マイクロリアクタ分野で活用される気液・液液流れ*

Gas-Liquid and Liquid-Liquid Multiphase Flows and Microreaction Technology

外 輪 健一郎**
SOTOWA Ken-Ichiro

Abstract Gas-liquid and liquid-liquid multiphase flows are often encountered in application of microreactors. When two immiscible fluids are introduced to a microchannel, several flow patterns may be observed depending on the fluid property, flow conditions, and the channel geometry. Slug flow is the most important flow mode among them, because the mass transfer rate across the fluid interface is greatly enhanced. The enhancement of the mass transfer was attributed to the recirculating flow within each slug, which promotes the mass transfer from the fluid interface to the interior of each slug. Thus, it is important to clarify the range of operating conditions in which slug flow can be formed. Also, to fully understand the mass transfer enhancement in slug flow regime, the fluid behavior in each slug must be studied. Many studies have been conducted to construct a general flow regime map. Also, the fluid flow within a slug has been investigated by utilizing flow visualization techniques and computational fluid dynamics simulations. This article gives an brief overview of the studies on the characteristics of multiphase flow in microchannels.

Keywords: Microchannel, Slug flow, Recirculation, Mass transfer rate

1. 緒 言

2000 年頃からマイクロリアクタと呼ばれる新しいコンセプトの化学反応装置が注目されるようになった[1-3]。従来の化学装置は大型化することによって、コストメリットを引き出すように設計されてきた。これに対して、マイクロリアクタは、おおむね 1mm 以下の代表径を有する微細な流路を活用して反応を行う。このような微細な流路はマイクロ流路と呼ばれる。マイクロ流路の流路サイズとしては、100 ミクロンオーダーのものが多く、数 mm 程度の大きさを持つものであってもマイクロ流路としての特徴を示す場合がある。大量生産を考えると太い方が有利であるので、代表径が数 mm に及ぶ流路が使われる場合も少なくない。

マイクロ流路を活用すると、従来の大型装置だけでなく、フラスコのような小型反応装置でさえ

実現できなかった混合・伝熱特性を示す化学装置を構築できる。例えば、マイクロ流路では、流体体積に対して装置の接触面積が大きいので、加熱・冷却速度を従来以上に大きくすることができる。これにより反応熱の大きな反応を安全にかつ効率的に実施できる。複数の流体を迅速に混合させることも可能であり、混合速度に敏感な反応の収率を向上できる。また、滞留時間を流路長さで調節できるため、複数の試薬が関わる反応の場合には、個々の試薬の導入タイミングをミリ秒オーダーで制御できる。この特徴を利用するとミリ秒オーダーの寿命を持つ極めて不安定な反応中間体を有効に活用した反応プロセスが構築できる。このような特徴を有するマイクロリアクタを活用する研究活動は、アカデミアの研究者が中心となって開始されたが、現在では既に多くの民間企業がその応用技術の開発に取り組んでいると言

* 2013.8.7 受付

** 徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部 〒770-8506 徳島市南常三島町 2-1
TEL: (088)656-4440 FAX: (088)656-4440 E-mail: sotowa@chem.tokushima-u.ac.jp

われている。

Fig. 1 Variation of flow pattern of air-water flow in microchannel. (Reprinted from [7] with permission from Elsevier)

混相流に関わる操作はマイクロリアクタの重要な応用分野の1つである。既に多くの気液、液液反応への適用事例が報告されている[3]。このような多相が関与する操作では、相間の物質移動速

度が律速となる場合がある。従来は攪拌槽のインターナルや塔内充填物を工夫することで相間物質移動速度の強化が図られてきた。一方で、マイクロ流路中に互いに混ざり合わない二種の流体を導入すると、スラグ流などの特徴的な流動状態が形成され、それによって物質移動速度が大きくなることが明らかとなっている。このような特徴を有効に活用するため多くの研究者がマイクロ流路における混相流の挙動を明らかにするための研究に取り組んでいる。そして、流動パターン[4]、流動状態[5]、物質移動[6]についての研究成果がそれぞれのレビュー記事にまとめられている。本稿では、マイクロ空間における気液および液液の流動挙動の要点をまとめ、さらに最近の多相流の研究を紹介する。

