

PDF issue: 2024-06-17

粉体の乾式光反応挙動の解析と乾式光反応装置の設 計に関する研究

廣田, 淳一

<mark>(Degree)</mark> 博士(工学)

(Date of Degree) 2018-09-25

(Date of Publication) 2019-09-01

(Resource Type) doctoral thesis

(Report Number) 甲第7306号

(URL) https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1007306

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



博士論文

粉体の乾式光反応挙動の解析と 乾式光反応装置の設計に関する研究

平成 30 年 7 月

神戸大学大学院工学研究科

廣田淳一

目次

1章	序論	1 -	
1.1	研究の背景	1 -	
1.2	既往の研究	3 -	
1.3	本研究の目的と意義	5 -	
1.4	本研究のアプローチと本論文の構成	6 -	
Literature Cited 8 -			

2章 容器回転型および流動層型反応器を用いた

	ポリ	塩化ビニルの乾式光反応14-
概要	ī	14 -
2.1	緒言	言 15 -
2.2	実駒	黄方法 16 -
2.	.2.1	塩素化反応率の定義 16 -
2.	.2.2	供試試料17-
2.	.2.3	容器回転型反応器を用いた光塩素化実験18-
2.	.2.4	流動層型反応器を用いた光塩素化実験20-
2.	.2.5	総括反応速度式の導出20-
2.3	実駒	検結果および考察26-
2.	.3.1	総括反応速度式の検証26-
2.	.3.2	流動層型反応器における反応挙動 30-
2.	.3.3	紫外線の照射条件の影響31-
2.	3.4	容器回転型反応器における回転数の影響34-

2.4 結言	36 -
Nomenclature	37 -
Literature Cited	39 -
Appendix	40 -

3章 粉体の乾式光反応装置の性能評価に向けた

	光応	「答型トレーサーの開発	42 -
概要	<u>.</u>		42 -
3.1	緒言		43 -
3.2	実駒	険方法	44 -
3.	2.1	光応答型トレーサーの調製	44 -
3.	2.2	紫外線の照射実験	44 -
3.	2.3	光応答型トレーサーの色変化の解析	45 -
3.3	実駒	険結果および考察	46 -
3.	3.1	光応答型トレーサーの色変化の測定	46 -
3.	3.2	紫外線の照射強度およびエネルギーの影響	47 -
3.	3.3	光応答型トレーサーの反応速度解析	48 -
3.	3.4	光酸発生剤とメチルオレンジの担持量の影響	52 -
3.4	結言	1 1 1	56 -
Nomenclature 5			57 -
Literature Cited 5			58 -

4.1 緒	言			
4.2 実	2 実験方法			
4.2.1	光応答型トレーサーの調製	61 -		
4.2.2	流動層型反応器を用いた光反応実験	61 -		
4.2.3	粉体層中への紫外線の透過挙動の測定	63 -		
4.2.4	色変化の解析	64 -		
4.3 実	験結果および考察	65 -		
4.3.1	流動層型反応器における光反応速度の解析	65 -		
4.3.2	供給ガスの空塔速度の影響	69 -		
4.3.3	紫外線の照射条件とスケールアップの影響	72 -		
4.3.4	粉体層中への紫外線の透過挙動	73 -		
4.3.5	乾式光反応装置内の光反応モデル	77 -		
4.4 結	言	81 -		
Nomenc	lature	83 -		
Literatur	re Cited	85 -		
Appendi	x	86 -		
5章 結論	کے ۱	88 -		
研究業績.		92 -		
発表論又	ケリスト	92 -		
講演リン	スト	92 -		
謝辞		93 -		

1章 序論

1.1 研究の背景

適切な波長の光を照射することで化学反応を開始する光反応は,熱化学的に 進行する反応とは選択性や生成物が異なることが多い.最も大規模な光反応は 植物の光合成であるが,産業的にも光ニトロソ化反応を利用したε-カプロラク タムの製造 [1,2] や感光性樹脂を用いる印刷や写真 [3,4],光触媒を用いた大 気浄化,脱臭,浄水,抗菌,防汚 [5-9] といった非常に幅広い分野で活用され ている.また,従来とは異なる新しいタイプの光反応として,固体触媒上ある いは結晶状態での光有機合成などが検討されている [10-13].光は質量を持た ず,反応後も副生物を発生させないため,近年では,「グリーン・サステイナ ブルケミストリー (人体および環境への負荷を低減しようとする概念)」の視 点からも注目されている [14-16].

一般に,粉体を対象として光反応を行う場合には,液相中に粉体を分散させてスラリー状態で反応を行う湿式光反応を選択することが多い[17-19].ポリ塩化ビニル樹脂(PVC)を光塩素化して得られる塩素化ポリ塩化ビニル樹脂

(CPVC)の製造方法に代表されるように,工業的には Figure 1.1 に示すような 撹拌機を備えた反応器に高圧水銀灯などの紫外線光源を設置した装置が利用さ れる [20].しかし,湿式光反応を採用すると,反応工程以外に反応開始前の



Fig.1.1 A general photoreactor for powder

- 1 -

スラリー化工程,反応終了後の脱水工程,乾燥工程も必要になる.したがって,設備コストが高くなり,運転管理も大変で,排水処理や乾燥エネルギーの 消費といった環境負荷が大きくなることが課題となっている.

これらの課題を解決する方法として,粉体を気相中や真空中で乾式に光反応 することが考えられる.実際に,粉体にガスを供給して形成した流動層に光照 射する方法 [21] やロータリーキルンのような容器回転型の反応器に充填した 粉体に光照射する方法 [22] が特許公開されている.光触媒を流動化させた流 動層に光を照射することで排ガス中のNOxの処理やトリクロロエチレンの酸化 に適用した研究 [23,24] もある.しかし,粉体の乾式光反応の実用化に関する 報告例や研究例は知られていない.この理由として,乾式での反応は液相中で の反応と比較すると伝熱性能が劣るために反応温度の制御が難しく,局所的に 高温となった粉体の固着や品質劣化を起こす可能性があることや,静電気の発 生や作業時の粉体飛散などの問題も解決する必要があるなど,実用化に向けた 技術難易度が極めて高いことが挙げられる.

そのような中,最近では,新しい光源として発光ダイオード(LED)の活用 が進みつつある [25]. LED を用いることで,光源の形状や光源の配置の自由 度が高まるだけでなく,点灯・消灯の切替えや光出力の調整が容易になるた め,光反応の制御技術が格段に向上することが期待される.すなわち,粉体の 乾式光反応を安定して行うことが可能になると想定されるため,今後は,上記 のような粉体の乾式光反応装置の工業的な利用が進んでいくと考えられる.

- 2 -

1.2 既往の研究

粉末状の光触媒を液相中に分散し,懸濁状態で光反応を行う研究 [26-31] に 代表されるように,粉体の湿式光反応については数多くの報告があるのに対し て,粉体の乾式光反応に関する研究は決して多いとは言えない.その中でも, 比較的メジャーな研究は,先に述べた光触媒を流動化させた流動層における排 ガス中の有害物質の処理に関する [23,24,32-35] ものである.また,ポリ塩化 ビニル樹脂 (PVC)の乾式光塩素化に関する研究 [36-38] によって,PVCの 塩素化反応速度や PVC 中への塩素の物質移動速度が報告されており,PVCの 乾式光塩素化特性を理解する上で重要な知見を提供している.最近では,中国 の研究チームからプラズマ [39] や振動型流動層 [40] を用いた PVC の乾式 光塩素化反応, PVC の乾式光塩素化反応において塩素付加の立体障害や選択性 を調べた報告 [41] が出されており,この分野の研究をリードしている.

光反応装置に関する研究は、1965年から80年頃にかけて盛んに行われてい る[42].その多くは、均一系の光反応(液体に光を照射して直接反応)を対 象としたものであり、反応器内部の光強度分布の解析や光吸収速度に関する報 告[43-45],二重円筒型反応装置のスケールアップ[46],反応装置設計に関す る総説[42,47]もある.一方で分散媒中に、気体や固体などの粒子が分散して いる不均一系の光反応装置においては、反応装置の内部で光の散乱や吸収など 複雑な現象が起こるとともに分散質の位置も不規則であるため、反応装置内で の光強度分布を解析的に求めることが不可能である.したがって、分散質に光 があたった時の挙動をモデル化して取り扱った研究例[48-50]が知られている のみで数は多くない.特に、粉体の乾式光反応の工業化やその装置設計に関す る報告については、PVCの乾式光反応装置に関する特許[21,22]が確認でき る以外は全く見当たらない.これは粉体を乾式で光反応するという特殊性と 1.1でも述べた技術難易度の高さゆえと想定されるが、今後は、乾式光反応装 置の工業的な利用が進むと考えられるのも1.1に記述したとおりである. 具体的に,工業的に利用できそうな粉体の乾式光反応装置について粉体混合の視点から考えてみると, Figure1.2 に示すような容器回転型,機械撹拌型,流動層型の3型式が想定できる.



Fig.1.2 Dry powder photoreactor

容器回転型は反応器に充填した粉体を反応容器が回転することで混合し,機 械撹拌型は粉体を攪拌機で混合する型式である.反応により発熱,吸熱が起こ る場合には,反応容器のジャケットや攪拌機などに熱媒体を供給することで冷 却や加温を行う.ただし,これらの型式は装置が大型化するにつれて充填した 粉体に対する光源の照射面積や伝熱面積を確保することが難しくなる.したが って,小規模の設備か反応速度が速く反応熱が小さい反応系が適用対象になる と考えられる.

流動層型は、流動化ガスを供給することで粉体を混合する型式である.大量 の流動化ガスを必要とするため、ブロアの動力と飛散した粉体の回収に注意を 払わねばならないが、粉体層の中に伝熱管や光源を内挿することが容易である ため、大規模化を見据えた場合には現実的な選択肢となると考えられる.

1.3 本研究の目的と意義

Figure 1.2 に示したような粉体の乾式光反応装置を工業化が可能なレベルで設計するには、対象とする粉体の光反応特性を把握するだけに留まらず、化学工学的なアプローチによって、反応装置内部での粉体の混合挙動とそれを考慮した最適な光照射条件や光源配置について理解することが不可欠である.

たとえば、小規模の実験設備から単純に幾何学的相似を保って光反応装置を 大型化すると、反応器の容積は径の3乗で大きくなるのに対し、光源の照射面 積は径の2乗でしか大きくならない.反応器容積に占める光源の照射面積が小 さくなるため反応速度が低下する.さらに、光源の径には製作上の上限がある ため、大型化する場合には可能な限り数多くの光源を設置するか、光源1本あ たりの照射出力 [W] を上昇させる必要がある.反応器内に大量の光源を設置 すれば、粉体の混合が難しくなるし、粉体は光源の表面近傍(反応場)でのみ 反応するため、照射出力を変化すれば、粉体層中への光の透過距離も変わり、 反応場での光反応挙動も変化すると想定される.対象とする光反応系に対し て、これらの条件を的確に把握し、乾式光反応装置を設計する手法や工業化し た事例については、先に述べたようにこれまで報告されていない.

したがって、本研究の目的を、乾式光反応の研究事例があるポリ塩化ビニル 樹脂(PVC)を対象として、乾式光反応装置における粉体の光反応挙動を明確 化するとともに、対象とする光反応系や反応器の型式(容器回転型や流動層型 など)が変わっても応用展開が可能で、実用的な乾式光反応装置の設計手法を 提示することとした。

本研究の成果は,設備負荷,環境負荷が極めて小さい「未来型の粉体の光反応プロセス」を実現し,工業的な利用を促進する一助となるであろう.

1.4 本研究のアプローチと本論文の構成

本論文は、5章で構成する. Figure 1.3 に本論文の構成を示す.

本章は序論であり、本研究の背景や既往の研究を振り返った後、本研究の目 的と意義、本研究のアプローチと本論文の構成について述べた.

第2章では、まず粉体の乾式光反応装置の設計や工業化に向けた知見を蓄積 するために、乾式光反応装置として容器回転型および流動層型の2種類の反応 器を用いてポリ塩化ビニル樹脂(PVC)の光塩素化反応を行った.反応速度解 析により、実用的な総括反応速度式を提示するとともに、総括反応速度定数と 反応条件や混合条件との関係を調べることで、乾式光反応装置内における PVC の光反応挙動を明確化した.

第3章では、対象とする光反応系や反応器の型式(容器回転型や流動層型など)が変わっても応用展開が可能で、実用的な乾式光反応装置の設計手法を提示するために、乾式光反応装置の内部で粉体が受け取った紫外線エネルギーの 把握や光反応挙動を解析する手法を開発した.具体的には、紫外線を吸収する と酸を発生する光酸発生剤とpH指示薬であるメチルオレンジをポリ塩化ビニ ル樹脂(PVC)に担持させることで、紫外線の照射によって変色する光応答型 トレーサーを調製した.次に、紫外線照射によるトレーサーの色の変化を連続 的かつ定量的に測定し、色の変化量と色の変化速度からトレーサーの光反応挙 動を解析する手法を開発するとともに、光酸発生剤とメチルオレンジの担持量 の影響を調べた.

