、ナノ粒子を合成させる。しかし、この手法は原料溶液の急速昇温は可能であるが、加熱冷却に多量の水を用いるため、膨大な熱エネルギーを要することや原料溶液の希釈および希釈された回収液の濃縮分離工程が必要などの課題が挙げられる。近年、高温高压水との混合を必要としない直接通電型マイクロチューブリアクタ⁵⁾が提案されているが、装置自体が非常に高価かつ大型であること、汎用性に欠けること、さらにマイクロリアクタを微粒子合成に用いた報告例がないことが現状である。

我々の研究グループは、既に図 7 に示す外部加熱式急速昇温マイクロリアクタを組み込んだ流通式反応装置を試作し、超純水を用いた性能試験を行い、送液流量 1 g/min, リアクタ滞在時間 1.6 s で 370 °C までの昇温性能を確認するとともに Fe₂O₃ ナノ粒子の合成に成功している⁶⁾。しかし、従来の流通式装置においては、100 g/min で送液して反応温度 400 °C, 反応圧力 30 MPa の条件を維持しており、この条件と我々が開発したマイクロリアクタの性能を比較すると加熱部における熱交換効率が十分でないために、昇温速度が不十分であることがわかる。本研究では、短い昇温時間、かつ 400 °C まで原料溶液の急速昇温を可能とするマイクロリアクタの開発を目的として既存装置の改良を行った。

【マイクロリアクタの改良】改良したマイクロリアクタの概略図を図 8 に示す。本装置は、予熱器をマイクロリングヒーターからカードリッジヒーターに変更し、リアクタ加熱部を 2 ブロックに分けた構造である。1 ブロックの長さは、150 mm であり、その場合にはヒーターが 4 本設置可能である。ヒーター出力も従来の 3.5 A から 12 A(1 ブロック使用時)および 24 A(2 ブロック使用時)で

表 1 生成物の平均粒径

mixing unit	residence time [s]	average particle size [nm]	C.V. [-]
T type	0.35	9.9	0.19
	1.00	10.8	0.27
	2.00	14.1	0.35
H type	0.35	7.4	0.17
	1.00	7.5	0.17
	2.00	9.3	0.22

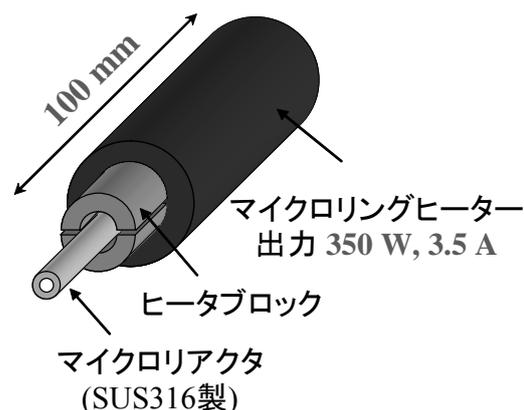


図 7 マイクロリアクタの概略図⁷⁾

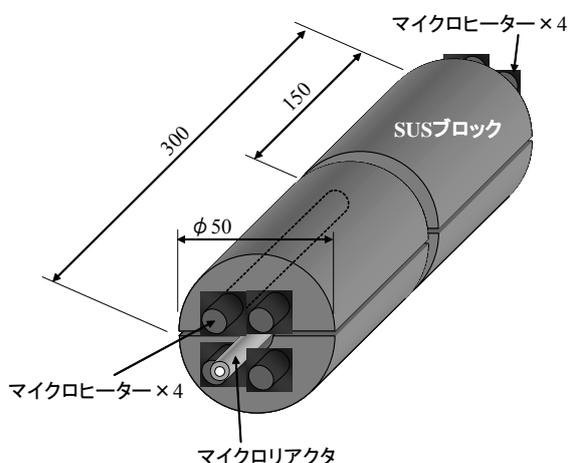


図 8 改良型マイクロリアクタの概略図

ある。これにより、ヒーターの装置からの脱着性が容易になることから操作性やヒーター出力の向上に成功している。

【改良型マイクロリアクタの性能評価】次に、開発した改良型マイクロリアクタの性能について、図 9 に示す流通式反応装置にマイクロリアクタを組み込み、流体に超純水を用いて検証を行った。リアクタ部には、内径がそれぞれ 210 μm, 310 μm

