

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：34416

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05846

研究課題名(和文) マイクロチャンネルにおける化学発光を用いた局所物質伝達率の定量評価

研究課題名(英文) Quantitative estimation of the local mass transfer coefficient in microchannel by using chemiluminescence

研究代表者

松本 亮介 (Matsumoto, Ryosuke)

関西大学・システム理工学部・教授

研究者番号：50268314

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：マイクロチャンネル壁面での触媒反応による化学発光強度から、化学種の局所の質量流束を評価し、物質伝達率を定量測定することを目指す。マイクロチャンネル壁面での化学発光のための触媒の選定と保持方法の確立、およびマイクロチャンネルでの物質伝達率の評価を実施した。その結果、固定化触媒を利用することでマイクロチャンネル壁面での化学発光を観察することができ、物質伝達率の評価を達成することができた。

研究成果の概要(英文)：In this study, the mass transfer characteristics in the microchannel was evaluated by using chemiluminescence (CL). When the catalyst was supported at the microchannel wall, the CL reaction will be occurred at the microchannel wall. Thus, the mass flux of the chemical reactance from the mainstream can be visualized by the CL intensity. In the present study, the chemiluminescence on the immobilized catalyst was installed in the microchannel, the mass transfer coefficient was measured for CL intensity.

研究分野：熱工学

キーワード：化学発光 マイクロチャンネル ルミノール反応 物質伝達率

1. 研究開始当初の背景

マイクロリアクターは、図1に示すように、樹脂などのチップ上に幅が数10～数100μmのマイクロチャンネルにより形成された混合器・反応器などを備え、化学分析や化学反応生産に利用される装置である。流路がマイクロスケールであることより、流れは層流状態であり、また流体の単位体積あたりの表面積が大きくなるため、反応のための滞留時間や流体の温度を精密に制御することが可能となる。マイクロリアクターを用いて化学反応を正確に精密に制御することができれば、目的生成物の収率を上げることができ、副生成物の少ない環境調和プロセスを構成することが可能となる。

触媒をマイクロチャンネル壁面に担持させた触媒反応マイクロリアクターでの物質移動に関する概略を、図2に示す。触媒による反応では、流体中の反応物質が触媒との境膜を通過し、触媒表面に到達して反応し、そして生成物の分子が主流へと戻る全過程のうち、境膜内の物理的な物質移動過程が支配的となる。この物理的な物質移動過程の特性を表す物質伝達率は、流体の物性および流れの状態に依存しており、物質伝達率の評価がマイクロリアクターの化学反応の制御には必須となる。

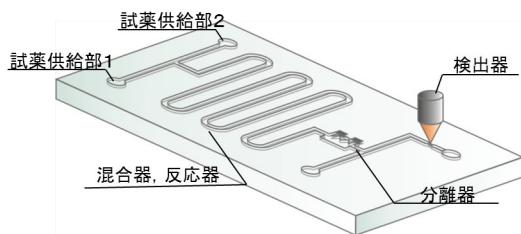


図1 マイクロリアクター

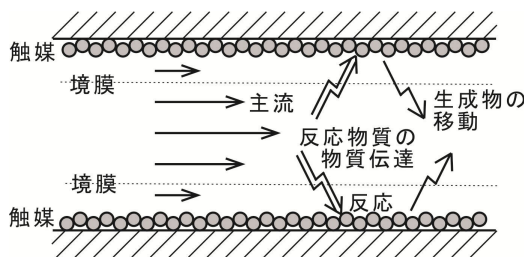


図2 物質移動現象の概略図

2. 研究の目的

現状のマイクロリアクターの設計では、マクروسケールで評価された相関式を利用される場合が多く、マイクロチャンネルでの物質伝達率を直接評価した研究は存在しない。

そこで本研究では、マイクロチャンネル壁面での触媒反応に伴う発光(化学発光)の顕微鏡画像から化学種の局所の質量流束を測定し、マイクロチャンネルでの局所物質伝達

率を直接的に評価することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、マイクロチャンネル壁面での触媒反応に伴う化学発光から化学種の局所の質量流束を測定し、マイクロチャンネルでの局所物質伝達率を直接的に評価することを目的とする。化学発光とは、化学反応により光を放出する現象である。図3にルミノール反応を用いた2流体界面での化学発光を示す。流路幅200μmのT型マイクロチャンネルにおいて、上側より触媒である酢酸銅を混入させたルミノール溶液が、下側より過酸化水素溶液が流入し、2流体界面においてルミノール化学発光が観察される。化学発光強度と化学反応量の関係から、化学発光輝度から局所の局所化学反応量の定量評価することが可能である。