Fig. 2 Flow pattern map measured for nitrogen-ethanol system. ●: slug, □: annular, △: bubbly. (Reprinted from [10] with permission from Elsevier)

2. マイクロ空間における気液流れ

2.1 流動パターン

よく知られているように気液流は、流動条件によって多様な流動パターンを示す。マイクロ流路においてみられる代表的な気液流の流動パターンを Fig. 1 に示す。流動状態は物質移動速度や熱移動速度に大きく影響するので、流動パターンの制御は極めて重要である。空気と水の流れについて、流動パターンを各相の流速を軸とした平面上にマッピングする試みが多くみられる[7,8]。これらの研究により、一般に気液双方の流速が小さい場合には、スラグ流が生じることが明らかになっている。スラグ流はテイラー流あるいはセグメン

ト流とも呼ばれることがある。気相の流速が小さく、液相が高速に流れている場合には、バブル流れが現れる。気相流速が大きくなると Fig. 1(c)～(e)に示す流れが生じる。

流動パターンは流速のほか、流体物性や流路形状に強く依存する。これらを考慮に入れるために以下で定義されるレイノルズ数(Re)、ウェーバー数(We)、キャピラリー数(Ca)などを活用して流動パターンを整理することが提案されている[9-12]。

$$Re = uD\rho/\mu \quad (1)$$

$$We = u^2 D\rho/\sigma \quad (2)$$

$$Ca = \mu u/\sigma \quad (3)$$

ここで、 u , D , ρ , μ , σ はそれぞれ線速度、代表径、密度、粘度、界面張力である。一例として、Wealchli and Rudolf von Rohr によって提案された流動パターンマップを Fig. 2 に示す[10]。彼らは $Re_G^{0.2}We_G^{0.4}$ と $Re_L^{0.2}We_L^{0.4}$ を軸とした平面上に流動状態を統一的にマッピング可能であると述べている。Fig. 2 は液相にエタノールを用いた場合に見られる流動パターンをその平面上に整理したものであり、流動パターンが遷移する境界が実線で示されている。彼らは同じ図を用いることで、水やグリセリン水溶液(20%)を液相として利用した場合や、代表径が異なる場合においても、流動パターンを予測できると述べている。

現状では、流動パターンをどのような平面上で整理するかは、研究者によって多様な手法が提案されており、統一的な結論に至っていないようである。これは、流動状態が多くの因子の影響を受けるためである。最近では、流動パターンが操作圧力に影響を受けることが指摘されているほか[13]、屈曲した流路においては、スラグ流が形成される領域が狭くなるといった報告[14]がある。これらの因子をすべて考慮に入れて流動パターンを予測できる一般的な手法の確立は困難であると考えられる。現状では各因子が流動パターンに与える影響のデータを蓄積してその傾向を整理しておき、最終的に実験で所望の流動パターンが生じる操作範囲を確認するのが現実的と考えられる。

2.2 気液スラグ流の解析

気液流れにはいくつかの流動パターンが存在するが、マイクロリアクタの応用ではスラグ流を活用することが多い。これはスラグ流が発生すると液スラグ内に生じる循環流によって液相側の

物質移動係数が増大するためである。この物質移動係数が増大する現象は、スラグ内の流動状態に強く影響される。また、スラグの長さは接触面積を決定するため、物質移動速度を大きく左右する。

Garstecki らは、マイクロ流路内においてスラグ流が発生する様子を詳細に解析し、スラグの発生には 2 通りのメカニズムが存在すると述べている[15]。第一は、shearing あるいは dripping と呼ばれるメカニズムであり、連続相の粘性力が界面張力よりも強くなることで、分散相がノズルから引き離されて滴や気泡を生じる。第二のメカニズムは squeezing と呼ばれ、流路内に侵入した分散相の前後の圧力差が大きくなることで分散相が合流部から引き離される現象を指す。Shearing は連続相の流速がきわめて大きい場合のみ見られる現象であり、通常のスラグ発生においては、squeezing が支配的である。Fu らは、水-窒素系での実験を行い、キャピラリー数が 0.0058 以下では squeezing が、0.1 以上では shearing が支配的となると指摘している[16]。