および 410 μm の SUS 製 1/16" 配管を使用した。加熱部長さ 150 mm (1 ブロック使用), 予熱器温度を 600 $^{\circ}\text{C}$, 径内圧力を 30 MPa, 送液流量を 10~40 g/min に設定し, 流体のリアクタ滞在時間は, 0.008~0.016 s (i.d. 210 μm), 0.017~0.07 s (i.d. 310 μm) および 0.031~0.12 s (i.d. 410 μm) である。また, 内部流体の温度を正確に測定するために, 図 9 に示すようにリアクタ出口部に温度センサーをできるだけ近づけるようにして取り付けた。

【性能試験結果と考察】結果を図 10 に示す。本検証において SUS ブロックとリアクタ部との間に若干の空間が発生することから, 空間にアルミホイルを巻きつけてこの空間を無くす処置を行っている。結果より, 既存のマイクロリアクタ使用時に比べて, 格段に高流量で超純水を送液しても, リアクタ出口部温度を 400 $^{\circ}\text{C}$ で維持できる性能を示した。例えば, 初期型の場合, 20 g/min では約 150 $^{\circ}\text{C}$ であったが, 同条件でも改良型では, どのリアクタ内径でも 400 $^{\circ}\text{C}$ を維持できることを証明した。これは, 加熱部全長の拡張と予熱器とリアクタの位置を既存型よりも接近させたことにより, 熱交換効率が増加したためと考えている。

【結言】今回, 試作したマイクロリアクタにより, 加熱部長さが 150 mm で 1 ブロックのみの使用であるにもかかわらず, 高流量においても高い熱交換効率を示したことで, 更なる昇温速度向上が期待される。現段階において, 本装置を使用しての微粒子合成は行っていないが, 既存のマイクロリアクタ使用時よりも高速で水熱反応の進行が期待できることから, 微粒子合成のみならず種々の有機合成反応等にも応用が期待できる。これらの結果より, マイクロスペースを最大限に利用した単分散ナノ粒子合成法の確立に向けて指針となる結果を得た。

なお, 本研究における一部の成果は, 「高温高圧マイクロ混合デバイス」(特願 2008-216030) として特許出願に至っている。

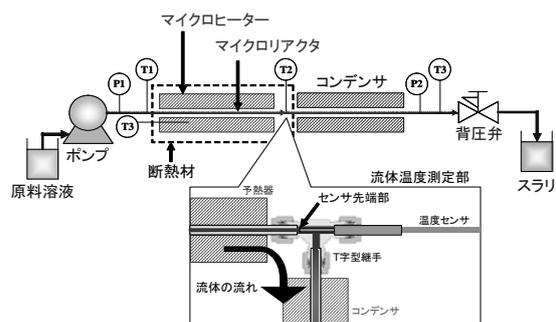


図 9 マイクロリアクタ用流通式反応装置の概略図

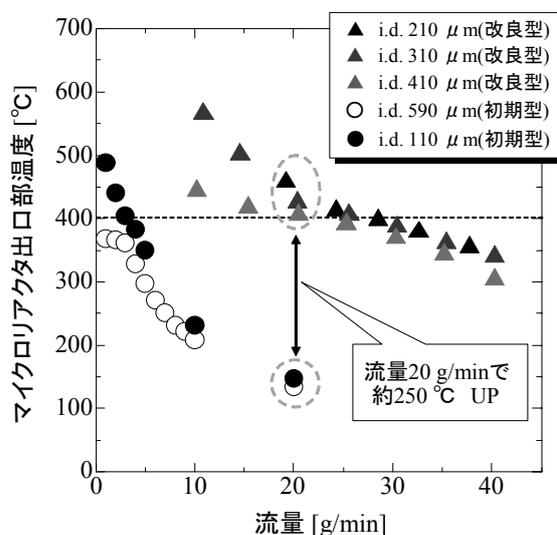


図 10 改良型のマイクロリアクタの性能

【参考文献】

- 1) 陶究, 鈴木宗之, 新井邦夫, *J. Soc. Inorg. Mater. Jpn.*, 12, 2005, 429.
- 2) Y. Wakashima, A. Suzuki, S. Kawasaki, K. Matsui, Y. Hakuta, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 40, 2007, 622.
- 3) K. Mae, A. Suzuki, T. Maki, Y. Hakuta, H. Sato, K. Arai, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 40, 2007, 1101.
- 4) 佐藤敏幸, 分離技術会会誌, 分離技術会, 第38巻, 5号, 2008, 46.
- 5) Y. Wakashima, K. Hatakeda, S. Kawasaki, A. Suzuki, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 41, 2008, 76.
- 6) A. Kawai-Nakamura, T. Sato, K. Sue, S. Tanaka, K. Saitoh, K. Aida, T. Hiaki, *Mater. Lett.*, 62, 2008, 3471.