

特集 「乾燥」 製品性能を支配するキープロセスの進歩

「乾燥」は医薬品、食品、日用製品、ポリマー製品などの製造における最終工程として、製品の品質を支配する重要なプロセスである。また、熱と水(溶剤)が同時に移動する複雑なプロセスであり、低コスト化のために省エネルギー、乾燥時間の短縮も要求されることから、製品毎に装置、プロセスを最適化する必要があるため化学工学的なアプローチが必須である。

第46回化学工学秋季大会(2014年)において、産学官交流ポスターセッション「実用乾燥技術」が開催され、大学および企業の乾燥プロセス研究者が一堂に会し活発な議論が交わされた。あらためて化学工学会に対して、特に企業側から「乾燥」に関する技術情報を求める根強いニーズがあることが浮彫りとなった。一方、本誌においては2002年7号で技術シリーズとして「乾燥」が取り上げられて以来、特集は組まれていない。そこで今月号ではポスター発表された内容から、最近の乾燥技術の研究開発動向について紹介する。

(編集担当：松本泰正)†

Regular Regime Theory : その発見と展開 [とある乾燥速度からの拡散係数決定方法]

山本 修一

1. はじめに

教科書・便覧に書かれているように多くの非多孔質(コロイダル)材料を熱風乾燥すると、定率乾燥後に減率乾燥に移り、乾燥速度が低下する。Sherwoodが提案して以来、多くの減率乾燥速度が単純な拡散方程式で解析されてきたが、実際の乾燥速度は含水率とともに低下し、一定拡散係数では精密に表せず、これらの解析は限定した条件での乾燥時間の推定などにしか利用できない¹⁾。

乾燥速度を正確に知るためには、拡散係数の濃度依存性を決定しなければならないが、希薄溶液の拡散係数の測定と高分子ポリマー中の少量の溶媒(10%以下)の拡散係数の測定については多くの方法が開発されているのに対して^{2,3)}、広い水分濃度範囲の測定方法および測定結果の論文は1980年当時極めて少なかった。



Regular Regime Theory : Its Discovery and Development (A Method for Determining Diffusion Coefficient from Drying Rates)
Shuichi YAMAMOTO (正会員)
1981年 京都大学博士課程修了
現在 山口大学大学院医学系研究科応用分子生命科学系 工学部応用化学 教授、生命医工学センター長(YUBEC)
連絡先：〒755-8611 宇部市常盤台2-16-1
E-mail shuichi@yamaguchi-u.ac.jp

2015年6月22日受理

オランダのThijssen(アイントハーヘン工科大学)のグループは、拡散係数に強い濃度依存性がある場合、等温乾燥速度は初期条件に依存せず平均含水率のみの関数となることを数値計算実験から見出し、このような曲線をRegular regime(RR)曲線と名づけ拡散係数の濃度依存性を決定する方法を開発した⁴⁾。ただし、興味深いのは、そのきっかけが、乾燥速度そのものを解析しようということではなかったことである。本稿では、その発見と展開について、筆者が直接関係者から聞いた内容を含めて紹介する。

2. 選択拡散理論による揮発性成分の封じ込め

1970年代に、果汁やコーヒーなどの液状食品を噴霧乾燥したときに、食品の重要な品質である“香り”が残っていることをいくつかの研究グループが見出していた。これら揮発成分が残留・保持することは平衡では考えられず、この現象についてはいくつかの仮説が提唱された。その一つがThijssenらによる選択拡散理論である⁵⁾。その概略を、図1を用いて説明する。

定率乾燥が進行すると、水分濃度が減少し液滴内部から表面への水分拡散が遅くなり、表面濃度が減少し、最後には、表面濃度がほぼ0になり定率乾燥期間は終了する。こ

† Matsumoto, H. 25, 26年度化工誌編集委員(9号特集主査)花王(株)

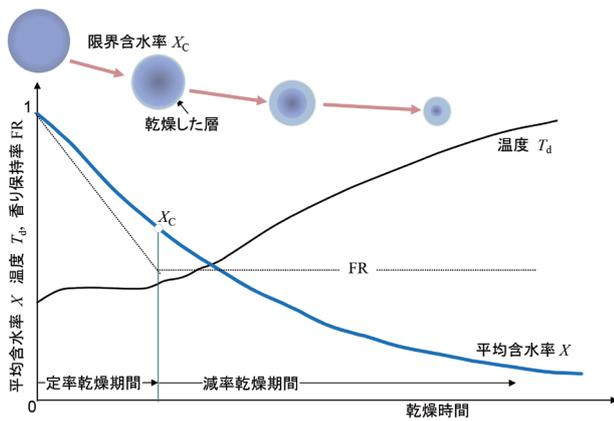


図1 噴霧乾燥における一滴の乾燥挙動の模式図

平均含水率 X 、材料温度 T_d については定性的な記述である。液滴中に含まれる揮発性成分は X_c になるまでは直線的に減少していき、 X_c 以降は封じ込められるので一定値となる。