Garstecki らはさらに、スラグの長さと同相の流量比が次の式で相関できると述べている[16,17]。

$$\frac{L}{w} = 1 + \alpha \frac{Q_d}{Q_c} \quad (4)$$

L と w は、スラグ長さと流路径であり、 Q_d と Q_c はそれぞれ分散相と連続相の流量である。 α は実験定数である。一方で、van Steijn らは次のような相関式を提案している[18]。

$$\frac{L}{w} = \alpha_1 + \alpha_2 \frac{Q_d}{Q_c} \quad (5)$$

これらの式の有効性は、いくつかの研究で確認されている[18,19]。Fig. 3 は空気-水系における流量比と気泡長さを式(5)で相関した例である[19]。流れが不安定となった Channel #1 以外のデータについて、気泡長さが式(5)によって説明できることが分かる。

スラグ内の流動は μ -PIV (micro particle image velocimetry)および流れの数値シミュレーションによる解析が進められている。細管内での気液流れの様相は過去にも多くの検討が行われており、レビュー記事も発表されている[20]。しかし、これらの過去の検討では、垂直に設置された直線的な流路を対象としている想定している場合が多い。一方で、マイクロリアクタで用いられる管路は、水平に設置されていることが多く、さらに混

合促進のために屈曲部を含んでいる場合が多い。垂直な管路に比べ、水平なマイクロ流路内では、気泡に対する重力（浮力）の影響がより小さくなるため、流れの挙動も解析のアプローチも異なってくる。例えば、エトベス数（浮力と表面張力の比）などの重力に関連する無次元数はマイクロリアクタの分野ではあまり用いられない。

Fig. 3 Relationship between bubble size and the flow rate ratio. Air inlet diameter=136 μ m(#1), 194 μ m(#2), 252 μ m (#3), 194 μ m (#4). Channel diameter=486 μ m. Eq. 2 in the figure corresponds to Eq. 5 in the text. (Reprinted from [19] with permission from Elsevier)

Fig. 4 Recirculating flow in a liquid slug observed by means of μ -PIV. (Reprinted from [10] with permission from Elsevier)

スラグ内の流動の特徴は、前述したように、循環流が形成される点にある。Fig. 4 に気液スラグ流の液スラグ内に見られる循環流を μ -PIV によって可視化した結果の一例を示す。この循環流によって液相内での物質の輸送が促進される。このため、液相側の物質移動係数が増大し、ガス吸収などをより速く進行させることができる。この循環流は直線的な流路では安定しているが、屈曲した流路内部ではその対称性が崩れ、物質移動をさらに促進させることができる。

気液流においてスラグ流が生じたとき、気相のスラグと壁との間には液の薄い膜が形成されることが指摘されている。この薄膜の存在は気液の接触面積を増大させるため、物質移動速度を増大させる一因となっている。断面が円の場合、気液スラグ流で形成される液膜の厚さの推定には、以下の式が良く用いられる[21]。

$$\delta/D = 0.67Ca^{2/3} \quad (6)$$

ここで、 δ は液膜厚さ、 D は流路径である。

断面が矩形の場合には、角の部分の液膜が厚くなる。気相のスラグが存在する部分での断面に注目すると、液が存在する部分の面積のうち、70% が角の部分であるとの報告もある[22]。

2.3 気液スラグ流における物質移動

マイクロ空間のスラグ流における物質移動速度は多くの研究者によって報告されている。例えば、Yue らは CO_2 の吸収実験を行い、マイクロ流路では、比界面積が $9000m^2/m^3$ 、物質移動容量係数が $21s^{-1}$ に達したとの報告している[23]。現在使われている吸収装置には様々な形式があるが、比界面積は最大で $2500m^2/m^3$ 程度、物質移動容量係数は最大で $1s^{-1}$ 程度であるようである[24]。このことから、マイクロ流路が気液接触装置として魅力的であることが分かる。