第4章では、3章で開発した光応答型トレーサーを用いて、流動層型の乾式 光反応装置における光反応挙動を解析することで、乾式光反応装置の性能評価 を行った.具体的には、反応器内部で流動化させた光応答型トレーサーに様々 な条件で紫外線照射を行い、色の変化を連続的かつ定量的に測定、解析するこ とでみかけの光反応速度定数(色の変化量から算出した速度定数であるため、 みかけの光反応速度定数とした)を求めた.また、トレーサーの充填層の色変 化速度を調べることで、粉体層中への紫外線の透過挙動を解析した.さらに、 乾式光反応器内のトレーサーの光反応挙動が,反応場と非反応場からなる2相 モデルで解析できるかを検証した.

第5章では,各章で得られた研究成果を総括した後,今後の研究の展望について述べた.

Chap.1

Background

- 1) Dry powder photoreaction is very attractive.
- 2) No research on industrialization of dry powder photoreaction and reactor design

Purpose of this study

- 1) Clarify photoreaction behavior of powder in dry powder photoreactor
- 2) Propose a practical design method for dry powder photoreactors

Chap. 2

Analysis of photochlorination behavior of PVC in dry powder photoreactor

Chap. 3 and 4

Proposal of a method to understand photoreaction behavior of powder in dry powder photoreactor using photoresponsive tracer

Chap. 5

General conclusions and prospects

Fig.1.3 Composition of this thesis

Literature Cited

- [1] Suzuki, K.; "Novel Methods of Supplying Energy for Reaction System. Photonitrosation of Cyclohexane," Chemical Engineering of Japan, 53, 806-807 (1989) (in Japanese)
- [2] Hara, Y.; "Photonitrosation of Cyclohexane" Kagaku Kyoiku, 24, 348-354 (1976) (in Japanese)
- [3] Okawara, M.; "Conception and Development of Photosensitive Polymer," Kobunshi, 19, 94-106 (1970) (in Japanese)
- [4] Takahashi, E., H. Niikura and T. Nishikubo; "One-Pot Synthesis of Self-Sensitizing Photopolymer and Its Photochemical Properties," Kobunshi Ronbunshu, 4293-99 (1985) (in Japanese)
- [5] Takeuchi, K.; "Purification and Remediation of Ambient Air by Photocatalysis,"J. Jpn. Soc. Atmos. Environ., 33, 139-150 (1998) (in Japanese)
- [6] Negishi, N., T. Iyoda, K. Hashimoto and A. Fujishima; "Preparation of Transparent TiO2 Thin Film Photocatalyst and its Photocatalytic Activity," Chemistry Letters, 24, 841-842 (1995)
- [7] Hashimoto, K., H. Noguchi and T. Watanabe; "Photocatalysis: Its Application to Environmental Purification," J. Surf. Finish. Soc. Jpn., 50, 1071-1077 (1999) (in Japanese)
- [8] Inukai, T., K. Motohashi, T. Konishi and M. Imai; "Performance Evaluation of Self-Cleaning Effect for Photocatalyst Applied Exterior Finishing Materials under Outdoor Exposure Condition," J. Struct. Constr. Eng., AIJ, 564, 9-14 (2003) (in Japanese)
- [9] Yamaguchi, Y.; "Bactericidal Effect of Photocatalysis Films," J. Surf. Finish. Soc.
 Jpn., 50, 256-259 (1999) (in Japanese)

- [10] Ohtani, B.; "New Trends of Photoinduced Organic Synthesis," J. Synth. Org. Chem., Jpn., 55, 460-465 (1997) (in Japanese)
- [11] Shichi, T. and K. Takagi; "The Photochemistry and Stereochemical Control of Clay-Intercalated Compounds," J. Synth. Org. Chem., Jpn., 60, 1076-1986 (2002) (in Japanese)
- [12] Toda, F.; "Design and Application of Solid State Reaction Center," J. Synth. Org. Chem., Jpn., 48, 494-508 (1990) (in Japanese)
- [13] Koshima, H. and T. Matsuura; "Chiral Crystallization of Achiral Organic Compounds," J. Synth. Org. Chem., Jpn., 56, 268-279 (1998) (in Japanese)
- [14] Saha, S., A. Pal, S. Kundu, S. Basu and T. Pal; "Photochemical Green Synthesis of Calcium-Alginate-Stabilized Ag and Au Nanoparticle and Their Catalytic Application to 4-Nitorophenol Reduction," Langmuir, 26, 2885-2893 (2010)
- [15] Yoon, T. P., M. A. Ischay and J. Du; "Visible Light Photocatalysis as a Greener Approach to Photochemical Synthesis," Nature Chemistry, 2, 527-532 (2010)
- [16] Albini, A. and M. Fagnoni; "Green Chemistry and Photochemistry were born at the same time," Green Chem., 6, 1-6 (2004)
- [17] Brandi, R. J., O. M. Alfano and A. E. Cassano; "Evaluation of Radiation Absorption in Slurry Photocatalytic Reactors. 1. Assessment of Methods in Use and New Proposal," Environ. Sci. Technol., 34, 2623-2630 (2000)
- [18] Barbeni, M. E. Pramauro, E. Pelizzetti, E. Borgarello and N. Serpone;
 "Photodegradation of Pentachlorophenol Catalyzed by Semiconductor Particles," Chemosphere, 14, 195-208 (1985)
- [19] Kawaguchi, H.; "Photocatalytic Decomposition of Phenol in the Presence of Titanium Dioxide," Environmental Technology Letters, 5, 471-474 (1984)
- [20] Isshiki, M.; "Structure and Physical Property of Chlorinated Vinyl Chloride," Proceeding of Tokai Symposium, 46, 39-46 (1996) (in Japanese)

- [21] Kato, R., I. Fukumatsu and T. Mori; "Production Method of Polyvinyl Chloride (Pori enkabiniru no ensoka houhou)," Japanese Patent S49-45310 (1974)
- [22] Ueshima, K., S. Wachi and H. Shiota; "Production Method and Reactor of Polyvinyl Chloride (Ensoka enkabinirukei jyusi no seizou houhou oyobi souchi)," Japanese Patent Disclosure 2002-275213 (2002)
- [23] Matsuda, S., K. Kuramoto, Y. Suzuki, H. Hatano, S. Endoh, S. Sakurai and T. Masuyama; "Photocatalytic Fluidized Bed System for NOx Removal from Exhaust Gas," Kagaku Kogaku Ronbunshu, 30, 285-291 (2004) (in Japanese)
- [24] Dibble, L. A. and G. B. Raupp; "Fluidized-Bed Photocatalytic Oxidation of Trichloroethylene in Contaminated Airstreams," Environ. Sci. Technol., 26, 492-496 (1992)
- [25] Chen, D.H., X. Ye and K. Li; "Oxidation of PCE with a UV LED Photocatalytic Reactor," Chem. Eng. Technol., 28, 95-97 (2005)
- [26] Ino, D., Y. Maruo and H. Gyten; "Water Treatment Employing Suspendid TiO₂
 Photocatalyst," Panasonic Technical Journal, 58, 21-26 (2012) (in Japanese)
- [27] Kabra, K., R. Chaudhary and R. L. Sawhney; "Treatment of Hazardous Organic and Inorganic Compounds through Aqueous-Phase Photocatalysis: A Review," Ind. Eng. Chem. Res., 43, 7683-7696 (2004)
- [28] Kim, B. R., D. H. Podsiadlik, E. M. Kalis, J. L. Hartlund and W. A. Gaines;
 "Photochemical Destruction of Cyanide in Landfill Leachate," J. Environ. Eng., 124, 1108 (1998)
- [29] Topalov, A., D. Molnar-Gabor and J. Csanadi; "Photocatalytic Oxidation of the Fungicide Metalaxyl Dissolved in Water over TiO2," Water Res., 33, 1371-1376 (1999)
- [30] Topalov, A., D. Molnar-Gabor, M. Kosanic and B. Abramovic;
 "Photomineralization of the Herbicide Mecoprop Dissolved in Water Sensitized by TiO2," Water Res., 34, 1473-1478 (1999)

- [31] Haque, M. M., M. Muneer and D. W. Bahnemann; "Semiconductor-Mediated Photocatalyzed Degradation of a Herbicide Derivative, Chlorotoluron, in Aqqueous Suspensions," Environ. Sci. Technol., 40, 4765-4770 (2006)
- [32] Zhao, J and X. Yang; "Photocatalytic Oxidation for Indoor Air Purification: a Literature Review," Building and Environment, 38, 645-654 (2003)
- [33] Palma, V., D. Sannino, V. Vaiano and P. Ciambelli; "Fluidized-Bed Rector for the Intensification of Gas-Phase Photocatalytic Oxidative Dehydrogenation of Cyclohexane," Ind. Eng. Chem. Res., 49, 10279-10286 (2010)
- [34] Tasbihi, M., U. L. Stangar, U. Cernigoj, J. Jirkovsky, S. Bakardjieva and N. N. Tusar; "Photocatalytic Oxidation of Gaseous Toluene on Titania/Mesoporus Silica Powders in a Fludized-Bed Reactor," Catalysys Today, 161, 181-188 (2011)
- [35] Lim, T. H. and D. Kim; "Trichloroethylene Degradation by Photocatalysis in Annular Flow and Annulus Fluidized Bed Photoreactors," Chemosphere, 54, 305-312 (2004)
- [36] Decker, C., M. Balandier and J. Faure; "Photochlorination of Polyvinyl Chloride," J. Macromol. Sci., 16, 1463-1472 (1981)
- [37] Wachi, S., H. Morikawa and H. Inoue; "Conversion Distribution in Diffusion-Governed Chlorination of Polyvinyl Chloride," AIChE J., 34, 1683-1690 (1988)
- [38] Barriere, B., M. Glotin and L. Leibler; "An Analysis of the Reaction-Diffusion Mechanism Governing the Chlorination Process of Polyvinyl Chloride," J. Polym. Sci., B, Polym. Phys., 38, 3201-3209 (2000)
- [39] Lu, W., T. Chao, Q. Wang and Y. Cheng; "Plasma-Assisted Synthesis of Chlorinated Polyvinyl Chloride (CPVC) Using a Gas-Solid Contacting Process," Plasma Process. Polym., 8, 94-99 (2011)

- [40] Bai, L., W. Lu, Q. Yang, B. Yan and Y. Cheng; "Experimental Study and Modeling of UV-Enhanced PVC Chlorination to CPVC Using a Gas-Solid Process," AIChE J., 60, 2235-2243 (2014)
- [41] Cao, C., Q. Yang, D. Mao and Y. Cheng; "Theoretical Investigation on Correlation between Steric Effects and Selectivity in Gas-solid Chlorination of Polyvinyl Chloride," Chem. Eng. Sci., 151, 64-78 (2016)
- [42] Shirotsuka, T. and H. Nishiumi; "Approach to the Design Method of Photochemical Reactor," Chemical Engineering of Japan, 35, 1329-1338 (1971) (in Japanese)
- [43] Yokota, T. and T. Tadaki; "A New Approximate Expression of Light Intensity Distribution in a Tubular Photoreactor," Chemical Engineering of Japan, 37, 1138-1142 (1973) (in Japanese)
- [44] Yokota, T., T. Iwano and T. Tadaki; "Light Intensity an Annular Photochemical Reactor," Kagaku Kogaku Ronbunshu, 2, 298-303 (1976) (in Japanese)
- [45] Yokota, T., T. Iwano and T. Tadaki; "Light Absorption Rate in a Photochemical Rector with Lamp Placed at the Center," Kagaku Kogaku Ronbunshu, 7, 298-303 (1981) (in Japanese)
- [46] Shirotsuka, T., and M. Sudo; "Scale-UP of Annular Photoreactors," Kagaku Kogaku Ronbunshu, 3, 491-496 (1977) (in Japanese)
- [47] Cassano, A. E., C. A. Martin, R. J. Brandi and O. M. Alfano; "Photoreactor Analysis and Design: Fundamentals and Applications," Ind. Eng. Chem. Res., 34, 2155-2201 (1995)

- [48] Yokota, T., T. Iwano and T. Tadaki; "Light Absorption Rate in a Heterogeneous Photochemical Reactor," Kagaku Kogaku Ronbunshu, 3, 248-254 (1977) (in Japanese)
- [49] Yokota, T., T. Iwano, H. Deguchi and T. Tadaki; "Light Absorption Rate in a Bubble Column Photochemical Reactor," Kagaku Kogaku Ronbunshu, 7, 157-163 (1981) (in Japanese)
- [50] Yokota, T., H. Purwoto, Y. Takahata and T. Katsuyama; "Estimation of Light Intensity Profilesin an Annular Type Photoreactor with Gas-Solid-In-Liquid Dispersions," Kagaku Kogaku Ronbunshu, 25, 854-860 (1999) (in Japanese)

2章 容器回転型および流動層型反応器を用いた ポリ塩化ビニルの乾式光反応

概要

粉体の乾式光反応装置の設計や工業化に向けた知見を得るために、乾式光反 応装置として容器回転型および流動層型反応器を用いて、ポリ塩化ビニル樹脂 (PVC)の乾式光塩素化反応を行った、反応器内における PVC の反応挙動を反 応場と非反応場(紫外線が届かない領域)からなる2相モデルで整理し、反応 場における反応速度定数を平均反応速度定数 kuy,反応場における PVC 中の塩 素濃度を平均塩素濃度「Cb]avとし、それぞれを一定とみなすことで、局所反 応系でおこる現象を簡略化して反応速度解析を行った。その結果、容器回転型 と流動層型のいずれの反応器形式でも塩素化反応速度が PVC 濃度の1次、気 相中の塩素ガス濃度の0.5次の総括反応速度式で表せることを示すとともに、 反応温度に依存する反応率の上限値 Xmax が存在することを確認した.総括反応 速度定数 Kall [1/min] は,温度に対しアレニウス式にしたがい,反応器への PVC 充填量 1 mol あたりに単位時間に照射した紫外線エネルギー*I* [mW/mol] と強い相関があった.また、Kau は粉体の混合条件(容器回転型反応器におけ る回転数)の影響も受けた、以上より、乾式光反応装置における PVC の光塩 素化挙動を明確化し,実用的な総括反応速度式を提示できた.今後,総括反応 速度定数と反応条件や混合条件の関係をより一層明確化することで、最適な乾 式光反応装置の設計が可能となる.