本研究では、図4に示すように、マイクロチャンネル壁面の一面にルミノール反応の触媒となる粒子状の固体触媒(YB2Cu3O7)の粒子をマイクロチャンネル壁面に保持させ、ルミノールと過酸化水素水の混合溶液をマイクロチャンネル内に流すことにより、壁面にて化学発光反応を起こさせる。化学反応速度が十分に高く、物質輸送が律速段階である場合、化学発光輝度は主流から壁面に輸送された反応物質の質量流束に比例する。

本研究は、ルミノール化学発光反応を壁面に保持した触媒にて起こすことで、マイクロチャンネルでの局所物質伝達率を評価することを目的とする。その化学発光輝度は、主流から壁面へ輸送された化学種の物質流束を表しており、触媒表面と主流の濃度差から局所物質伝達率を測定することが可能である。

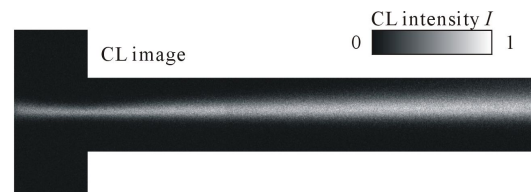


図3 マイクロチャンネルでのルミノール化学発光(上側より触媒およびルミノール溶液が、下側より過酸化水素溶液が流入)

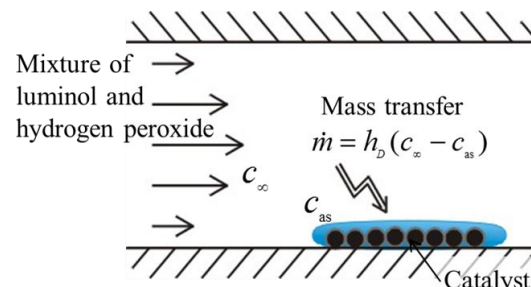


図4 化学発光によるマイクロチャンネルでの物質移動現象

4. 研究成果

4-1. マイクロチャンネルに保持した触媒での化学発光

幅 200 μm 、深さ 100 μm の矩形マイクロチャンネルを厚さ 3mm の PDMS チップに形成した。表 1 に示す混合試薬をシリンジポンプを用いて圧送した。図 5 にマイクロチャンネルに設置した直径 40 μm の固体触媒の顕微鏡写真を示す。

表 1 試薬条件

ルミノール	20	$\times 10^{-3} \mu\text{mol}/\text{mm}^3$
水酸化ナトリウム	60	$\times 10^{-3} \mu\text{mol}/\text{mm}^3$
過酸化水素水	100	$\times 10^{-3} \mu\text{mol}/\text{mm}^3$

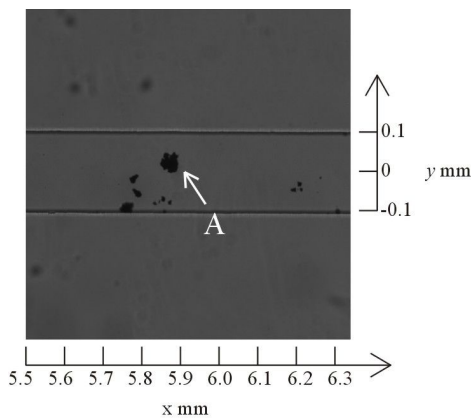


図 5 幅 200 μm のマイクロチャンネルに設置した固定化触媒

マイクロチャンネル内の化学発光画像を図 6 に示す。露光時間は 60sec である。流路中央に設置した触媒 A から顕著な化学発光が観測できる。これらの各流速における触媒 A の化学発光輝度値 I を測定した。図 7 に、流路断面平均流速と化学発光輝度値の関係を示す。マイクロチャンネル内の平均流速に関わらず、化学発光輝度値は大きく変化せず、ほぼ一定値を示した。