の時点では、表面に濃厚な(あるいはほとんど水分を含まない)層(スキン)が形成されているとみなすことができる。この層における水分拡散係数は非常に小さくなり乾燥は遅くなるが、水分子より大きい分子については、ほぼ不透過とみなすことができる。したがって、この時点以降は香り“揮発成分”は封じ込められる。当時は使用されなかったが、カプセル化と言ってもよいであろう(図1)。

3. Regular Regime 曲線の発見

選択拡散理論に基づいて香り成分の保持・散逸を解析しようとするに拡散係数の濃度依存性を知る必要がある。Thijssenのグループで拡散係数の研究を担当していた博士課程学生のSchoeberは濃度依存性を持つ拡散係数による乾燥速度(脱着速度)を数値計算により解析していたが、あるとき不思議な現象に気がついた。以下に、その概要を筆者らの計算結果を使用して説明する。

図2は典型的な脱着曲線(異なる初期濃度)の数値計算結果である。拡散係数の強い濃度依存性のために曲線は重ならず、初期濃度が低くなるにつれて脱着速度が著しく遅くなることがわかる。また横軸に無次元時間の平方根をとると初期には直線的に増加する部分がある。この部分はPenetration period (PP)と呼ばれ、高分子ポリマーの分野では脱着初速度から積分平均拡散係数を求める方法が用いられていた^{2,3)}。PPが終了すると短い遷移域(Transition period)を経て、Regular regime(RR)へ入る(PPとRRはSchoeberが命名)。

RR領域での脱着速度を平均含水率に対してプロットすると図3のようにすべての脱着曲線からの脱着速度が重なるRR master curveが得られる。このようなRR master curveは拡散係数が含水率の減少とともに単調に低下する関数であれば常に成立することを見出した。

Schoeberは、さまざまな相関を試みた結果、拡散係数の

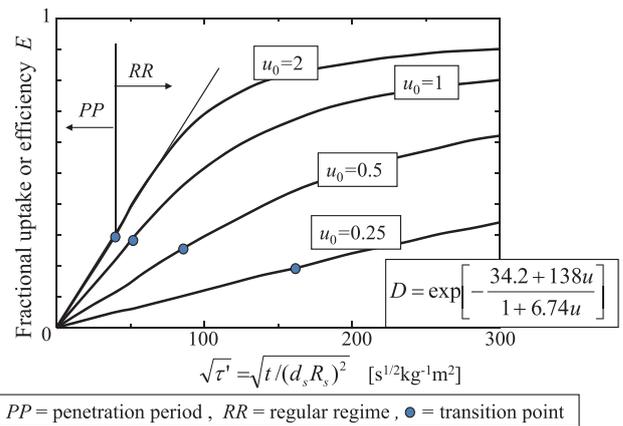


図2 平板一次元拡散方程式の数値解

初期濃度 u_0 一定、表面濃度0一定、等温条件で、図中に示している拡散係数の濃度依存性を使用し、一次元非定常拡散方程式を差分数値計算した結果である。収縮系座標を使用しているため、横軸の規格化した時間が見えない変数となっている。 u :含水率(kg-water/kg-dry solid)、 d_s 固体純密度、 R_s 絶縁厚さ。 $E = 1 - \bar{u}/u_0$ は平衡到達率(\bar{u} :平均含水率)