物質移動係数の相間式もいくつか提案されている。例えば Yue らはスラグ流における物質移動について次の相間式を提案している[23]。

$$Sh_L \cdot a \cdot D = 0.084 Re_G^{0.213} Re_L^{0.937} Sc_L^{0.5} \quad (7)$$

また、Aoki らは、スラグ内の液の循環流が物質移動に影響を与えている点に着目し液の循環時間に着目した相関法を提案している[25]。

2.4 気液スラグ流の活用

マイクロ空間の気液流の特性は前述した通りであるが、界面を通した物質移動の促進以外にも活用される場面がある。マイクロ流路に単一相の

流体を流すと、流路が狭いためにレイノルズ数が小さく、層流となりやすい。このとき、流路中心付近の流速が壁付近よりも速くなるため、滞留時間には広い分布が生じるという問題がある。このような場合に不活性ガスを導入して気液スラグ流を形成させると、液スラグが気泡によって押し出されるように流れようになるため、液相の滞留時間の分布を狭くすることができる。

また、マイクロ流路中での相溶系の流体を混合するためにも気液スラグ流が有効である。前述したとおり、一般にマイクロ流路内の単一相の流れは層流となりやすい。これは流体混合を目的とする場合には不利な条件である。マイクロリアクタでは、高速混合が可能であるといわれているが、そのためには合流部や拡大部に高速に流体が流れているなど、いくつかの条件が揃う必要がある。一般の直線的な流路では流れは層流となるので、乱流による拡散は進行せず、分子拡散によってのみ混合が進行することになる。分子拡散による混合は、100 ミクロンオーダーの流路では、百秒オーダーの時間を要する。これは決して速いとは言えない。従来、マイクロ流路中で継続して混合を進めるためには、流路に多数の屈曲部を設けたり、二次流れを生じさせるための微細加工を施す[26]などの手法が提案されてきた。Günther ら[27]は、マイクロ空間で 2 つのメタノールのストリームを混合する実験を行い、ガスを供給してスラグ流を形成させる効果を検証している。その結果、ガスを導入してスラグ流れを形成させると、格段に混合速度が向上したと述べている。これはスラグ内の内部循環によって、対流による拡散が進行したためである。

3. 液液流れ

3.1 流動パターン

マイクロ流路の内部に非相溶系の 2 液を導入する操作も広く行われている。液液流れにおいても、マイクロ流路内部で多相流が形成されることは気液の場合と同じである。しかし、気液流れでは分散相の粘度および密度が、連続相より大幅に小さいのに対して、液液流れではほぼ同等である。この分散相の物性の違いによって、気液と液液では、異なった流動を示す。例えば、報告されている流動パターンマップの一例を Fig. 5 に示すが、気液流れでは見られなかったような流動状態の発

生が観察されている[28]。

液液系に対するマイクロリアクタの応用においては、気液系と同様にスラグ流 (Fig. 5 での Isolated drops の一部に相当) の状態が活用される場合が多い。これは気液流れと同様に、各スラグ内において循環流が生じ、物質移動速度が向上するためである。

Fig. 5 A flow pattern map for water-tetradecane system. Channel size: 200 μm $\times$ 200 μm . (Reprinted from [28] with permission from American Physical Society)

Fig. 6 Flow pattern of liquid-liquid slug flow observed by combining LIF and acetic acid extraction. (Reprinted from [31] with permission from Elsevier)

しかし、液液流のスラグ内流動は気液の場合に比べて複雑となる。気液の場合、循環流の長手方向の断面の流線を描くと、Fig. 4 に示すように、

流路中心軸を対象軸とした、渦のペアが観察される。これは流路中心軸と同じ回転対称軸を有する1つの循環流が形成されていることを示している。一方で液液の場合には、スラグの先頭と後部において全体の循環に参加しないデッドゾーンが存在するなど、複数の循環中心の存在が、シミュレーションによって指摘されている[29,30]。スラグ内の循環が複雑となることは実験によっても確認されている[31,32]。Ghiani らは、LIF (Laser-induced Fluorescence) を使って酢酸抽出の進行を可視化する実験を行っている[31]。この実験では、分散相に酢酸によって失活する蛍光染料を混ぜておき、酢酸が連続相から分散相に抽出されるとともに、蛍光が消滅する様子を蛍光顕微鏡で観察している。測定例を Fig. 6 に示す。スラグの中央において蛍光が消滅している部分が見られるが、連続相と接しているスラグの先頭や、後部において蛍光が消滅していない。これは、それらの部分の循環流が他の部分から独立していることを示している。