2.1 緒言

1章でも述べたとおり、光反応は、熱化学的に進行する反応とは選択性や生 成物が異なる特徴を持っており、光触媒をはじめとした多くの分野で活用され ている他、最近では「グリーン・サステイナブルケミストリー」の観点からも 注目されている.

粉体の光反応を行う場合には,液相中に粉体を分散させてスラリー状態で反応を行う湿式光反応よりも,設備負荷ならびに環境負荷の小さい乾式光反応技術の開発が望まれているが,粉体の乾式光反応の工業化やその装置設計に関する既往の研究はこれまで知られていない.したがって,環境調和型の未来プロセスとして,粉体の乾式光反応技術を実用化レベルに確立することは大変意義があるものと考えている.

本章では、まず粉体の乾式光反応装置の工業化とその装置設計に向けた知見 を蓄積することを目的に、ポリ塩化ビニル樹脂(PVC)を対象として、容器回 転型および流動層型反応器を用いた乾式光塩素化反応を行った.反応速度解析 により、総括反応速度式を提示するとともに、反応条件として反応温度、紫外 線の照射強度と照射面積、原料 PVC の充填量、粉体の混合条件(容器回転型 反応器における回転数)を変えて、総括反応速度定数におよぼす反応条件の影 響を調査した.

2.2 実験方法

2.2.1 塩素化反応率の定義

PVC の塩素化反応は, Eq. (2.1) で表される.

$$-(CH_2 - CHCl)_m - + nCl_2 \rightarrow -(CH_2 - CHCl)_{m-n}(CHCl - CHCl)_n - + nHCl (2.1)$$

ここで, -(CH₂-CHCl)-, -(CHCl-CHCl)- はそれぞれ PVC とポリ塩素 化塩化ビニル (CPVC)の繰返し単位である.本章では塩素化反応率*X* [%] を Eqs. (2.2), (2.3), (2.4) で定義した.

$$X = \frac{[CPVC]}{[PVC]_0} \times 100 \,[\%]$$
(2.2)

$$[PVC]_0 = \frac{W_{PVC}}{62.5} \ [mol]$$
(2.3)

$$[CPVC] = [HCl] = \frac{W_{HCl}}{36.5} [mol]$$
 (2.4)

WPVCとWHCIはそれぞれ反応器に充填した原料PVCと反応により副生した塩 化水素の重量である.塩化水素はEq.(2.1)だけでなくPVCの分解でも生成す る可能性があるが、本章の実験範囲では、塩素化前後の試料の重量増加(=塩 素付加量)が塩化水素の発生量から想定される重量増加とほぼ等しかったこと から、PVCの分解は無視できると判断した. なお, Eqs. (2.2), (2.3), (2.4) で定義した反応率の測定方法の有効性を検証する ため,先行研究 [1,2] の方法にしたがい,使用した PVC と反応率 54%の CPVC を¹³C NMR で分析して塩素含有率を求めた結果を Table 2.1 に示す.

反応率 *X*から Eq. (2.1) 中に示した – (CH₂ – CHCl)_{m-n} – (CHCl – CHCl)_n – 構造 を逆算し,塩素の重量割合を計算した結果も併記した.¹³C NMR 分析の結果か ら,CCl₂が存在するため,実際には CH₂のみならず,CHCl も – 部塩素化され ることがわかったが,本章における反応率は,PVC の繰返し単位あたり塩素が 1 つ付加されるとの計算であって,塩素の付加位置自体は関係がない.塩素化 前後の試料の重量増加だけでなく,¹³C NMR 分析結果も反応率から想定される 重量の塩素付加を示しており,反応率の測定方法は妥当であると判断した.

	Calculation using X		¹³ C NMR analysis			
·	X	Cl ₂ content	CH ₂	CHCl	CCl ₂	Cl_2 content
	[%]	[wt%]	[%]	[%]	[%]	[wt%]
PVC	0	56.7	50.8	49.2	0	56.3
CPVC	54	67.3	31.6	59.5	8.9	67.2

 Table 2.1 ¹³C NMR analysis

2.2.2 供試試料

本章で用いた PVC は株式会社カネカから提供されたもので、レーザー回 折・散乱式粒子径分布測定装置(LA-950, Horiba Ltd.)を用いて測定した体積基 準の平均粒子径は 150 µm であった. 塩素ガスは東亜合成株式会社から購入し た高純度塩素(純度>99.999%)を使用した.

2.2.3 容器回転型反応器を用いた光塩素化実験

実験装置を Figure 2.1 に示す. ホウケイ酸ガラス製のフラスコ内に PVC (2-4 mol) を仕込み, ロータリーエバポレーター (N-1110N, Tokyo Rikakikai Co., Ltd.) にセットして回転した. 塩素化反応は, 酸素が存在すると阻害されるため, 窒素を 44.6 mmol/min の流量で 30 mim 通気して置換した.

置換完了後,塩素を44.6 mmol/min の流量で流通した.塩素濃度を調整する 場合は,塩素と窒素の合計流量が44.6 mmol/min となるように各々の流量を設 定した.たとえば 50 vol.%の塩素を通気する条件では,それぞれの流量を22.3 mmol/min とした.

続いて、フラスコ側面に設置した紫外 LED 光源(λ =365 nm, OX-221, Acro Edge Co., Ltd.)を点灯し、粉体層表面に紫外線を照射して反応を開始した。粉体層表面での紫外線の照射強度 E_0 [mW/cm²] は、実験開始前に紫外線強度計



Fig. 2.1 Experimental apparatus (Rotary vessel reactor)

(C9536-02, H9958-02, Hamamatsu Photonics K. K.) で測定し,所定の強度(1.7–35.2 mW/cm²)になるように光源の電流値と光源と反応器の距離を調整した.
粉体の受光面積 S [cm²]は、回転数や PVC の充填量の変化などの影響を排除するために、紫外線を透過しないビニルテープと調整板を用いて、所定の面積(3.94–55.6 cm²)に設定した.紫外線の照射と受光面積の調整イメージをFigure 2.2 に示す.



Fig. 2.2 Adjustment of receiving area

塩素化反応中は、フラスコ内に設置した熱電対で粉体温度を測定し、粉体温 度が設定温度(323,333,343 K)になるようウォーターバスで調整した.フラ スコから排出された塩化水素と塩素を含むガスは、500 mLの純水を仕込んだ洗 浄瓶に通気し塩化水素を回収した.未反応の塩素は4 mol/Lの水酸化ナトリウ ム水溶液を充填した洗浄瓶に通気して除去した.

塩化水素回収用の洗浄瓶は2系列とし,所定のタイミングごとに切替えバル ブを操作して1方の洗浄瓶を取り外し,切替えまでに回収した塩化水素量を中 和滴定で測定し, Eqs. (2.2), (2.3), (2.4)から反応率を求めた.

中和滴定は、洗浄瓶から塩化水素を吸収した純水 10 mL を分取し、フェノー ルフタレインを指示薬として 0.5 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液で行った. 塩化水素は水への溶解度が極めて高いため、発生した塩化水素は洗浄瓶で全量 回収できるが、塩素も一部溶解する.溶存した塩素は中和滴定の誤差となるため、中和滴定を行う前に 0.1 mol/L のチオ硫酸ナトリウムを過剰量滴下して塩素を除去した.

2.2.4 流動層型反応器を用いた光塩素化実験

Figure 2.1 に示した反応容器をホウケイ酸ガラス製の流動層型反応器(直径 ϕ =20 mm)に変更し、以下の手順で実験を行った.

反応器に PVC(0.17 mol, Kaneka Co.)を充填し,窒素流量 44.6 mmol/min で 30 min 通気した.置換完了後,塩素を 55.8 mmol/min の流量で流通した.本研 究で用いた PVC の流動化開始速度は約 1 cm/s であり,本実験のガスの空塔速 度は 6.6 cm/s であるから十分に流動化している.

続いて、反応器側面に設置した 2.2.3 と同じ紫外 LED 光源(λ =365 nm, OX-221, Acro Edge Co., Ltd.)を点灯し、粉体層表面に紫外線を照射して反応を開始した. 粉体層表面での紫外線の照射強度 E_0 は 5.3 mW/cm²に設定し、粉体の受光面積 S は、紫外線を透過しないビニルテープを反応器側面に貼り付けることで 3 cm²に調整した.

塩素化反応中は、反応器内に挿入した熱電対で粉体温度を測定し、温度が 323 K になるよう温度制御用ジャケットに温水を流して調整した.反応率は、 2.2.3 と同様の方法で求めた.

2.2.5 総括反応速度式の導出

Barriere *et al.* の報告 [3] によれば, PVC の光塩素化反応は Eqs. (2.5), (2.6), (2.7), (2.8) で示される連鎖反応で進行する.

$$\begin{array}{c} h\nu\\ \text{Cl}_2 \xrightarrow{} 2\text{Cl}\\ k_1 \end{array}$$
 (2.5)

$$-(CH_2 - CHCl) - + Cl \stackrel{k_2}{\rightarrow} - (CH - CHCl) - + HCl$$
(2.6)

$$-(CH' - CHCl) - + Cl_2 \rightarrow -(CHCl - CHCl) - + Cl'$$
(2.7)

$$2\text{Cl}^{*} \xrightarrow{k_4} \text{Cl}_2 \tag{2.8}$$

ここで, k1, k2, k3, k4は各反応の速度定数である.

塩素ラジカル Cl⁻と PVC ラジカルー(CH⁻ – CHCl)ーに対して,定常状態近似 を適用することで,反応器内の CPVC の生成速度式として, Eq. (2.9)を導くこ とができる.導出の詳細は,本章の Appendix に記載した.

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{CPVC}]}{\mathrm{d}t} = k_2 \cdot \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} \cdot [\mathrm{PVC}][\mathrm{Cl}_2]^{0.5}$$
(2.9)

[CPVC]は、Eq. (2.4)で与えられる反応器内の CPVC 濃度、[PVC]は反応
 器内の PVC 濃度であり、Eqs. (2.2), (2.3), (2.4)から Eq. (2.10)で与えられる.
 [Cl₂]は PVC 中に溶解した塩素ガス濃度 [mol/m³]である.

$$[PVC] = [PVC]_0 - [CPVC] = \frac{[PVC]_0 \cdot (100 - X)}{100} \quad [mol]$$
(2.10)

次に、PVC 中に溶解した塩素ガス濃度について考えるために、反応器内にお ける PVC の反応挙動を Figure 2.3 に示す反応場と非反応場(紫外線が届かない 領域)からなる 2 相モデルで整理する.紫外線は PVC に吸収されるため、反 応場は紫外線の入射面のごく近傍に限られる一方で、PVC 中への塩素ガスの溶 解(物質移動)が反応器内の全領域で起こると想定される.すなわち、反応場 では PVC 中に溶解した塩素 [Cb]の反応による消費と物質移動による補給、 非反応場では物質移動による補給のみが行われる.しかし、反応器内の反応場 と非反応場の大きさや PVC の移動速度を把握して各領域の滞留時間を求める ことは難しく、反応器内における PVC 中の塩素ガス濃度を推測するのも極め





Fig. 2.3 Photochlorination behavior of PVC in a rector

て困難である.そこで本章では、この局所反応系を1)、2)のように簡便化して取り扱った.

