

スラグ流反応器を用いた水/1-ブタノール系における コハク酸の抽出挙動

日大生産工 ○城元 健太 日大生産工 岡田 昌樹

1. 緒論

近年、日本やドイツなどを中心に高分子合成や有機合成の分野でのマイクロ化に関する研究が行われるようになってきた¹⁾。化学反応を行うためのマイクロデバイスはマイクロフローリアクタと呼ばれており、ナンバリングアップをすることで年間数トンオーダーの生産が可能なマイクロフローリアクタも開発されている²⁾。また、マイクロフローリアクタは高速化学反応の制御に有効な高速混合、精密温度制御、精密滞留時間制御などの特徴を持っており、化学の分野における工業的な生産、例えば医薬品やファインケミカルの生産に使用されることが期待されている。

このようなマイクロフローリアクタの中で活用が期待される技術の一つがスラグ流である。スラグ流は混ざり合わない二相が内径数mmの細管内を流通する際に形成される様々な二相流の流動様式の一つである。スラグ流は接触界面積が大きい特徴を有し、さらにFig. 1に示すように管内壁面との摩擦などの相互作用により発生する内部循環流により、相界面における物質移動を促進できる特徴を有している。Burnsら²⁾は有機相に溶解した酢酸がpH指示薬を溶解した塩基性の水相に抽出され、pHを変化させる様子をモニターし、反応時間、流速、スラグ長さなどの情報を数値解析することにより物質移動性能を評価した。その結果、管内径が大きい場合のスラグ流の物質移動は、管内径がより小さい場合の平行流間の物質移動と同等であったことから、スラグ内部の循環流は、物質移動を向上させ、平行流間の拡散による反応性能と同等かそれ以上の性能を発揮したと報告している。スラグ流に形成される循環流による物質移動の促進は、物質移動律速のプロセスの効率を向上させられる可能性を有しており、分離技術や反応技術への適用が検討されている^{3, 4)}。

液液スラグ流において、スラグ流の形成に関わるパラメーターを変化させることでスラグ

流反応器での抽出挙動に与える影響を明らかとし、間接的にスラグ内部の循環流に関する知見を得ることを目的に検討を行った。本報告では、水/1-ブタノール系において、流体の流量やスラグ長さを変化させた際のコハク酸の抽出挙動の変化について検討した結果について報告する。

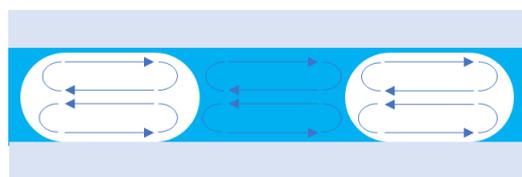


Fig. 1 Schematic of circulating flow inside slug flow

2. 実験方法および方法

2.1 実験装置の構成

本研究で用いたスラグ流反応器をFig. 2に示す。

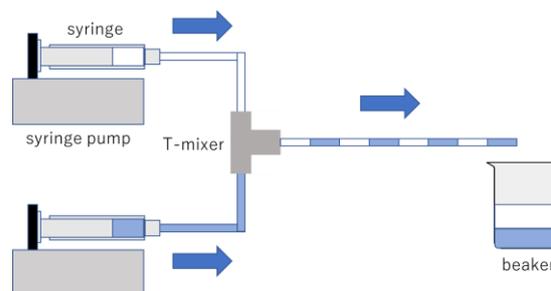


Fig. 2 Slug flow reactor

二本の注射筒にそれぞれ有機相と水相を充填し、シリンジポンプ (株式会社ワイエムシー製YSP-101) を用いて所定の流量で送液を行った。二液はT字ミキサで合流し、内径2.4 mm、外径4.0 mmのガラス管反応器内にスラグ流を形成する構造とした。ガラス管反応器は抽出時間を制御するため所定の長さでカットされており、吐出された液はビーカーに受けることで二相の分離を行った。

2.2 実験操作

Extraction behavior of succinic acid in water/1-butanol system
using slug flow reactor
Kenta SHIROMOTO and Masaki OKADA