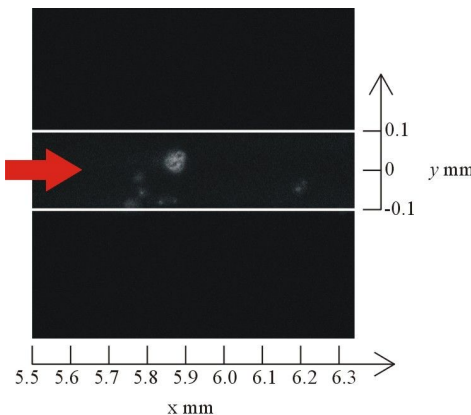


図 6 マイクロチャンネルに設置した固定化触媒からの化学発光画像 (流速 1.0mm/sec)

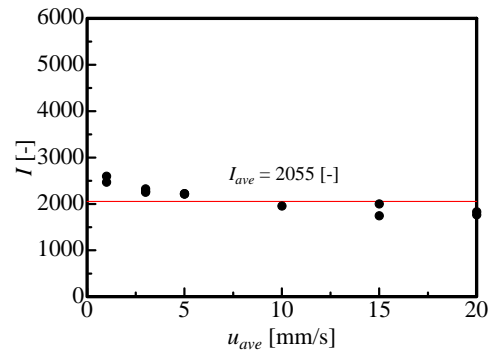


図 7 流路断面平均流速と化学発光輝度値の関係

4-2. 物質伝達率の評価

物質伝達率が十分に高く、反応速度が律速段階である場合、触媒近傍の反応物質の濃度は主流での値とほぼ同じであるとみなすことができ、化学発光輝度値 I は(1)式で表すことができる。

$$I = \alpha k c_1 c_2 \quad (1)$$

反応速度定数 k が既知の場合、化学反応量と化学発光輝度値の関係を表す係数 α は、(2)式で示されるように、化学発光輝度値 I と反応物質濃度 c_1, c_2 から求めることができる。

$$\alpha = I / k c_1 c_2 \quad (2)$$

次に、主流から壁面に保持した触媒への反応物質の物質流束 \dot{m} (ここではルミノール) は、物質伝達率を用いると次式で表される。

$$\dot{m} = h_D (c_1 - c_{as}) \quad (3)$$

c_{as} [$\mu\text{mol}/\text{mm}^3$] は固体触媒表面での濃度である。物質伝達が高くなく、物質輸送が律速段階である場合、 c_{as} は 0 と近似でき、物質流束 \dot{m} は (4)式のように表すことができる。

$$\dot{m} = h_D c_1 \quad (4)$$

また物質輸送律速であることから、化学発光強度 I は輸送された物質流束に比例する。

$$I = \alpha \dot{m} = \alpha h_D c_1 \quad (5)$$

よって、物質伝達率は、次式により求めることができる。

$$h_D = I / \alpha c_1 \quad (6)$$

得られた化学発光輝度値を全て平均した値 $I_{ave} = 2055$ であり、(2)式から算出した係数 $\alpha = 2.530 \times 10^{11}$ [$(\mu\text{mol}/\text{mm}^3)^{-1}\text{s}$] を(6)式に代入することで、マイクロチャンネル局所の物質伝達率 $h_D = 0.012$ [mm/s] が得られた。

固体触媒を球体とみなし、代表長さを 40 μm とし、Ranz-Marshall の式から Nu 数と Sh 数のアナロジーを用いて物質伝達率を求めた。

$$\text{Sh} = 2.0 + 0.6 \text{Re}^{1/2} \text{Sc}^{1/3} \quad (10)$$

流速 $u_{ave} = 1.0$ mm/s の場合、 $\text{Sh} = 3.791$ であり、物質伝達率 $h_{D,\text{Ranz}} = 0.0284$ [mm/s] となり、本実験で得られた物質伝達率とオーダーは一致した。化学発光輝度から物質伝達率の評価を行うことができた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計 3件)

吉田司, 松本亮介, 化学発光を用いたマイクロチャンネル内における物質伝達率の評価, 日本流体力学会年次大会 2017, 2017年.

Tsukasa Yoshida, Ryosuke Matsumoto, Measurement of mass transfer coefficient in microchannel by using luminol reaction, The 11th Pacific Symposium on Flow Visualization and Image Processing, 2017年.

Ryosuke Mizuguchi, Ryosuke Matsumoto, Estimation of mass transfer coefficient in microchannel by using luminol reaction, The 4th International Forum on Heat Transfer IFHT2016, 2016年.

6. 研究組織

(1)研究代表者

松本 亮介 (MATSUMOTO, Ryosuke)

関西大学・システム理工学部・教授

研究者番号: 50268314