 光は減衰するため光の入射面からの距離によって反応速度定数が変化する と考えられるが、反応場における PVC の反応速度定数を平均反応速度定数 *k*_{uv}で記述し、一定とみなす.反応場に存在する PVC の体積を *V*_{uv} [m³]、反 応器内に存在する PVC の全体積を *V*_{all} [m³] とおき、Eq. (2.9) から反応器全 体における反応速度定数 *k*_{all} を Eq. (2.11) と定義する.

$$k_{\rm all} = k_2 \cdot \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} = k_{\rm uv} \cdot \frac{V_{\rm uv}}{V_{\rm all}} \quad [{\rm m}^{1.5}/({\rm mol}^{0.5} \cdot {\rm min})]$$
 (2.11)

2) 反応場に存在する PVC 中の塩素濃度を平均塩素濃度 [Cl₂] av で記述し,一 定とみなす. Figure 2.3 では,模擬的に物質移動速度よりも反応速度の方が速 いとして塩素を 5 つ保持した PVC が反応場で塩素を 3 つ消費するイメージ を示したが,この時,塩素消費の影響を平均化して反応場における平均塩素 濃度を 3.5 として取り扱うという概念である.和知らの報告から [4], PVC 中への塩素ガスの飽和溶解量 [Cl₂] sat [mol/m³] は,気相中の塩素ガス濃度 [Cl₂] gas [mol/m³] とヘンリー定数 Hの積で表せるので, Eq. (2.12) が得ら れる.

$$[Cl_2]_{sat} = H[Cl_2]_{gas} \quad [mol/m^3]$$
(2.12)

また,気相中の塩素ガス濃度を [Cl₂]_{gas_v} [-] として体積分率で表すと,温 度*T* [K] に対し Eq. (2.13) が得られる.

 $[Cl_2]_{gas} = a[Cl_2]_{gas_v} \quad [mol/m^3]$

$$a = \frac{1000}{22.4 \times \left(\frac{T}{273}\right)} \quad [mol/m^3]$$
(2.13)

以上に加えて,新たに飽和度 *b* を導入することで,反応場に存在する PVC 中の平均塩素濃度 [Cl₂] av を Eq. (2.14) で定義する.

$$[Cl_2]_{av} = b[Cl_2]_{sat} = abH[Cl_2]_{gas_v} \quad [mol/m^3]$$
$$0 \le b \le 1 \tag{2.14}$$

この飽和度 b とは、反応場における塩素化反応速度、PVC 中への塩素の物質 移動速度、PVC が反応場と非反応場に存在する時間によって決まる定数であ る.非反応場が十分に大きく、物質移動速度が反応速度より十分に大きい条件 では、飽和度 b は 1 に近づく.逆に、非反応場が小さく、反応速度が物質移動 速度より大きい条件では、反応場における滞留時間が長いほど、非反応場で塩 素が補給されず、反応場で塩素が消費されるため飽和度 b は小さくなる.PVC の混合条件は、反応場と非反応場に存在する PVC の交換速度に関係し、紫外 線の照射強度 E₀ や照射面積 S は、反応速度ならびに反応場の大きさに関係する ため、いずれも飽和度 b に影響を与える.また厳密には、反応の序盤と終盤に おいて塩素化反応速度や PVC 中への塩素の物質移動速度が変化すると考えられるが、これらの影響も全て飽和度 b を用いることで平均化して取り扱う.

Equation (2.11), (2.14) を Eq. (2.9) に代入すると、反応器における総括反応速 度式として、 Eq. (2.15) が導かれる. K_{all} [1/min] は総括反応速度定数である.

$$\frac{d[CPVC]}{dt} = K_{all}[PVC][Cl_2]^{0.5}_{gas_v}$$

$$K_{all} = k_2 \cdot \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} \cdot (abH)^{0.5} = k_{all} \cdot (abH)^{0.5} = k_{uv} \cdot \frac{V_{uv}}{V_{all}} \cdot (abH)^{0.5} \quad [1/min] \quad (2.15)$$

最後に, Equation (2.10) を用いて Eq. (2.15) を反応率 X について整理することで, Eq. (2.16) を得る.

$$\frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}t} = K_{\mathrm{all}}(100 - X)[\mathrm{Cl}_2]^{0.5}_{gas_v}$$
(2.16)

2.3 実験結果および考察

2.3.1 総括反応速度式の検証

総括反応速度式として Eq. (2.16)の妥当性を検証するため、容器回転型反応 器を用いて反応温度 333 K で供給塩素ガス濃度を 40,70,100 vol.%(体積分率 =0.4,0.7,1.0)に設定した条件と、供給塩素ガス濃度を 100 vol.%に固定して 反応温度を 323,334K にした条件で塩素化実験を行った.いずれも PVC の充 填量は 2 mol,反応器の回転数は 40 rpm,UV 照射強度 *E*₀は 11 mW/cm²,照射 面積 *S* は 55.6 cm² とした.反応率*X* と反応時間の関係を Figure 2.4 に示す.



Fig.2.4 Time course of chlorination

全ての条件で上に凸な曲線となり、反応が進行すると反応速度が低下するこ とがわかる.また温度が高いほど、供給する塩素ガス濃度が高いほど、反応速 度が速くなった.この結果から、各条件の反応速度を以下に示す1)-3)の手 順で解析した. 1) 実験の操作上,反応開始直後は,反応熱で初期温度 313 K から設定温度ま で上昇させたため,反応開始後の最初の1点目のプロットまでは温度が一定で はない.したがって, Eq. (2.17)の通り,反応開始後2点目のプロットから, 前後に中央差分を取り,各時間 t [min] における反応速度 dX/dt を計算した.

$$\frac{\mathrm{d}X_{i}}{\mathrm{d}t_{i}} = \frac{X_{i+1} - X_{i-1}}{t_{i+1} - t_{i-1}} \quad (i \ge 2)$$
(2.17)

2) 反応中は塩素が消費されるため、気相中の塩素ガス濃度は供給塩素ガス濃度とは異なる.したがって、 F_{C12} 、 $F_{N2}を塩素と窒素の供給流量[mmol/min]として、気相中の塩素ガス濃度を Eq. (2.18) から体積分率で計算した.$

$$[Cl_2]_{gas_v,i} = \frac{F_{Cl_2} - 10 \cdot \frac{dX_i}{dt_i} \cdot [PVC]_0}{F_{Cl_2} + F_{N_2}} [-]$$
(2.18)

3) d*X*/d*t*・[Cl₂]^{-0.5}gas_v と反応率*X*の関係を反応温度で整理して, Figure 2.5 にプ ロットした. 最小二乗法による直線近似式も併記した.

Equation (2.16) が妥当なら, Figure 2.5 に示されるプロットはX=100%でゼロ を通り,傾きが $-K_{all}$ [1/min]の直線となるはずだが,実験データは,X=60-70%でゼロを通る直線に見える. すなわち, PVCの塩素化反応は反応率 100% ではなく,反応率の上限値 X_{max} まで, PVC 濃度の1次で進行することが示唆さ れた. したがって,総括反応速度式として新たに Eq. (2.19)を提示する.



Fig. 2.5 Analysis of reaction kinetics

$$\frac{dX}{dt} = K_{all}(X_{max} - X)[Cl_2]^{0.5}_{gas_v}$$
(2.19)

反応率に上限値が存在する理由は明確ではないが,密度汎関数法(DFT法) を用いた検討では,PVCの塩素化反応における立体選択性や立体障害の存在が 報告[5]されていることから,塩素化反応率が高くなるにつれてPVC鎖中の 塩素原子による立体障害が大きくなることが要因の1つと考えている.

また, Figure 2.5 の結果を厳密に見ると,特に 323 K では反応率の低い部分と 高い部分で直線から外れているようにも見える.実験の特性上,静電気が発生 して粉体が壁面に付着すると紫外線が遮蔽され,誤差が生じ易いためと考えて いるが,本章で無視した副反応など他の反応メカニズムが寄与した可能性も否 定はできず,今後の検討の余地がある.

次に, Figure 2.5 に併記した近似式から求めた総括反応速度定数 Kall と反応率の上限値 Xmax について温度依存性を Figure 2.6 に整理した.



Fig. 2.6 Temperature dependence of overall reaction rate constant K_{all} and upper limit of chlorination ratio X_{max}

総括反応速度定数 K_{all} はアレニウス式にしたがい, X_{max} は温度 T [K] に対し 一次式で近似できた. Figure 2.4 の実験結果に対し,反応率の初期条件を反応開 始後の最初の1点目のプロット,気相中の塩素ガス濃度の初期条件は供給塩素 ガス濃度とし, Figure 2.6 に併記した近似式から求めた総括反応速度定数 K_{all} と 反応率の上限値 X_{max}を用いて4次のルンゲクッタ法 [6] で Eq. (2.19) を解い た.計算結果を Figure 2.4 に併記したが,実用上の問題がない精度で実験結果 とよく一致しており, Eq. (2.19) に示した総括反応速度式が妥当であることを 確認した.一般に流通している CPVC は反応率が 30–55%程度で,PVC のガラ ス転移点を越えないように,反応条件も 323–343 K 程度の比較的狭い範囲に限 定されるため,本章で提示した総括反応速度式の精度,適用範囲で実用上は十 分である.

以上より,反応場における反応速度定数を平均反応速度定数 kuv(Eq. (2.11)),反応場における PVC 中の塩素濃度を平均塩素濃度 [Cl₂] av(Eq.

- 29 -

(2.14))として、それぞれを一定とみなして局所反応系で起こる複雑な現象を簡略化することによって、容器回転型反応器における PVC の乾式光塩素化反応の総括反応速度式を提示することができた.

2.3.2 流動層型反応器における反応挙動

Equation. (2.19) で提示した総括反応速度式が流動層型反応器においても適用 可能かを検証するため、2.2.4 に記載した条件で塩素化実験を行った.

反応率 X と反応時間の関係を **Figure 2.7** に示す. 2.3.3 で後述するが,反応率 の上限値 X_{max} は UV の照射条件には依存しないため,温度のみの関数として本 実験条件(反応温度 323 K)の X_{max} を Figure 2.6 に示した容器回転型反応器の 実験結果から得た 62.9% に設定し,Eqs. (2.20), (2.21), (2.22)で示す Error を最 小化する総括反応速度定数 K_{all} を求めた結果, $K_{all} = 0.0201 \text{ min}^{-1}$ が得られた.な お,Equation (2.21)の $dX/dt \cdot [Cl_2]^{-0.5}_{gas v}$ は 2.3.1 と同様の手順で求めた.



Fig. 2.7 Time course of chlorination ratio

Error =
$$\sum_{i} (y_i - y_{cal})^2$$
 (2.20)

$$y_{i} = \frac{dX_{i}}{dt_{i}} \cdot [Cl_{2}]^{-0.5}_{gas_{v},i}$$
(2.21)

$$y_{\rm cal} = K_{\rm all}(X_{\rm max} - X_{\rm i}) \tag{2.22}$$

Figure 2.7 の実験結果に対し、反応率の初期条件を反応開始後の最初の1点目 のプロット、気相中の塩素ガス濃度の初期条件を供給塩素ガス濃度として、上 記の総括反応速度定数 Kall と反応率の上限値 Xmax を用いて4次のルンゲクッタ 法で Eq. (2.19)を解いた. Figure 2.7 に計算結果を併記したが、実験結果とよく 一致しており、Eq. (2.19)に提示した総括反応速度式が、容器回転型のみなら ず流動層型反応器においても適用できることがわかった.

2.3.3 紫外線の照射条件の影響

紫外線の照射条件が総括反応速度定数に及ぼす影響を調べるために,容器回転型反応器を用いて,反応温度 343 K,供給塩素ガス濃度を 100 vol.%に固定して,紫外線の照射強度 E₀,粉体の受光面積 S, PVC の充填量を Table 2.2 に示すとおりに変化させて塩素化実験を行った.反応器の回転数を Run 1-8 は 40 rpm, Run 9-11 は 60 rpm とした.

2.3.1 と同様に実験条件ごとに dX/dt・[Cl₂]^{-0.5}gas_v と反応率 Xの関係をプロットし,総括反応速度定数 Kall と反応率の上限値 Xmax を求めた結果を Table 2 に併記した.
	UV irradiance E ₀	UV receiving area S	PVC charge	UV irradiation power I	K_{all}	X _{max}	K_{all} (recalculated $X_{max}=67.4$)
	$[mW/cm^2]$	$[cm^2]$	[mol]	[mW/mol]	[1/min]	[%]	[1/min]
Run1	1.7	15.75	2	13.4	0.0128	67.5	0.0131
Run2	3.7	15.75	2	29.1	0.0171	66.1	0.0167
Run3	5.3	15.75	2	41.7	0.0219	65.0	0.0203
Run4	8.8	15.75	2	69.3	0.0240	67.6	0.0244
Run5	17.6	15.75	2	139	0.0248	68.2	0.0256
Run6	35.4	15.75	2	279	0.0294	66.8	0.0290
Run7	8.8	3.93	2	17.3	0.0140	67.4	0.0140
Run8	8.8	7.88	2	34.7	0.0179	68.6	0.0189
Run9	1.7	15.75	4	6.7	0.0110	65.9	0.0107
Run10	5.3	15.75	4	20.9	0.0140	67.4	0.0141
Run11	8.8	15.75	4	34.7	0.0177	66.3	0.0174

Table 2.2 Test conditions

反応率の上限値 *X*_{max} は実験ごとに変動したが,UV 照射条件との明確な相関 は見られず,Run 1–11 の平均値が 67.0%と Figure 2.6 から求めた 67.4%と近い値 を示したことから,*X*_{max} は UV の照射条件には依存しないと考えられる.

