

## K309

## マイクロswールミキサーを用いた超臨界水熱合成の開発

(産総研コンパクト化学プロセス研究センター)○(正)川崎慎一郎\*・(産総研ナノテク)(正)陶究  
・(産総研コンパクト化学)大川原竜人・(正) 伯田幸也・(正)鈴木明・(正)新井邦夫

**緒論** 金属酸化ナノ粒子の合成法として、超臨界水熱合成法は広く研究されており、近年では表面修飾による有機溶媒中に均一分散可能な高機能微粒子の報告もある[1-3]。代表的な反応条件は 400°C, 30MPa, 数 s であり、超臨界水と原料を直接混合して反応温度に昇温する方式が採られている。既往の研究は温度、圧力、滞留時間、原料濃度など合成条件の検討が中心であり、条件によっては混合部で微粒子閉塞を生じるが、その課題解決には至っていない。著者らは本技術を実用化するためには、長時間安定合成及び実用化に見合う合成濃度への向上などプロセス開発が重要であると考え、“Reactor Engineering”の観点から最適化検討を行っている[4]。常温から反応温度までの昇温過程の遷移領域を最小化し迅速な流体混合を達成することが、合成粒子を均質・微細化し、閉塞回避に寄与すると考えられる。本報告では、従来の T 字型ではなく著者らが開発してきた旋回流を利用したスワールミキサー SM[5]を改良し、マイクロswールミキサー MSM を開発し、CFD 解析と NiO 合成実験を行った。

**2. 試験装置及び条件** 高圧ポンプで供給する超臨界水と原料塩水溶液を直接混合し、混合後に外径 3.2mm、内径 1.7mm、長さ 1.5m の反応コイルを設けた。その下流に急冷水を混合して 230°C 程度まで急冷し、その後冷却器にて冷却して、フィルターを介さずに背圧弁にて減圧を行った。超臨界水と原料のミキサーは前方で報告した外径 1.6mm 配管接続用 T 字ミキサーに加え[4]、3 種類のスワールミキサーを用いた。図 1 に初期型の SM と、新たに開発した MSM を示す。

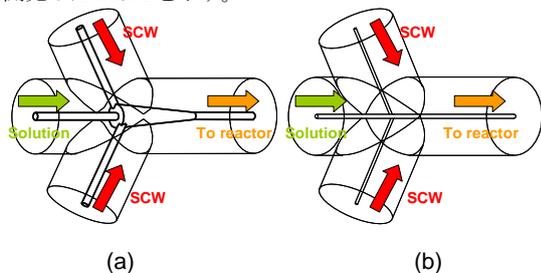


図 1 (a)スワールミキサー、(b)マイクロswールミキサー

図 1(a)の接続流路内径は 1mm、円錐形状の旋回部は底面径 3.2mm、高さ 13mm である。超臨界水は分割されて原料からみて 60° の角度で軸をオフセットさせて流入し、旋回流を発生させる。これを、MSM は超臨界水、原料、排出部の内径を接続配管内径に合わせてマイクロ化し、かつシンプルな内部構造とすることで、製造コストを下げつつ性能を向上させている。実験条件は超臨界水流量が 44g/min(463°C)、原料が 16g/min(15°C)とし、400°C、30MPa、1.3s とした。実験では、原料として硝酸ニッケル水溶液を用い、タンク濃度 0.02mol-Ni/L に調整した。

**3. 結果及び解析** 流動解析は FLUENT6.3.26(ANSYS, Inc, 乱流 k-ε モデル)を使用した。流体は 30MPa の水の物性値を用い、密度、定圧比熱、粘性係数、熱伝導度について温度の関数を作成して用いた。金属外壁は断熱条件とした。解析結果を図 2 に示す。

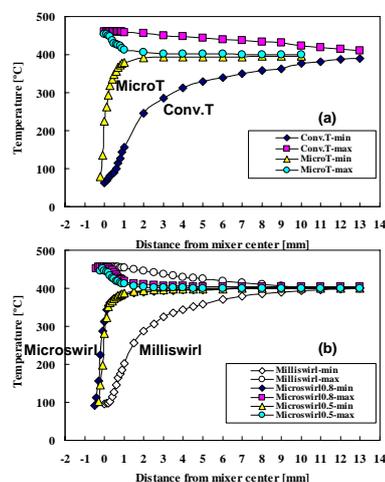


図 2 昇温プロファイル解析

図 2(a)には T 字ミキサー、(b)にはスワールミキサーの昇温プロファイルを示した。T 字ミキサーは前報[4]の通り、マイクロ型昇温速度が大きい。初期 SM は従来型 T 字ミキサーに比べて昇温速度は大きくなっている。新型 MSM は従来型の T 字ミキサー、初期 SM に比べて昇温速度は非常に大きく、マイクロ型の T 字ミキサーよりも昇温速度が大きい。

NiO の合成実験を行った結果を図 3 に示す。高温高压の硝酸雰囲気で溶解度の高い NiO は均質な微粒子が合成しにくい物質である。しかし、ミキサーを改良することにより、同じ合成条件で図 3 に示すほどの粒子径分布の改善が見られ、迅速混合が可能な MSM の優位性が明らかとなった。

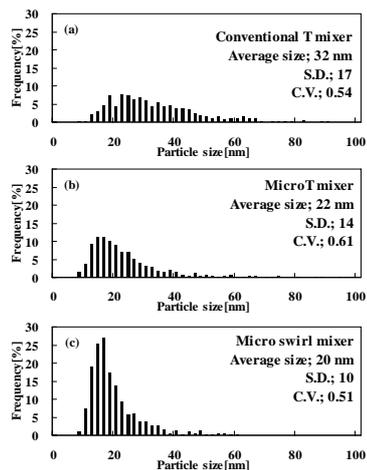


図 3 NiO 粒子径分布

[1]K. Sue, et al., Green Chem. 8 (2006) 634-638. [2]T. Adschiri, et al., J. Nanopart. Res. 3 (2001) 227-235. [3]J. Zhang, et al., Adv. Mater. 19 (2007) 203-206. [4]川崎ら, 化学工学会第 41 回秋季大会要旨集, R302 (2009). [5]Y. Wakashima, et al., J. Chem. Eng. JPN 40 (2007) 622-629.

\* shin-ichiro-kawasaki@aist.go.jp