3.2 液液スラグ流における物質移動

液液系における物質移動容量係数についても研究が進められている。Ghiani らは、ギ酸ブチル-水系での実験を行って、液液系での物質移動容量係数を評価している。流路径を 0.5-1mm の範囲で変化させて実験を行ったところ、実験の範囲では最大の比界面積と物質移動容量係数は流路径が 0.5mm の場合に記録され、それぞれ $3200 \text{ m}^2/\text{m}^3$ と 1.67 s^{-1} であったと報告している[33]。これらの値はマイクロ流路以外では、impinging-jets reactor で $3400 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 、 0.3 s^{-1} 程度を得ることができるものの、それ以外の接触装置での最大値は、それぞれ $1000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 、 0.1 s^{-1} 程度であり[33]、液液間の物質移動に関してもマイクロ流路の優位性が確認できる。

4. マイクロ空間における気液液流れの研究

マイクロ空間で3相を扱うケースも存在する。その多くは固体触媒を利用した気液固系である[34]。近年では気液液系を取り上げた研究報告が見られるようになった。Aoki ら[35]は、空気-水-ドデカンの気液液系を取り上げて検討を行い、10%程度のガスを導入することで安定なスラグ流が形成できると述べている。また、液液流にガス相を混入させることで液液間の物質移動速度

が増大することが確認されている。

Tan らはマイクロ空間での気液液流れを利用した過酸化水素の合成技術を報告している[36]。工業的な過酸化水素の合成法としてはアントラキノン法が知られている。これはアントラキノンを経由して水素化し、それに酸素を接触させることで過酸化水素をえる手法である。通常の合成プロセスでは、酸化は気泡塔を使って行われ、その後生成した過酸化水素が抽出される。Tan らは、水素化されたアントラキノンを経由して有機相とし、これに酸素(または空気)と水をマイクロ空間内で接触させている。気液液の接触を行うことで、酸素との接触によって生じた過酸化水素は水に直ちに抽出される。滞留時間 6.5 秒で、反応率が100%に達している。この手法では、気泡の存在によって、液液間の物質移動が向上するので、抽出速度そのものも向上する。

5. 結 言

マイクロ流路内でガス吸収や抽出を行うと、従来装置に比べて高速に進行することが知られている。このような現象を理解して真に効率の高い化学プロセスを構築するには、マイクロ空間における混相流の挙動を理解することが重要である。しかし、マイクロ流路の場合には、流量比だけでなく流路のサイズ、断面形状、屈曲の度合いといった様々な因子が流動状態や物質移動の特性を変化させる。これらの影響を十分に把握することがマイクロリアクタを一層活用するために必要である。

特に液液のスラグ流が生じたときの、スラグ内の循環挙動は複雑となることが示唆されており、その現象の解明や物質移動に及ぼす影響を整理する必要があると考えられる。

気液液系の流動を紹介したが、マイクロ空間において多数の相が存在すると、気液、液液界面の物質移動がいずれも促進された状態を保つことができる。本稿で触れた過酸化水素合成のほか、多様な場面でマイクロリアクタの利点を発揮できると考えられる。

一方で、マイクロ空間における混相流の工業的な活用技術を開発していくことも重要である。1本のマイクロ流路の処理量は、工業生産には十分ではない。マイクロリアクタの分野では、所望の生産量を達成するために、多数の流路を並列化する手法が採用される。これはスケールアップが装置サイズを大きくする処理量増大法であるのに

対して、この並列化手法はナンバリングアップと呼ばれる。工業化の際に並列化する流路の数が100を超えることは珍しくないが、そのような場合においても非相溶な流体を均一に流路に導入する技術は重要である。

また、本稿では触れなかったが、マイクロリアクタ技術を利用したエマルジョン調製技術も注目されている。条件を調整することで液滴径がそろったエマルジョンを合成できることが知られている。

Nomenclature

a	: specific interfacial area	[m ² /m ³]
Ca	: capillary number	[-]
D	: channel diameter	[m]
L	: slug length	[m]
Q	: volumetric flow rate	[m ³ /s]
u	: superficial velocity	[m/s]
Re	: Reynolds number	[-]
Sc	: Schmidt number	[-]
Sh	: Sherwood number	[-]
We	: Weber number	[-]