次に,総括反応速度定数 K_{all}について解析するため, X_{max} を 67.4% に固定して, Eqs. (2.20), (2.21), (2.22) から総括反応速度定数 K_{all} を再計算して Table 2 に
併記した. 再計算した総括反応速度定数 K_{all} [1/min] と PVC 充填量 1 mol あたりに対して単位時間に照射した紫外線エネルギーI [mW/mol] の関係を Figure 2.8 に示した.

Decker *et al.* [7] は、PVC フィルムの光塩素化反応速度が、紫外線の照射強度 E_0 [mW/cm²] の 0.5 次に比例すると報告している.本章でも、総括反応速度定数 K_{all} が Iに対し次数を持つと考えて、Figure 2.8 に近似式を併記したが、Iが約 70 mW/mol までは、総括反応速度定数 K_{all} はIの 0.36 次に比例する ことがわかった.この次数が持つ意味については、今後の検討が必要である



Fig.2.8 Relationship between overall reaction rate constant Kall and UV irradiation power I

が、Decker らの次数と異った理由は、総括反応速度定数が Eq. (2.15)中の飽和 度 b の影響を含むからであろう.なお、本研究の範囲では、光を照射しないと 反応が進まないことを確認しており、*I*=0 で原点をとおる.

*I*が約70 mW/molを超えると次数が0.12 に低下し,*I*の増加に対する*K*_{all}の 上昇が明らかに抑えられた.この閾値が存在する原因についても今後の検討が 必要であるが,次の1),2)のように考えている.

1) 過剰な紫外線エネルギーを供給しても, Eq. (2.5) の反応が進まず塩素ラジ カル量が増えないか, Eq. (2.8) の再結合がたくさん起こる.

2) 反応速度が速くなることで PVC が反応場を移動している間に樹脂中の塩素 が消費され、物質移動が律速になる. いずれにしろ、本節の結果から乾式光反応装置における PVC の光塩素化反応においては、効率の良い光照射条件が存在することが示唆された.

2.3.4 容器回転型反応器における回転数の影響

粉体の混合条件が総括反応速度定数に及ぼす影響を調べるために,容器回転型反応器を用いて,反応温度 343 K,供給塩素ガス濃度を 100 vol.%,紫外線の照射強度 *E*₀ を 8.8 mW/cm²,粉体の受光面積 *S* を 15.75 cm², PVC の充填量を 4 mol に固定して,回転数を 30–75 rpm に変化して塩素化実験を行った.反応率の上限値 *X*_{max} を 67.4%に設定し,Eqs. (2.20), (2.21), (2.22) から求めた総括反応速度定数 *K*_{all} と回転数の関係を Figure 2.9 に示す



Fig.2.9 Relationship between overall reaction rate constant Kall and rotation speed

回転数を 30 から 60 rpm に上昇させると総括反応速度定数 *K*_{all} が 0.0138 min⁻¹ から 0.0174 min⁻¹ に約 25%大きくなった.しかし 75 rpm まで上昇させても, *K*_{all} は 0.0179 min⁻¹ でありほとんど増加しなかった.

回転数が低いと粉体の移動速度が小さくなるため、反応場での PVC の滞留 時間が長くなる.またトレーサー粒子を用いて、本章で用いた容器回転型反応 器の粉体混合性を確認したところ、数回転は外周部に滞留してから徐々に内部 に混合していく様子が確認できた.つまり、低回転数では紫外線の照射部(反 応場)の近傍に樹脂が滞留しやすいと考えられる.結果として、PVC 中への塩 素の物質移動が追いつかず、Eq. (2.15)における飽和度 b が小さくなるため、 総括反応速度定数が小さくなったと考えている.

以上から,乾式光反応装置における PVC の光塩素化反応においては,反応 条件に応じた粉体の混合条件の設定も重要であることが示唆された.

2.4 結言

本章では、粉体の乾式光反応装置の設計や工業化に向けた知見の蓄積を目的 として、乾式光反応装置として容器回転型と流動層型の反応器を用いて、ポリ 塩化ビニル樹脂 (PVC)の乾式光塩素化反応を行った.反応器内における PVC の反応挙動を反応場と非反応場 (紫外線が届かない領域)からなる2相モデル で整理し、反応場における反応速度定数を平均反応速度定数 kuv、反応場におけ る PVC 中の塩素濃度を平均塩素濃度 [Cl₂] av とし、それぞれを一定とみなす ことで、局所反応系でおこる現象を簡略化して反応速度解析を行った.その結 果、PVC 濃度と気相中の塩素ガス濃度から構成する簡便で実用的な総括反応速 度式を提示し、容器回転型および流動層型反応器に適用可能なことを示した.

総括反応速度は、PVC 濃度の 1 次,気相中の塩素ガス濃度の 0.5 次となった.また、PVC の塩素化反応には、反応温度に依存する上限値 *X*_{max} が存在することが示唆された.総括反応速度定数 *K*_{all} [1/min] は温度に対してアレニウス式にしたがった.*K*_{all} と反応器への PVC 充填量 1 mol あたりに対して単位時間に照射した紫外線エネルギー*I* [mW/mol] には強い相関関係が見られた.*I*が約70 mW/mol を閾値として *I* の増加に対して総括反応速度定数 *K*_{all} の上昇が抑えられたことから、効率の良い光照射条件が存在することがわかった.さらに、容器回転型反応器における回転数を 30 から 60 rpm に上昇すると *K*_{all} が約25%大きくなったが、それ以上に上昇させても *K*_{all} はほとんど変化しなかった.すなわち、最適な粉体の混合条件の設定も重要であることがわかった.

以上より,乾式光反応装置における PVC の光塩素化挙動を明らかにし,実 用的な総括反応速度式を提示できた.今後,総括反応速度定数と反応条件,特 に光照射条件と混合条件の関係を一層明確化することによって,効率の良い乾 式光反応装置の設計や運転条件の設定が可能となる.

- 36 -

Nomenclature

а	= conversion factor of $[Cl_2]_{gas}$ into $[Cl_2]_{gas_v}$	$[mol/m^3]$
b	= virtual factor to calculate [Cl ₂] _{av}	[-]
$[Cl_2]$	= concentration of chlorine in a PVC	[mol/m ³]
$[Cl_2]_{av}$	= average concentration of chlorine in a reaction zone	[mol/m ³]
[Cl ₂] _{gas}	= concentration of gas-phase chlorine	[mol/m ³]
[Cl ₂] _{gas_}	v= volume fraction of gas-phase chlorine	[-]
[Cl ₂] _{sat}	= equilibrium concentration of chlorine in a PVC	[mol/m ³]
[CPVC]	= concentration of generated CPVC	[mol]
E_0	= UV irradiance on the incident surface of UV	[mW/cm ²]
F_{C12}	= flow rate of chlorine	[mmol/min]
$F_{\rm N2}$	= flow rate of nitrogen	[mmol/min]
Η	= Henry's solubility constant	[-]
[HCl]	= concentration of generated hydrogen chloride	[mol]
Ι	= UV irradiation power	[mW/mol]
<i>k</i> _{all}	= reaction rate constant in a reactor	$[m^{1.5} \cdot mol^{-0.5} \cdot min^{-1}]$
K _{all}	= overall reaction rate constant	[min ⁻¹]
k _{uv}	= average reaction rate constant in a reaction zone	$[m^{1.5} \cdot mol^{-0.5} \cdot min^{-1}]$
k_1	= reaction rate constant of Eq. (2.5)	[min ⁻¹]
k_2	= reaction rate constant of Eq. (2.6)	$[m^{1.5} \cdot mol^{-0.5} \cdot min^{-1}]$
<i>k</i> ₃	= reaction rate constant of Eq. (2.7)	$[m^{1.5} \cdot mol^{-0.5} \cdot min^{-1}]$
k_4	= reaction rate constant of Eq. (2.8)	[min ⁻¹]
[PVC] ₀	= initial concentration of PVC	[mol]
[PVC]	= concentration of PVC during chlorination	[mol]

V_{all}	= volume of PVC in a reactor	[m ³]
$V_{\rm uv}$	= volume of PVC in a reaction zone	[m ³]
S	= UV receiving area	[cm ²]
Т	= temperature	[K]
t	= time	[min]
W _{PVC}	= initial weight of PVC	[g]
W _{HCl}	= weight of generated hydrogen chloride	[g]
Χ	= chlorination ratio	[%]
X _{max}	= upper limit of chlorination ratio	[%]

2	- wave length of LW light source	[nm]
Λ	- wave length of U v light source	11 111
	6 6	L 3

Literature Cited

- Komoroski, R. A., R. G. Parker and M. H. Lehr; "50.3-MHz carbon-13 NMR Study of Chlorinated Poly(vinyl chloride) Microstructure and the Mechanism of Chlorination," Macromolecules, 15, 844-848 (1982)
- [2] Komoroski, R. A., R. G. Parker and J. P. Shockcor; "Carbon-13 NMR Microstructural Analysis of Chlorinated Poly(vinyl chloride) in Terms of Three-Carbon Sequence," Macromolecules, 18, 1257-1265 (1985)
- [3] Barriere, B., M. Glotin and L. Leibler; "An Analysis of the Reaction-Diffusion Mechanism Governing the Chlorination Process of Polyvinyl Chloride," J. Polym. Sci., B, Polym. Phys., 38, 3201-3209 (2000)
- [4] Wachi, S., H. Morikawa and H. Inoue; "Conversion Distribution in Diffusion-Governed Chlorination of Polyvinyl Chloride," AIChE J., 34, 1683-1690 (1988)
- [5] Cao, C., Q. Yang, D. Mao and Y. Cheng; "Theoretical Investigation on Correlation between Steric Effects and Selectivity in Gas-solid Chlorination of Polyvinyl Chloride," Chem. Eng. Sci., 151, 64-78 (2016)
- [6] Press, W. H., B. P. Flannery, S. A. Teukolsky and W. T. Vetterling; Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing, 3rd ed., pp.899-921, Cambridge University Press, New York, (2007)
- [7] Decker, C., M. Balandier and J. Faure; "Photochlorination of Polyvinyl Chloride," J. Macromol. Sci., 16, 1463-1472 (1981)

Appendix

本章の本文中に示した Eqs. (2.5), (2.6), (2.7), (2.8) の各素反応式から,各成分 濃度の時間変化は,以下の Eqs. (A-1) – (A-6) で表される.

$$\frac{d[Cl^{\cdot}]}{dt} = 2k_1[Cl_2] - k_2[CH_2 - CHCl][Cl^{\cdot}] + k_3[CH^{\cdot} - CHCl][Cl_2] - 2k_4[Cl^{\cdot}]^2 \quad (A - 1)$$

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{CH}^{\cdot} - \mathrm{CHCl}]}{\mathrm{d}t} = k_2[\mathrm{CH}_2 - \mathrm{CHCl}][\mathrm{Cl}^{\cdot}] - k_3[\mathrm{CH}^{\cdot} - \mathrm{CHCl}][\mathrm{Cl}_2] \qquad (A-2)$$

$$\frac{d[Cl_2]}{dt} = -k_1[Cl_2] - k_3[CH^{-} - CHCl][Cl_2] + k_4[Cl^{-}]^2$$
(A-3)

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{CH}_2 - \mathrm{CHCl}]}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}[\mathrm{PVC}]}{\mathrm{d}t} = -k_2[\mathrm{CH}_2 - \mathrm{CHCl}][\mathrm{Cl}^{-}] \qquad (A-4)$$

$$\frac{d[CHCI - CHCI]}{dt} = \frac{d[CPVC]}{dt} = k_3[CH^{-} - CHCI][Cl_2] \qquad (A-5)$$

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{HCl}]}{\mathrm{d}t} = k_2[\mathrm{CH}_2 - \mathrm{CHCl}][\mathrm{Cl}^{-}] \tag{A-6}$$

塩素ラジカル Cl⁻と PVC ラジカルー(CH⁻ – CHCl)ーに対して,定常状態近似 を適用すると Eq. (A-1)=Eq. (A-2)=0 となるので, Eq. (A-1) と Eq. (A-2)を足せ ば, Eq. (A-7) が得られ, Eq. (A-2) から Eq. (A-8) を得る.

$$k_1[Cl_2] = k_4[Cl^{-}]^2$$
 (A - 7)

$$k_2[CH_2 - CHCl][Cl] = k_3[CH - CHCl][Cl_2]$$
(A - 8)

Equation (A-5) に Eqs. (A-7), (A-8) を代入すると, CPVC の生成反応速度式として, Eq. (A-9) が導かれる.

$$\frac{d[CPVC]}{dt} = k_3[CH^{-} - CHCl][Cl_2] = k_2[CH_2 - CHCl][Cl^{-}] = k_2 \cdot \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [PVC][Cl_2]^{0.5}$$
(A - 9)

3章 粉体の乾式光反応装置の性能評価に向けた 光応答型トレーサーの開発

概要

乾式光反応装置内において粉体が受け取った紫外線エネルギーを把握した り、光反応挙動を解析することにより、粉体の乾式光反応装置の性能評価を行 うために、紫外線を吸収すると酸を発生する光酸発生剤とpH指示薬であるメ チルオレンジをポリ塩化ビニル樹脂 (PVC) に担持させ、紫外線の照射によっ て変色する光応答型トレーサーを作製した.紫外線の照射により生じるトレー サーの色の変化をビデオカメラで撮影し、得られた画像を解析することで、色 の変化を RGB 値の緑成分の変化として連続的かつ定量的に検出する手法を開 発するとともに、トレーサーの色の変化量が、照射された紫外線のエネルギー 量と比例することを確認した.また、光酸発生剤の量とメチルオレンジの量を 適切な比率で担持した光応答型トレーサーは、RGB 値の緑成分の変化速度を解 析することで、みかけの光反応速度定数(色の変化量から算出した速度定数で あるため、みかけの光反応速度定数とした)を決定できた.以上より、乾式光 反応装置における光反応を可視化でき、反応器内部で粉体が受け取った紫外線 エネルギーの把握や光反応挙動の解析を可能とする光応答型トレーサーを開発 することができた.