本実験で使用する有機相はコハク酸を1-ブタノールに溶解し調製したコハク酸有機溶液、水相はイオン交換水を用いた。シリンジポンプの流量設定は、流量やスラグ長さが分配挙動に与える影響を評価することを目的に、有機相または水相を 0.6 mL min^{-1} に固定し、もう一方の相を $0.4 \sim 1.2 \text{ mL min}^{-1}$ の範囲で変化させた。また、各条件で反応器を流れるスラグの線速度が違ふことによる流体と反応器との摩擦を無視できるようにするために、有機相および水相の総流量を一定に保ちながら流量比を変化させる実験も行った。抽出時間は反応器の長さを変えることで調整した。なお、抽出時間 $t(\text{s})$ は式(1)で算出した。

$$t = \frac{AL}{v} \times 60 \quad (1)$$

ただし、 A ：流路断面積(cm^2)、 L ：反応器の長さ(cm)、 v ：有機相と水相の総流量($\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$)である。

所定時間流通後、水相のみを分取し、フェノールフタレインを指示薬として水酸化ナトリウム水溶液を用いて滴定によりコハク酸の定量を行った。

2.3 抽出挙動の評価方法

抽出挙動の評価方法として分配平衡到達度 $R(-)$ を用いた。分配平衡到達度は式(2)で定義することとした。

$$R = \frac{1}{(D/P)} \quad (2)$$

ただし、 D ：各条件での濃度比（有機相におけるコハク酸濃度/水相におけるコハク酸濃度）、 P ：分配係数である。

3. 結果および考察

スラグ流中の循環流の形成に与えるスラグ長さの影響を明らかにするため、有機相の流量を固定し水相の流量を変化させた。その結果、どの流量でも時間経過により分配平衡到達度は緩やかに増大する傾向が確認され、水相の流量が小さい、つまり水相のスラグ長さが短いほど短い抽出時間で分配平衡に近づく傾向が確認された。逆に水相の流量を固定し有機相の流量を変化させたところ、有機相の流量が大きいほど短い抽出時間で分配平衡に近づく傾向が確認された。このとき同時に有機相の流量の増加にともない水相のスラグ長さが短くなる現象が確認された。一般にガラス管により構成されるスラグ流反応器では表面の親水性に起因

して有機相は水相の液膜に包まれる形状となることが知られている。そのため、循環流は水相に形成されると考えられる。一連の結果は形成される循環流が水相のスラグ長さの影響を強く受けることを示唆していると考えられる。

次に、循環流の形成に影響を与えると考えられる摩擦の影響を無視できる実験系の構築をねらい有機相と水相の総流量を一定にして実験を行った。その結果、どの流量比でも時間経過により分配平衡到達度は緩やかに増大する傾向が確認されたが、水相の流量が小さいほど短い抽出時間で分配平衡に近づくことが確認された。現段階では推測の域を超えないがスラグ流の線速度が一定に保たれた条件で水相流量を小さくした場合、水相の液体積に対する有機相との界面積の比率が増大することが考えられる。その結果、界面での物質移動が有意に進行し、循環流による物質移動の促進とあわせて分配平衡到達度が高くなったと推測している。

今回行ったスラグ長さや総流量を変化させる実験から、コハク酸の抽出挙動が水相のスラグ長さの影響を強く受けることが示唆された。今後は得られた知見を適用した界面プロセスの構築を目指す。

参考文献

- 1) 吉田潤一編, フロー・マイクロ合成 基礎から実際の合成・製造まで, 化学同人, (2014) 1-2
- 2) J. R. Burns, C. Ramshaw, The intensification of rapid reactions in multiphase systems using slug flow in capillaries, *Lab on a Chip*, (2001), **1**, 10-15
- 3) O. Tamagawa, *et al.*, Development of cesium ion extraction process using a slug flow microreactor, *Chemical Engineering Journal*, (2011), **167**, 2-3, 700-704
- 4) M. Nakano, *et al.*, Remarkable Improvement of Organic Photoreaction Efficiency in the Flow Microreactor by the Slug Flow Condition Using Water, *Org. Process Res.*, (2016), **20**, 9, 1626-1632