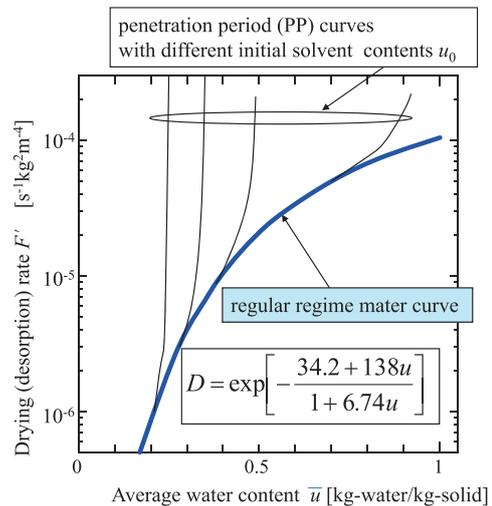


図3 Regular regime(RR)曲線

図2の脱着曲線から表1に記載している手順で脱着速度 $F' = dE/d\tau'$ を求め平均含水率 \bar{u} に対してプロットしたものである。

関数形が不明でも、濃度依存性を持つ拡散係数をRR master curveから求めることができる方法を開発した(表1)。

この方法は表1でわかるように数値微分を複数回含む複雑な方法であり、誤差も大きく経験が必要であった。

私たちは、改良を重ね単純かつ精度の良いRRからの拡散係数算出方法に到達した(図4)⁷⁾。

次に、実際に種々の糖溶液のRR乾燥速度を測定した。等温乾燥速度を精度良く求めるのは乾燥装置内の風速や試料の調製方法などを試行錯誤する必要があったが、非常に再現性の高い実験方法を確立することができ、多くの分子量の糖質について測定し、相関式も作成した⁸⁾。これらによりほとんどの液状食品に対する拡散係数のデータがそろったと言ってよい。実際にRR乾燥データから拡散係数を実測した例は多くない⁹⁾。

表1 RR曲線からの拡散係数の濃度依存性決定方法

- (1) 脱着曲線 ($\bar{u} - t$) から脱着速度 F' を平均含水率 \bar{u} の関数として求める。
- (2) $F' - \bar{u}$ 曲線を重ね合わせ RR 曲線を作成する。
- (3) $F' - \bar{u}$ 曲線から $d \ln F' / d \ln (1 - E) = d \ln F' / d \ln \bar{u}$ を \bar{u} の関数として求める。
- (4) シャーウッド数 Sh を Schoeber's thesis⁴⁾にある Sh vs. $d \ln F' / d \ln (1 - E)$ の相関図から求める。
あるいは、(S1)式のべき乗則拡散係数に対する相関式⁶⁾を使用して求める。

$$Sh = 4.935 + 2.456 \frac{d \ln F' / d \ln (1 - E) - 1}{d \ln F' / d \ln (1 - E) + 1} \quad (S1)$$

- (5) $\int_0^{\bar{u}} D \rho_s^2 d \bar{u} = 2F' / Sh$ を \bar{u} の関数として求める。

- (6) 拡散係数 D を次式で決定する。

$$D = \rho_s^{-2} [d(2F' / Sh) / d\bar{u}] \quad \text{where } \rho_s = 1 / (1/d_s + \bar{u}/d_w) \quad (S2)$$

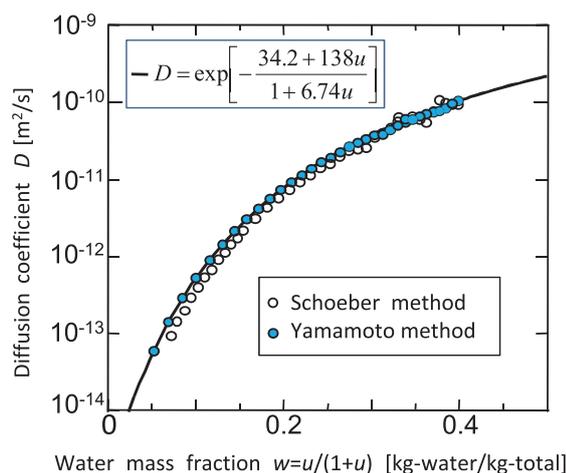


図4 RR曲線から求めた拡散係数の濃度依存性
実線が数値計算に使用した拡散係数。Schoeber method⁴⁾, Yamamoto method⁷⁾により図3のRR曲線から求めた値は、よく一致している。Schoeber methodの誤差が大きいのは複数回の数値微分によるものである。

吉田・岡崎らは多孔性材料への拡張¹⁰⁾を、古田・稲津らは乾燥めんへの適用¹¹⁾をしている。

4. RR 曲線の特徴と問題点(制約因子)

SchoeberがRR曲線からの拡散係数決定方法をきれいにまとめることができた大きな理由は、濃度分布の相似則が厳密に成立する拡散係数の濃度依存性(べき乗則 $D = u^n$)を見つけ出したことである。