3.1 緒言

2章では、粉体の乾式光反応装置の設計や工業化に向けた知見を蓄積するこ とを目的として、容器回転型と流動層型の乾式光反応装置におけるポリ塩化ビ ニル樹脂(PVC)の光塩素化挙動を解析した.その結果、反応器内のPVC濃度 と気相中の塩素ガス濃度から構成する簡便で実用的な総括反応速度式を提示 し、乾式光反応装置におけるPVCの光塩素化挙動を明らかにした.また今 後、総括反応速度定数と反応条件、特に光照射条件と混合条件の関係を一層明 確化することで、効率の良い乾式光反応装置の設計や運転条件の設定が可能と なることを示した.

しかし,光照射条件や混合条件と総括反応速度定数との関係をより深く調べ るためには,乾式光反応装置の内部で実際に粉体が受け取った紫外線エネルギ ーの把握や光反応挙動を解析する手法を開発することが必要である.これは同 時に,対象とする光反応系や反応器の型式(容器回転型や流動層型など)が変 わっても応用展開が可能で,実用的な乾式光反応装置の設計手法を提示するこ とにもなる.

したがって、本章では、粉体の乾式光反応装置の性能評価に用いるために、 反応器内における粉体の光反応挙動(混合挙動を含む)の把握や紫外線の照射 効率の評価を可能にする光応答型トレーサーを作製し、その特性を評価した. 具体的には、紫外線を吸収すると酸を放出する光酸発生剤[1]とpH指示薬と して一般的なメチルオレンジをポリ塩化ビニル樹脂(PVC)に担持させ、紫外 線の照射により変色する光応答型トレーサーを調製した.次に、紫外線照射に よるトレーサーの色の変化を連続的かつ定量的に測定し、色の変化量と色の変 化速度からトレーサーの光反応挙動を解析する手法を開発するとともに、光酸 発生剤とメチルオレンジの担持量の影響を調査した.

3.2 実験方法

3.2.1 光応答型トレーサーの調製

光酸発生剤(CPI-210S, San-Apro Ltd.) およびメチルオレンジ(0.10% w/v 水 溶液, Wako Pure Chem. Ind., Ltd.) をメタノール(20 mL, Nacalai Tesque Inc.,
GR)に添加し,続いて PVC 粉末(2.0 g, Kaneka Co.) をこの溶液に添加した.
内容物をよく混合した後,328 K で一晩真空乾燥して光応答型トレーサーを得た.本章では、PVC の重量に対し光酸発生剤を X [wt%]、メチルオレンジを Y [wt%] 担持した光応答型トレーサーを HA(X)-MO(Y)/PVC と表記する.

3.2.2 紫外線の照射実験

紫外線の照射実験に用いた装置を Figure 3.1 に示す.2 台のジャッキの上に ホウケイ酸ガラス製のペトリ皿(底面積 28.3 cm²)を置き,その下に紫外線光 源としてブラックライト(FLR25T6BLB/M, DN Lighting Co. Ltd)を設置して,



Fig.3.1 Photoreaction apparatus

- 44 -

ペトリ皿に向かって上方に紫外線(λ =300-400 nm)を照射した.受光部の面 積 Sは 2.6 cm²となるようにアルミテープで調整し,紫外線の照射強度 E_0

[mW/cm²]は、紫外線強度計(UV-340C, Custom Co.)を受光部にあてて測定し、所定の強度になるようにペトリ皿とブラックライトの距離を調整した.

続いて、受光部の上に 0.2gの光応答型トレーサーを一様に盛った後、紫外線を 15 min 照射し、ペトリ皿上部に固定したビデオカメラ(HDR-XR500V, SONY)でトレーサーの色の変化の様子を撮影した.撮影時は、実験装置の周囲を遮光カーテンで囲い、周囲の環境が一定の照度となるように管理したが、カメラ側の絞りや感度などの条件は標準設定(自動調整)とした.

3.2.3 光応答型トレーサーの色変化の解析

紫外線の照射による光応答型トレーサーの色の変化を定量的に解析するため に、動画再生ソフトウェアである GOM player (GRETECH JAPAN)を用いて、 光照射実験のビデオ撮影により得た 15 min の動画から、5 s 間隔で静止画像を 180 枚切り出した.

次に,濃度変位計測ソフトウェアである Gray-val (Library Co., Ltd.)を用い て,各静止画像内の特定領域の RGB 値(色を指定するための値であり,光の3 原色の赤,緑,青の成分の強さをそれぞれ0から255の256 階調の範囲で表し て256³通りの色を表現している[2])を抽出した.具体的には,画像1枚あた り解析領域として5箇所を指定し,得られた5つの RGB 値の平均値をその画 像における RGB 値とした.180 枚分の RGB 値を連続的に繋ぎ合わせたデータ を光応答型トレーサーの15 min 間の色の変化とした.

3.3 実験結果および考察

3.3.1 光応答型トレーサーの色変化の測定

紫外線の照射によって光応答型トレーサーに色の変化が生じたとしても、光 酸発生剤から発生した酸による影響か、PVC やメチルオレンジの分解の影響か を判断できない.そこで光酸発生剤を担持させず HA (0.00)-MO (0.10) / PVC に 調製した光応答型トレーサーに紫外線を照射した結果、色の変化は見られなか った.したがって、本章の紫外線照射条件では、PVC やメチルオレンジが分解 して色の変化を起こすことはないと考えられる.

次に, HA (0.25)–MO (0.1) / PVC に調製した光応答型トレーサーに紫外線を照 射した結果, Figure 3.2 に示すとおりトレーサーの色が黄白色から赤色へと変 化した.



Fig. 3.2 Color change of the photoresponsive tracer under UV irradiation

撮影した動画を 3.2.3 に示した方法で解析して得た RGB 値の時間変化を Figure 3.3 に示す. Figure 3.3 から,紫外線を照射すると RGB 値の赤および青 成分はほとんど変化せず,緑成分だけが減少することがわかった.つまり,紫 外線の照射による光応答型トレーサーの色変化は,RGB 値の緑成分の変化とし て連続的かつ定量的に測定できることがわかった.



Fig. 3.3 Trend in RGB values of the photoresponsive tracer under UV irradiation Tracer: HA (0.25) – MO (0.10) / PVC

3.3.2 紫外線の照射強度およびエネルギーの影響

光応答型トレーサーの色の変化に及ぼす紫外線の照射強度とエネルギーの影響を調べるために、HA (0.25)-MO (0.10) / PVC に調製した光応答型トレーサー を用いて、照射強度 $E_0=2.4$ 、3.8 mW/cm² で光照射実験を行った.トレーサー が受け取った紫外線の照射エネルギー [J] は、紫外線の照射時間 t [s]、紫外 線の照射強度 E_0 [mW/cm²] および受光面積 S [cm²] の積で計算した.

Figure 3.4 は, 照射したエネルギーと RGB 値の緑色成分の変化量の絶対値 (=色の変化量)の関係を示す.緑色成分の絶対値は, Eq. (3.1)を用いて計算 した.

絶対値 =
$$\left| \left[\text{RGB} \ \text{id} \right] - \left[\text{RGB} \ \text{id} \right]_0 \right|$$
 (3.1)



Fig.3.4 Relationship between the irradiant energy and the transition in the intensity of green component.

[RGB 値] ₀は初期値である.たとえば,RGB 値が(193,183,161)から(192,163,159)に変化した場合,緑成分の変化量の絶対値は20になる.

Figure 3.4 から、本実験で設定した紫外線照射強度の範囲では、光応答型トレーサーは照射された紫外線のエネルギー量に応じて、色が変化することを確認した.すなわち、光応答型トレーサーの色の変化量を測定することで、反応器内でトレーサーが受け取った紫外線エネルギーを把握することができる.

3.3.3 光応答型トレーサーの反応速度解析

光応答型トレーサーの表面上では,紫外線の照射により光酸発生剤(HA) が酸(H⁺)を放出する反応(Eq.(3.2))が起こり,続いて放出された酸と黄色 を呈するメチルオレンジ(MO⁻)が反応して赤色を呈するメチルオレンジ (HMO)が生成する反応(Eq.(3.3))が進むと考えられる.

$$\begin{array}{c} h\nu \\ \text{HA} \rightarrow \text{H}^{+} + \text{A}^{-} \\ k_{1} \end{array}$$
(3.2)

$$H^{+} + MO^{-} \underset{k_{3}}{\overset{\sim}{\approx}} HMO$$
(3.3)

ここで、k1,k2およびk3は各反応の速度定数である.

紫外線の照射によるトレーサーの変色は, Eq. (3.3)の反応を見ていることに なるが,乾式光反応装置の内部で粉体が受け取った紫外線エネルギーを把握す るだけでなく,光応答型トレーサーを活用して,反応装置内での粉体の光反応 挙動をより深く理解するためには, Eq. (3.2)の光反応速度定数 k₁を知る必要が ある.

トレーサー表面の HA, H⁺および HMO の濃度の時間 *t* [s] に対する変化 は, 次の Eqs. (3.4), (3.5), (3.6) で示される.

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{HA}]}{\mathrm{d}t} = -k_1[\mathrm{HA}] \tag{3.4}$$

$$\frac{d[H^+]}{dt} = k_1[HA] - k_2[H^+][MO^-] + k_3[HMO]$$
(3.5)

$$\frac{d[HMO]}{dt} = k_2[H^+][MO^-] - k_3[HMO]$$
(3.6)

紫外線の照射によって発生した酸(H⁺)が速やかに消費されると仮定して, Eq. (3.5)=0とおくと Eq. (3.7)が得られ,これを解くと Eq. (3.8)となる.

$$-\frac{\mathrm{d}[\mathrm{HA}]}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}[\mathrm{HMO}]}{\mathrm{d}t} = k_1[\mathrm{HA}] \tag{3.7}$$

 $[HMO] = [HA]_0 (1 - e^{-k_1 t})$ (3.8)

ここで, [HA] 0は光酸発生剤の初期濃度である.

松田ら [3] は、メチレンブルー水溶液の濃度と水溶液の写真から抽出した RGB 値に強い相関があることを報告しており、RGB 値がメチレンブルー濃度 と相関する無次元量として取り扱えることを示している.そこで本章では、紫 外線の照射による RGB 値の緑色成分の変化量が、生成した赤色を呈するメチ ルオレンジ (HMO) の濃度に比例すると仮定して反応速度解析を行った.具体 的には、紫外線の照射による RGB 値の緑色成分の変化量を Eq. (3.1) から計算 し、生成した HMO の仮想濃度 [HMO] と定義した.濃度の単位が無次元にな るため、仮想濃度を表すことを明確に示すため、便宜上、単位を GVAL (Green Value の略) とした.同様に HA、H⁺、MO⁻の仮想濃度もそれぞれ [HA]、

[H⁺], [MO⁻] とした. すなわち, Equation (3.3) から1 GVAL の [H⁺] と1
 GVAL の [MO⁻] の反応により, RGB 値の緑色成分を1変化させる1 GVAL の
 [HMO] が生成することを意味する.

Figure 3.5 に HA (0.25)–MO (0.10) / PVC に調製した光応答型トレーサーに光 照射した実験結果を,縦軸を HMO の仮想濃度として示す.この結果を以下の 1),2) に示すように解析して,光応答型トレーサーのみかけの光反応速度定 数 k_1 (仮想濃度から算出した速度定数であるため,みかけの光反応速度定数と した.)を求めた. 1) Figure 3.5 から反応の終点(Figure 3.5 および後述の Figure 3.6 の結果より、 本条件ではメチルオレンジが光酸発生剤より過剰に担持されたと推測されるた め、光酸発生剤の初期濃度と等しい)を大よそ読みとり、[HA] $_0$ =28–33 GVAL の間で設定しながら、 k_1 を変化させて Eq. (3.8) を繰り返し計算した.