Greek letters

α	: coefficients	
δ	: liquid film thickness	[m]
μ	: viscosity	[Pa · s]
σ	: interfacial energy	[N/m]
ρ	: density	[kg/m ³]

Subscripts

G	: gas phase
L	: liquid phase

参考文献

- [1] Yoshida, J. ed., *Microreactors, Epoch-Making Technology for Synthesis*, CMC publishing (2003).
- [2] Kusakabe, K. and Sotowa, K., *Introduction to Microreactors*, Yoneda publishing (2008).
- [3] Wirth, T., ed, *Microreactors in Organic Synthesis and Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim (2008).
- [4] Rebrov, E. V., Two Phase Flow Regime in Microchannels, *Theor. Found. Chem. Eng.*, Vol. 44, 355-367 (2010).
- [5] Sobieszuk, P., Aubin, J. and Pohorecki, R., Hydrodynamics and Mass Transfer in Gas-Liquid Flows in Microchannel, *Chem. Eng. Technol.*, Vol. 35, 1346-1358 (2012).
- [6] Kashid, M. N., Renken, A. and Kiwi-Minsker, L., Gas-Liquid and Liquid-Liquid Mass Transfer in Microstructured Reactors, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 66, 3876-3897 (2011).
- [7] Triplett, K. A., Ghiaasiaan, S. M., Adbel-Khalik S. I. and Sadowski, D. L., Gas-Liquid Two-Phase Flow in Microchannels. Part I: Two-Phase Flow Patterns, *Int. J. Multiphase Flow*, Vol. 25, 377-394 (1999).
- [8] Serizawa, A., Feng, Z. and Kawahara, Z., Two-Phase Flow in Microchannels, *Exp. Therm. Fluid Sci.*, Vol. 26, 703-714 (2002).
- [9] Akbar, M. K., Plummer, D. A. and Ghiaasiaan, S. M., On Gas-Liquid Two-Phase Flow Regimes in Microchannels, *Int. J. Multiphase Flow*, Vol. 29, 855-865 (2003).
- [10] Wealchli, S. and Rudolf von Rohr, P., Two-Phase Flow Characteristics in Gas-Liquid Microreactors, *Int. J. Multiphase Flow*, Vol. 32, 791-806 (2006).
- [11] Zhang, T., Cao, B., Fan, Y., Gonthier, Y., Luo, L. and Wang, S., Gas-Liquid Flow in Circular Microchannel. Part I: Influence of Liquid Physical Properties and Channel Diameter on Flow Patterns, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 66, 5791-5803 (2011).
- [12] Wang, X., Yong, Y., Fan, P., Yu, G., Yang, C. and Mao, Z. S., Flow Regime Transition for Concurrent Gas-Liquid Flow in Micro-Channels, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 69, 578-586 (2012).
- [13] Zhao, Y., Chen, G., Ye, C. and Yuan, Q., Gas-Liquid Two-Phase Flow in Microchannel at Elevated Pressure, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 87, 122-132 (2013).
- [14] Roudet, M., Loubier, K., Gourdon, C. and Cabassud, M., Hydrodynamic and Mass Transfer in Inertial Gas-Liquid Flow Regimes through Straight and Meandering Millimetric Square Channels, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 66, 2974-2990 (2011).
- [15] Garstecki, P., Fuerstman, M. J., Stone, H. A. and Whitesides, G. M., Formation of Droplets and Bubbles in a Microfluidic T-Junction – Scaling and Mechanism of Breakup, *Lab Chip*, Vol. 6, 437-446 (2006).
- [16] Fu, T., Ma Y., Funfschilling D., Zhu C. and Li, H. Z., Squeezing-to-Dripping Transition for Bubble Formation in a Microfluidic T-Junction, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 65, 3739-3748 (2010).
- [17] de Menech, M., Garstecki, P., Jousse, F. and Stone, H. A., Transition from Squeezing to Dripping in a Microfluidic T-Shaped Junction, *J. Fluid Mech.*, Vol. 595, 141-161 (2008).
- [18] van Steijn, V., Kreutzer, M. T. and Kleijn, C. R., μ -PIV Study of the Formation of Segmented Flow in Microfluidic T-Junctions, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 62, 7505-7514 (2007).
- [19] Yamamoto, K. and Ogata, S., Effects of T-Junction Size on Bubble Generation and Flow Instability for Two-Phase Flows in Circular Microchannels, *Int. J. Multiphase Flow*, Vol. 49,