また、収縮座標系を導入したことにより、収縮とそれに伴うバルク流れの影響を暗黙に固定座標に含ませることができたことも重要な成果であろう。

実験的な観点では、乾燥速度が著しく低下するので、ある程度の厚さの試料を準備すれば、ほぼ等温条件が成立することや、微量の寒天でゲル化して形状を安定させると同時に内部対流を抑制する実験的工夫も重要なアイデアである。

筆者が1980年代に所属した研究室の教授であった佐野は濃度分布の相似則が成立するのではないかと考え、実験や計算で解析していたが、上記の収縮や非等温の問題があり、残念ながらきれいな形ではまとめることができなかった。

RR曲線を利用した報告はそれほど多くはない。いくつかの理由があるが、この方法にはいくつかの制約因子があることも一因である。あるいは境界条件を満足する必要性があると言い換えたほうがよいかも。そのことについて考察してみる。

1) **等温乾燥** 熱風乾燥が材料とまわりの温度差により熱エネルギーを供給することが原理であることを考えると奇妙に思える。しかしながら昔から高分子ポリマーフィルムからの脱着速度の測定は一定温度に保温したセル内のフィルムの真空乾燥における重量変化を測定している。この場合は微量の溶媒であり脱着速度が著しく遅いので、温度変化や(真空であるので)外部境界膜の影響も無視できると考えたのであろう。糖溶液の乾燥においては1%程度の寒天でゲル化しておき、表面に強く風をあてるとともに1~5 mmの試料を用いて1日近い実験時間で測定が必要となる。

2) **均一収縮と均一表面** モデルは厚さ方向に均一に収縮し、収縮は、蒸発水分の量に対応することを仮定している。多くの糖溶液は均一収縮をするが、高分子量のマルトデキストリンやデンプンは、厚さ以外の方向にも収縮し、表面に亀裂が入り、乾燥実験が困難であった。

3) **均一相** 拡散モデルは均一相を仮定しており、乾燥により表面に結晶や固相が析出することは考えていない。例えばsucroseの溶解度曲線からは、30℃で水分濃度が30%以下の状態は存在しないが、実際には、sucroseはこのような乾燥条件では安定な過飽和溶液を形成するので透明な状態で乾燥が進行する。マルトデキストリンも同様な理想的な乾燥挙動を示す。乳糖は乾燥直後に結晶による固相が析出し表面が真っ白になる。このような乾燥実験のデータからは意味のある拡散係数を求めることはできない。

疑問点あるいは今後の課題を下記にまとめる。

4) **水の状態** 拡散モデルに立脚しているの、水については含水率によらず同じ水であると考えており、自由水や結合水という概念はない。しかしながら脱着等温線を精密に測定して解析すると単分子層吸着量に対応する量の水分はほとんど直角平衡あるいは不可逆平衡の形状を示しており、このような水分は事実上固定化された水として考えてもよいのかもしれない。本モデルでは、このような水は拡散係数が著しく小さいとして表現されている。

5) 液状食品以外の食品乾燥への適用 初期にはいくつか液状食品以外にも適用されているが、奇妙な乾燥速度と(みかけの)拡散係数という報告となっており、方法の適用範囲の確認には至っていない。既に述べたように麺やパスタのような半固体食品には適用可能であろう。ただし1)~3)の条件には十分注意する必要がある。厚さを変えた実験あるいは初濃度を変えた実験でモデルの妥当性を検証したおおくことが望ましい。農産物などでは収縮が著しく、前処理をしない限りはモデルの適用は難しい。

5. おわりに

筆者がThijssenにはじめて会ったのは、1983年京都で開催された国際乾燥会議(IDS)である。そのときに、疑問を含めていろいろと意見交換をさせてもらったことは今でもよく覚えている。引き続き、1985年東京で開催された世界化学工学会議(World Congress of Chemical Engineering)でも討議をさせてもらう予定であったが、来日直前に急逝され(享年60)、かなわなかった。後日談となるが、Thijssenの最後の博士課程の学生であるW. J. Coumans(元アイントホーヘン工科大学教授)とは知己となり、現在まで交流が続いているが、Coumansによると、Thijssenは京都から帰ってきて開口一番「極東で熱心に同じような研究をしている若者がいた。こちらをもっと頑張らなければいけない。」と言ったそうである。Coumansは聞いたことがないと言っているがThijssenは私の方法とほぼ同じアイデアを持っていたのではないかと思っている。

この研究から学んだことは、“一見何の変哲もない曲線(実験データあるいは数値データ)に重要な情報が含まれている”, あるいは“支配偏微分方程式の数値解を求めるだけでなく、単純化された方法・モデルが開発できる”である。後者は多くの化学工学の単位操作のモデルがそうであるが、実際に体験できたことは運がよかったと思っている。