2) Equation (3.9) に示す実験値と計算値の差分を最小化する [HA] $_{0}$ と k_{1} の組 み合わせを算出した.

$$\operatorname{Error} = \sum_{n} (C_{\exp} - C_{\operatorname{cal}})^{2}$$
(3.9)

Cexp と Ccal はそれぞれ実験値と計算値である.



Fig. 3.5 Comparison of experimental result with calculated data obtained

from Eqs. (3.1), (3.8), (3.9)

Tracer: HA (0.25) – MO (0.1) / PVC

Fitting Parameters: $k_1 = 2.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, [HA]₀ = 29 GVAL

1), 2)の解析の結果, $[HA]_0=29$ GVAL, $k_1=2.6 \times 10^{-3}$ s⁻¹を得た. この $[HA]_0$ および k_1 から計算した HMO の仮想濃度の時間変化を Figure 3.5 に併 記したが,実験結果と非常によく一致した. すなわち,本手法によって色の変 化速度を解析することで光応答型トレーサーのみかけの光反応速度定数 k_1 が算 出できることがわかった.

3.3.4 光酸発生剤とメチルオレンジの担持量の影響

光源近傍のみで反応が起こる乾式の光反応装置での使用を想定すると、迅速 な観察を可能にするために、光応答型トレーサーには高い反応性が求められ る.そこで光酸発生剤の担持量のみを4倍としたトレーサー(HA(1.00)-MO (0.10)/PVC)を調製して、紫外線を照射した結果をFigure 3.6 に示す.



Fig. 3.6 Comparison of experimental result with calculated data obtained from Eqs. (3.1), (3.8), (3.9)

Tracer: HA (1.00) – MO (0.1) / PVC

Fitting Parameters: $k_1 = 2.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, [HA]₀ = 103 GVAL

想定したとおり,光酸発生剤の担持量を増加することで反応速度(色の変化 速度)を速くすることができた.しかし,HMOの仮想濃度が約48 GVALで色 の変化が飽和した.これは光酸発生剤が発生した酸に対して,メチルオレンジ の担持量が不足したためと考えられる.

この結果を検証するために、HMO の仮想濃度の最大値を 48 GVAL に設定 し、Figure 3.5 の実験結果より得たみかけの反応速度定数 $k_1 = 2.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ を用 いて、Equation (3.9) に示す実験値と計算値の差分を最小化する [HA] $_0$ を計算 した結果、[HA] $_0 = 103$ GVAL (Figure 3.5 の 3.6 倍)を得た.計算結果を Figure 3.6 に併記したが、HA の初期濃度を 4 倍にしたのに対し、初期濃度を 3.6 倍に設定するだけで、実験結果と計算結果が良く一致しており、実験精度 を考えてもほぼ妥当な結果と判断できる.

次に、メチルオレンジの担持量の影響を確認するために、メチルオレンジの 担持量のみを2倍としたトレーサー(HA(0.25)–MO(0.20)/PVC)を調製し、 紫外線を照射した結果を Figure 3.7 に示す. Figure 3.5 から得た [HA] $_0$ =29 GVAL、 k_1 =2.6 × 10⁻³ s⁻¹で計算した結果も併記した.

Figure 3.7 に示すとおり、メチルオレンジの担持量を増やすと、反応速度が低下し、実験結果と計算結果もうまく一致しなかった.本章で用いた解析手法の前提では、Equation (3.2) が律速反応であり、メチルオレンジの担持量を増やしても、Equation (3.3)の反応速度が速くなるだけで、みかけの光反応速度定数 k₁は変化しないはずである.

この原因を調査するために,酸とメチルオレンジの反応挙動(Eq. (3.3))を 確認した.具体的には,pHを1から7に調整した水溶液にメチルオレンジを 滴下して色の変化を写真に取り,画像解析からRGB値を抽出した.結果を Figure 3.8 に示す.



Fig. 3.7 Comparison of experimental result with calculated data obtained

from Eqs. (3.1), (3.8), (3.9)

Tracer: HA (0.25) - MO (0.2) / PVC

Fitting Parameters: $k_1 = 2.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, [HA]₀ = 29 GVAL



Fig. 3.8 RGB green value of methyl orange water solution at various pH

Figure 3.8 からメチルオレンジは, pH が 2 から 6 の範囲でのみ RGB 値の緑成 分が減少し,特に pH が 3 から 5 の間で大きく変色することがわかる. すなわ ち,光酸発生剤の担持量に対して,メチルオレンジの担持量が多すぎる条件で は,トレーサー表面の pH があまり下がらないため,色の変化量が小さくな り,結果としてみかけの光反応速度定数 k₁が小さくなると想定される. 逆に, 光酸発生剤の担持量に対し,メチルオレンジの担持量が少ない条件では,瞬間 的に変色してしまうため,光反応挙動の解析に用いるのは難しくなると考えら れる.

以上から,光応答型トレーサーの調製においては,光酸発生剤とメチルオレ ンジの担持量を適切な比率に保つ必要があることがわかった.

3.4 結言

本章では、乾式光反応装置内において粉体が受け取った紫外線エネルギーの 把握や光反応挙動を解析することで、粉体の乾式光反応装置の性能評価を行う ために、紫外線を吸収すると酸を発生する光酸発生剤とpH指示薬であるメチ ルオレンジをポリ塩化ビニル樹脂 (PVC) に担持させ、紫外線の照射によって 色が変化する光応答型トレーサーを調製して、その特性を評価した.

作製した光応答型トレーサーの色の変化は、市販のビデオカメラと画像解析 ソフトを用いるだけの大変簡便な方法で、RGB 値の緑成分の変化として連続的 に測定、定量が可能であり、照射された紫外線のエネルギー量に応じて色が変 化することを確認した.

また,光酸発生剤の量とメチルオレンジの量を適切な比率で担持した光応答型トレーサーは,RGB 値の緑成分の変化速度を解析することで,みかけの光反応速度定数を決定できることを示した.

以上より,乾式光反応装置における光反応を可視化でき,反応器内部で粉体 が受け取った紫外線エネルギーの把握や光反応挙動の解析を可能とする光応答 型トレーサーを開発することができた.

Nomenclature

A^{-}	= conjunction base of photoacid generator	
E_0	= UV irradiance on the incident surface of UV	[mW/cm ²]
H^+	= proton	
$[\mathrm{H}^+]$	= virtual concentration of proton	[GVAL]
HA	= photoacid generator	
[HA]	= virtual concentration of HA	[GVAL]
HMO	= red-form of methyl orange	
[HMO]	= virtual concentration of HMO	[GVAL]
k_1	= apparent reaction rate constant of Eq. (3.2)	[s ⁻¹]
k_2	= apparent reaction rate constant for forward reaction of Eq. (3.3) [$\text{GVAL}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]
<i>k</i> ₃	= apparent reaction rate constant for reverse reaction of Eq. (3.3)	[s ⁻¹]
MO^{-}	= yellow-form of methyl orange	
$[MO^{-}]$	= virtual concentration of MO ⁻	[GVAL]
S	= UV receiving area	[cm ²]
Х	= amount of HA on the tracer	[wt%]
Y	= amount of MO ⁻ on the tracer	[wt%]
λ	= wave length of UV light source	[nm]

<subscript>

0 = initial condition

Literature Cited

- [1] Tsunooka, M.; "Recent Trends of Photo-Initiation Technology," Kobunshi, 45, 786-89 (1996) (in Japanese)
- [2] Kamata, S.; "Distribution Analysis of Digital Data -Luminance Analysis from Digital Image," UNISYS TECH. REV., 87, 78-87 (2005) (in Japanese)
- [3] Matsuda, M., H. Tokushige, M. Kawakami and H. Suzuki; "Evaluation on Methylene Blue Absorption Property of Porous Concrete Containing Natural Zeolite by Using Absorbance and RGB Value," Cem. Sci. Concr. Technol., 66, 259-265 (2012) (in Japanese)

4章 光応答型トレーサーを用いた

粉体の乾式光反応装置の性能評価

概要

ポリ塩化ビニル樹脂(PVC)に光酸発生剤とメチルオレンジを担持させて作 製した紫外線を照射すると変色する光応答型トレーサーを用いて、粉体の乾式 光反応装置の性能評価を行った。流動層型反応器内で流動化させたトレーサー に紫外線を照射し、ビデオカメラで撮影して得た画像から、トレーサーの色の 変化を RGB 値の緑成分の変化として連続的かつ定量的に検出した.また, RGB 値の緑成分の変化速度から、流動層型反応器におけるトレーサーのみかけ の光反応速度定数(色の変化量から算出した速度定数であるため、みかけの光 反応速度定数とした)を決定した、次に、直径の異なる3種類の流動層型反応 器を用いて、反応器に供給する空気の空塔速度、トレーサーの充填量、紫外線 の照射強度を変化させた条件で、トレーサーの光反応を行った。十分に速い空 塔速度では、光反応速度定数は、トレーサーの充填量1kg あたりに単位時間に 照射した紫外線エネルギーP [W/kg] に比例することがわかった. さらに石英 ガラスセルに充填したトレーサーに紫外線を照射して色の変化を解析した結果 から、粉体層中への紫外線の透過挙動がランベルト・ベールの法則にしたがう ことを確認した.これらの結果をもとに、流動層型反応器内のトレーサーの光 反応挙動が反応場と非反応場からなる単純な2相モデルで表現できることを示 した.以上より、極めて簡便な光応答型トレーサーを用いた乾式の光反応装置 の性能評価法を確立した.本方法は、反応挙動を可視化できるため直感的にも 理解し易く,粉体の乾式光反応装置の設計に有用である.

- 59 -

4.1 緒言

3章では、乾式光反応装置の内部で粉体が受け取った紫外線エネルギーの把 握や光反応挙動の解析を行うために、紫外線を吸収すると酸を放出する光酸発 生剤[1]とpH指示薬であるメチルオレンジをPVCに担持させることで、紫 外線の照射により色が変化する光応答型トレーサーを開発した.その反応特性 を評価した結果、乾式の光反応装置の性能評価に活用できることを示した.

本章では、光応答型トレーサーを充填した流動層型の乾式光反応装置を用い て光反応実験を行い、その挙動を解析して乾式光反応装置の性能評価を行っ た.具体的には、反応器内部で流動化している光応答型トレーサーに様々な条 件で紫外線照射を行い、色の変化を連続的かつ定量的に測定、解析することで みかけの光反応速度定数(色の変化量から算出した速度定数であるため、みか けの光反応速度定数とした)を求めた.また、トレーサーの充填層の色変化速 度を調べることで、粉体層中への紫外線の透過挙動を解析した.さらに、反応 器内のトレーサーの光反応挙動が、反応場と非反応場からなる2相モデルで解 析できるかを検証した.

4.2 実験方法

4.2.1 光応答型トレーサーの調製

3章の結果より、光応答型トレーサーは、光酸発生剤とメチルオレンジを適切な比率で担持させる必要がある。その後の検討により、担持量の最適化を行い、本章では基材となる PVC に対して光酸発生剤が 0.25 wt.%、メチルオレンジが 0.0067 wt.%となるように光応答型トレーサーを調製した。

ディスポカップに入れた PVC 粉末(720 g, Kaneka Co.)に、メチルオレンジ (0.10 % w/v 水溶液, Wako Pure Chem. Ind., Ltd.)を 48 mL 加えてよく混合した 後,室温の真空デシケーター内で一昼夜乾燥した.乾燥後の PVC 粉末 に、光 酸発生剤(1.8 g, CPI-210S, San-Apro Ltd.)をメタノール(20 mL, Nacalai Tesque Inc., GR)に溶解した溶液を全量加えてよく混合した後、再び室温の真空デシケ ーター内で一昼夜乾燥して光応答型トレーサーを得た.トレーサー粒子の体積 平均粒子径 D_p [μ m],真密度 ρ_s [kg/m³],かさ密度 ρ_b [kg/m³],最小流動化速 度 U_{mf} [m/s] を Table 4.1 に示す.

D_p	$ ho_{s}$	$ ho$ $_b$	U_{mf}
[µm]	$[kg/m^3]$	$[kg/m^3]$	[m/s]
150	1400	560	0.012

 Table 4.1 Properties of tracer particles

4.2.2 流動層型反応器を用いた光反応実験

実験装置を Figure 4.1 に示す. 使用した流動層型反応器は、ホウケイ酸ガラス製で直径 φ =20,40,80 mmの3種類である. 直径 φ =20,40 mmの反応器



Fig. 1 Experimental set up for fluidized bed reaction

のガス分散板はガラス焼結体で,直径 φ=80 mm の反応器は 4 mm ピッチ正三 角形配列で 0.7 mm の孔を 300 個あけた多孔板(開孔率=2.3%)を用いた.