- 24-30 (2013).
- [20] Roy, S., Bauer, T., Al-Dahhan, M., Lehner, P. and Turek, T., Monolith as Multiphase Reactors: A Review, *AIChE J.*, Vol. 50, 2918-2938 (2004).
- [21] Bretherton, F. P., The Motion of Long Bubbles in Tubes, *J. Fluid Mech.*, Vol. 10, 166-188 (1961).
- [22] Fries, D. M., Trachsel, F. and Rudolf von Rohr, P., Segmented Gas-Liquid Flow Characterization in Rectangular Microchannels, *Int. J. Multiphase Flow*, Vol. 34, 1108-1118 (2008).
- [23] Yue, J., Chen, G., Yuan, Q., Luo, L. and Gonthier, Y., Hydrodynamics and Mass Transfer Characteristics in Gas-Liquid Flow Through a Rectangular Microchannel, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 62, 2096-2108 (2007).
- [24] The Society of Chemical Engineers, Japan ed., Handbook of Chemical Engineering, Sixth Edition, 622, Maruzen (1999).
- [25] Aoki, N., Tanigawa, S. and Mae, K., Design and Operation of Gas-Liquid Slug Flow in Miniaturized Channels for Rapid Mass Transfer, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 66, 6536-6543 (2011).
- [26] Stroock, A. D., Dertinger, S. K. W., Ajdari, A., Mezie, I., Stone, H. A. and Whitesides, G. M., Chaotic Mixer for Microchannels, *Science*, Vol. 295, 647-651 (2002).
- [27] Günther, A., Jhunjhunwala, M., Thalman, M., Schmidt, M. A. and Jensen, K. F., Micromixing of Miscible Fluids in Segmented Gas-Liquid Flow, *Langmuir*, Vol. 21, 1547-1555 (2005).
- [28] Dreyfus, R., Tabeling, P. and Willaime, H., Ordered and Disordered Patterns in Two-Phase Flows in Microchannels, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 90, 144505 (2003).
- [29] Sarrazin, F., Bonometti, T., Prat, L., Gourdon, C., and Magnaudet, J., Hydrodynamic Structure of Droplets Engineered in Rectangular Micro-Channels, *Microfluid. Nanofluid.*, Vol. 5, 131-137 (2008).
- [30] Di Miceli Raimondi, N., Prat, L., Gourdon, C. and Cognet, P., Direct Numerical Simulation of Mass Transfer in Square Microchannels for Liquid-Liquid Slug Flow, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 63, 5522-5530 (2008).
- [31] Ghaini, A., Mescher, A. and Agar, D. W., Hydrodynamic Studies of Liquid-Liquid Slug Flows in Circular Microchannels, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 66, 1168-1178 (2011).
- [32] Dore, V. D., Tsaoulidis, D. and Angeli, P., Mixing Patterns in Water Plugs During Water/Ionic Liquid Segmented Flow in Microchannel, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 80, 334-341 (2012).
- [33] Ghaini, A., Kashid, M. N. and Agar, D. W., Effective Interfacial Area for Mass Transfer in the Liquid-Liquid Slug Flow Capillary Microreactors, *Chem. Eng. Processing* Vol. 49, 358-366 (2010).
- [34] Hessel, V., Angeli, P., Gavrilidis, A. and Löwe, H., Gas-Liquid and Gas-Liquid-Solid Microstructured Reactors: Contacting Principle and Applications, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 44, 9750-9769 (2005).
- [35] Aoki, N., Ando, R. and Mae, K., Gas-Liquid-Liquid Slug Flow for Improving Liquid-Liquid Extraction in Miniaturized Channels, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 50, 4672-4677 (2011).
- [36] Tan, J., Dong, C., Lu, Y. C., Xu, J. H. and Luo, G. S., Coupling Process of Oxidation and Extraction in a Gas-Liquid-Liquid Microdispersion System for H_2O_2 Synthesis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 51, 1834-1845 (2012).