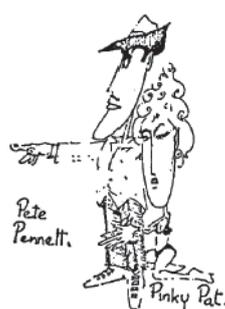
RRの研究論文は、1980~1990年代前半にもっとも活発であったが、その後、あまり利用されなくなり、査読で“out of dateなモデル”とコメントされたこともある。しかしながら、Nestleでは精密な自動等温乾燥速度測定装置も作成しており¹²⁾、Yamamoto modelによりRR乾燥速度から拡散係数を決定し、研究開発に利用している^{13,14)}。

モデルも最後には、一般化され特に文献引用もされなくなるのが宿命なのであろう(たとえば、Langmuir吸着等温線を使用しても原典を引用することはない)。私の開発した別の分野(クロマトグラフィー)におけるYamamoto modelも同様で、企業の研究開発ではふつうに使用されているが特に発表される

こともない場合が多いようである。

噴霧乾燥された食品中の揮発成分の残留挙動の研究から拡散係数の濃度依存性の重要性が認識され、「選択拡散理論」の提唱とともに、脱着速度からの拡散係数濃度依存性決定方法に関する多くの研究につながった。乾燥製品の品質や物性に着目することにより、乾燥過程の解析が必要になることは、他にもあると思う。RR理論のように体系化されるほどのテーマがあることを期待したい。

追記 Schoeberのドクター論文⁴⁾は当時いろいろな意味で評判になった。PP, RR等の命名のセンスもあったが、マンガに近いイラストを多用したことも当時としては珍しかった(下記に転載)。残念ながらSchoeberはドクター取得後、別の分野に行ってしまったので、会う機会がなかった。本稿で記載している情報の多くはCoumansとKerkhof(元アイントホーヘン工科大学教授)から直接聞いたものである。Thijssen追悼シンポジウムが開かれ、そのproceedingも出版されている¹⁵⁾。後年、アイントホーヘン工科大学に何度か訪問する機会があり、1996年に数週間滞在したときには、Thijssenの胸像の前で記念撮影した。



Pete Panett & Pinky Pat
(PP領域はparent curve)



Reggie & Regga
(RR領域はgrand parent curve)

引用文献

- 1) van Brakel, J.: *Advances in drying*, vol.1, pp.217-267, Hemisphere, New York(1980)
- 2) Crank, J.: *The mathematics of diffusion*, 2nd ed., Oxford U.P.(1975)
- 3) Crank, J. and G. S. Park: *Diffusion in Polymers*, pp.1-39, Academic Press(1968)
- 4) Schoeber, W. J. A. H.: *Regular regimes in sorption processes*, Ph.D. Thesis, Tech. Univ. Eindhoven, The Netherlands(1976)
- 5) Kerkhof, P. J. A. M and W. J. A. H. Schoeber: *Advances in Preconcentration and Dehydration of Foods*, ed. by Spicer, A., Applied Science, pp.349-397(1974)
- 6) Coumans, W. J.: *Power law diffusion in drying processes*, Ph.D. Thesis, Technical Univ. Eindhoven, The Netherlands(1987)
- 7) Yamamoto, S.: *Drying Technology*, **19**, 1479-1490(2001)
- 8) Mujumdar, A. S. eds.: *Dehydration of Products of Biological Origin*, pp.165-201(2004)
- 9) Tong, C. H. and D. B. Lund: *Biotechnol. Prog.*, **6**, 67-75(1990)
- 10) Yoshida, M., Imakoma, H., and M. Okazaki: *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **30**, 87-96,(1991)
- 11) Inazu, T. and K. Iwasaki: *J. Food Sci.*, **65**, 440-444(2000)
- 12) Rädlerer, M., A. Besson and K. Sommer: *Chem. Eng. J.*, **86**, 185-191(2002)
- 13) Gianfrancesco, A., X. Mesnier, L. Fornly and S. Palzer: *Proceedings of the 17th International Drying Symposium*, Magdeburg, Germany, pp.1498-1503(2010)
- 14) Gianfrancesco, A., G. Vuataz, X. Mesnier and V. Meunier: *Food Chem.*, **132**, 1664-1670(2012)
- 15) Bruin, S.: *Preconcentration and drying of food materials*, Elsevier, Amsterdam(1988)