反応器に光応答型トレーサーを充填し、反応器内に空気を送り込んでトレー サーを流動化した. 続いて、反応器側面に設置した紫外線 LED 照射装置 (λ = 365 nm, LED365-9UV033B, Optcode Co.)を点灯して反応を開始した. 粉体層表 面(受光部)の紫外線の照射強度 E_0 [mW/cm²] は、実験開始前に紫外線強度 計(C9536-02, H9958-02, Hamamatsu Photonics K. K.)で測定し、所定の強度に なるように光源の電流値と光源と反応器の距離を調整した. 紫外線の受光面積 S [cm²] は、紫外線の透過を防ぐシートを反応器側面に貼り付けて調整した. 光源に対して 90 度の角度にビデオカメラ(HDR-XR500V, SONY)を設置して 反応(トレーサーの色変化)の様子を撮影した. 撮影時は、遮光カーテンで実 験装置を囲い,周囲の環境が一定の照度になるよう管理した.カメラ側の絞り や感度などの条件は標準設定(自動調整)とした.実験状況の詳細を,本章の Appendix に記載した.

4.2.3 粉体層中への紫外線の透過挙動の測定

粉体層中への紫外線の透過挙動の測定に用いた実験装置を Figure 4.2 に示 す. 石英ガラス製のセルに光応答型トレーサーを充填して, セルの側面が紫外 線 LED 照射装置に接するように設置した. セルの側面から粉体層に向かって 紫外線を照射して反応を開始した. 実験開始前に紫外線強度計を用いて, 粉体 層表面の紫外線の照射強度を測定した. 反応の様子は, 光源に対して 90 度の 角度に設置したビデオカメラで撮影した. 紫外線 LED 照射装置, 紫外線強度 計, ビデオカメラはいずれも 4.2.2 と同じものを使用した.



Fig.4.2 Set up for light transmission experiment

4.2.4 色変化の解析

まず,動画再生ソフトウェアである GOM player (GRETECH JAPAN)を用い て,4.2.2 および 4.2.3 で実施した光照射実験のビデオ撮影により得た動画から 5 s 間隔で静止画像を切り出した.続いて,濃度変位計測ソフトウェアである Gray-val (Library Co., Ltd.)を用いて,各静止画像内の特定領域の RGB 値(色 を指定するための値で,光の3 原色の赤,緑,青の成分の強さをそれぞれ 0 か ら 255 の 256 階調の範囲で表し,256³ 通りの色を表現する [2])を抽出した.

4.2.2 の実験では、切り出した静止画像1枚あたりの解析領域として5箇所を 指定し、得られた5つのRGB値の平均値をその画像におけるRGB値とした. 4.2.3 の実験では、光源と接しているセル側面(紫外線の入射面)から粉体層の 厚み方向の距離(セルの厚み1mmは差し引く)ごとに、たとえば0.25mm、 0.37mmの位置でRGB値を抽出し、その粉体層厚みにおけるRGB値とした. 得られたRGB値を連続的に繋ぎ合わせ、光応答型トレーサーの色の経時変化 とした.

4.3 実験結果および考察

4.3.1 流動層型反応器における光反応速度の解析

Figure 4.3 は, 直径 80 mm の流動層型反応器を用いた光照射実験におけるトレーサーの色の変化を示した写真である.実験中に撮影した動画を解析して得た RGB 値の時間変化を Figure 4.4 に示す.



Fig. 4.3 Color change of the tracer (Run No. 31 in Table 4.3)





Figure 4.3 からわかるように,紫外線の照射によって流動層型反応器内のトレーサーの色が黄白色から赤色へと変化した. Figure 4.4 を見ると, RGB 値の赤および青成分はほぼ変化しておらず,緑成分だけが減少した.3章における検証結果と同様に,流動層型反応器における光照射実験においても光応答型トレ

ーサーの色の変化を RGB 値の緑成分の変化として連続的かつ定量的に検出で きることがわかった.

続いて、3章と同様の方法で、色の変化速度から流動層型反応器における光 応答型トレーサーのみかけの光反応速度定数が求められるかを検証した.

3章でも述べたが、光応答型トレーサーの表面上では、紫外線の照射により 光酸発生剤(HA)が酸(H⁺)を放出する反応(Eq.(4.1))が起こり、続いて放 出された酸と黄色を呈するメチルオレンジ(MO⁻)が反応して赤色を呈するメ チルオレンジ(HMO)が生成する反応(Eq.(4.2))が進むと考えられる.

$$\begin{aligned} & h\nu \\ \mathrm{HA} \rightarrow \mathrm{H}^{+} + \mathrm{A}^{-} \\ & k_{1} \end{aligned} \tag{4.1}$$

$$H^{+} + MO^{-} \stackrel{k_{2}}{\rightleftharpoons} HMO$$

$$k_{3}$$

$$(4.2)$$

ここで、k1,k2およびk3は各反応の速度定数である.

本章でも、3章と同様に Eq. (4.3) から紫外線の照射による RGB 値の緑色成 分の変化量の絶対値(色の変化量)を計算し、生成した HMO の仮想濃度 [HMO] と定義した.

$$[HMO] = \left| [RGB \ \acute{e}] - [RGB \ \acute{e}]_0 \right|$$
(4.3)

[RGB 値]₀は初期値である.たとえば RGB 値が(193, 183, 161)から (192, 163, 159)に変化した場合には,緑成分の変化量の絶対値(生成した HMO の仮想濃度)は 20 と計算される.濃度の単位が無次元になるが,仮想濃 度であることを示すため,単位を GVAL (Green Value の略)とした.同様に HA,H⁺,MO⁻の仮想濃度もそれぞれ [HA], [H⁺], [MO⁻]とした.すなわ ち,Equation (4.2)から1 GVAL の [H⁺]と1 GVAL の [MO⁻]の反応により, RGB 値の緑色成分を1 変化させる1 GVAL の [HMO]が生成することを意味 する.このように取り扱うことで,担持した光酸発生剤の初期仮想濃度を [HA]₀,流動層型反応器におけるトレーサーのみかけの光反応速度定数を k_1 として,色の変化量 (HMO の仮想濃度)の時間変化は Eq. (4.4)で表される.

$$[HMO] = [HA]_0 (1 - e^{-k_1 t})$$
(4.4)

Figure 4.4 の実験結果の縦軸を HMO の仮想濃度として再プロットして Figure 4.5 に示す. Figure 4.5 から反応の終点 (4.2.1 に示したトレーサーの作製条件で は,メチルオレンジが光酸発生剤より過剰量担持される. したがって,反応の 終点は,光酸発生剤の担持量,すなわち HA の初期仮想濃度と等しい)を大よ そ読みとり, [HA] $_0$ =30 から 37 GVAL の間で設定しながら,みかけの光反応 速度定数 k_1 を変化させて Eq. (4.4)を繰り返し計算した. Equation (4.5) に示す 実験値と計算値の差分を最小化する [HA] $_0 \ge k_1$ の組み合わせを算出した結 果, [HA] $_0$ =35 GVAL, k_1 =3.5 × 10⁴ s⁻¹を得た.

$$\operatorname{Error} = \sum_{n} (C_{\exp} - C_{\operatorname{cal}})^{2}$$
(4.5)

ここで、Cexp と Ccal はそれぞれ実験値と計算値である


Fig. 4.5 Comparison of experimental result with calculated data

obtained from Eqs. (4.3), (4.4), (4.5) $k_1 = 3.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, [HA]₀ = 35 GVAL

この [HA] $_{0}$ および k_{1} から計算した HMO の仮想濃度の時間変化を Figure 4.5 に併記したが、実験結果と非常によく一致した.

以上より,流動層型反応器においても3章と同様の方法を用いて色の変化速度を解析することで,光応答型トレーサーのみかけの光反応速度定数 ki を算出できることがわかった.

4.3.2 供給ガスの空塔速度の影響

流動層型反応器において供給ガスの空塔速度 U [m/s] が反応速度に及ぼす影響を調べるために,直径 φ が異なる流動層型反応器 (φ =20,40,80 mm)を用いて, Table 4.2 に示す条件で空塔速度を変化させて光照射実験を行った.トレーサーの充填量 W [g],静止時の層高 L_c [mm],紫外線の照射強度 E_0

 $[mW/cm^2]$ および受光面積 $S[cm^2]$ も Table 4.2 に併記した.

Run	φ	W	L _c	U	E_0	S	$k_1 \times 10^3$
No	[mm]	[g]	[mm]	[m/s]	[mW/cm ²]	$[cm^2]$	[1/s]
1	20	10.5	60	0.053	21	4.1	4.5
2	20	10.5	60	0.080	21	4.1	6.4
3	20	10.5	60	0.106	21	4.1	7.7
4	20	10.5	60	0.159	21	4.1	7.3
5	40	48	68	0.040	21	4.0	1.6
6	40	48	68	0.053	21	4.0	1.7
7	40	48	68	0.060	21	4.0	1.6
8	40	48	68	0.066	21	4.0	1.6
9	80	400	142	0.050	21	15.8	0.90
10	80	400	142	0.066	21	15.8	0.87
11	80	400	142	0.075	21	15.8	0.84
12	80	400	142	0.083	21	15.8	0.94

Table 4.2 Test conditions

4.3.1 と同様の方法で、各実験における色の変化速度を解析して求めたみかけの光応速度定数 k₁(Table 4.2 に併記)と供給ガスの空塔速度 U との関係を
Figure 4.6 に示す.

直径 40,80 mmの反応器では、反応速度定数は空塔速度によらずほぼ一定になったが、直径 20 mmの反応器では、空塔速度 0.08 m/s 以下で、それ以上の速度の場合と比較して、反応速度定数が小さくなった。この原因としては、下記2つの寄与が想定される.



Fig.4.6 Effect of superficial gas velocity U on apparent photoreaction rate constant k_1

光反応器内では、光の入射面近傍のみが反応場になると考えられる.空塔
 速度が遅いと反応器内のトレーサーの混合が悪くなるため、反応場に存在する
 トレーサーが更新されず、結果として反応速度が低下した.すなわち、反応場のトレーサーの交換速度が律速になった.

2) 空塔速度が遅い条件では、トレーサーの流動が悪くなり、既に反応した部分に光が照射されるなどにより反応に寄与しなかった(吸収効率の低下)、あるいはトレーサー同士の接触が少なくなるため、トレーサー表面の酸(H⁺)とメチルオレンジ(MO⁻)の接触頻度が少なくなった(量子効率の低下).いずれにしろ、色の変化速度が空塔速度の影響を受け、本解析では Eq. (4.1) における反応速度定数 k₁の変化として検出された.

しかし、反応器内の反応場においてトレーサーが反応終了するまでの時間は +秒から百秒のオーダーであるのに対し、反応場におけるトレーサーの滞留時 間は長く見積もっても秒オーダーである.したがって、1)のトレーサーの交 換速度が律速になったとは想定しづらく、2)が主要因と考えられる.静止状 態(粒子充填層)におけるトレーサーの反応速度定数と流動状態(流動層型反 応器内の反応場)における反応速度定数については、さらなる考察を後述の 4.3.4、4.3.5 で行う.

また,層径 20 mmの実験のみが空塔速度の影響を受けた.層径 20mmの実験 では,層径に対し,気泡径が大きく,スラッギングに近い状態であったが,低 空塔速度域より高空塔速度域の方が顕著であり,スラッギングは反応速度低下 の主要因ではないと考えている.しかし,実験時の目視観察から,層径 20 mm では光の入射面である層壁面部の粒子の流動状態が層径 40,80 mmの実験と比 較して悪い傾向が見られた.流動層内の粒子混合については数多くの先行研究 があるが,全体を巨視的にみると中心部で上昇運動,層壁付近で下降運動とな る循環流が形成される [3,4].層径 20 mmの実験は,層径に対して層高の比率 が大きかったこと,層径が小さいため層壁部の摩擦抵抗の影響を大きく受けた ことなどから,空塔速度が遅い条件で粒子の流動が悪化したと推測する.

いずれにしても、光応答型トレーサーを用いることで、反応器内の粒子の流動状態(本章では空塔速度)の影響も加味して反応速度の解析ができる可能性 を示したことは、粉体の乾式光反応装置の設計において大きな意義を持つもの と考える.少なくとも、本実験結果から直径 20mmの反応器において低空塔速 度域では、乾式光反応装置としての性能(照射した光がどれ程有効に光反応に 寄与したか)が上手く発揮されていないことがわかった.今後、反応器内の粒 子の流動状態の影響を明確化(4.3.4, 4.3.5 で一部検証)するとともに、光応答 型トレーサーの作製条件を最適化することで、トレーサーの反応速度を対象と する光反応系に応じた反応速度に自由に調整することが可能になれば、本手法 の活用の幅はさらに大きく広がるであろう.

4.3.3 紫外線の照射条件とスケールアップの影響

流動層型反応器 (φ =20,40,80 mm) において,光反応速度定数が供給ガスの 空塔速度に影響を受けない条件に設定し、トレーサーの充填量 W [g],紫外線 の照射強度 E_0 [mW/cm²] を変化させて,紫外線の照射条件やスケールアップ が反応速度に及ぼす影響を調べた.実験条件および 4.3.1 と同様の方法で求め た各実験におけるみかけの光応速度定数 k_1 を Table 4.3 に示す.

Run	φ	W	L _c	U	E_0	S	$k_1 \times 10^3$
No	[mm]	[g]	[mm]	[m/s]	$[mW/cm^2]$	$[cm^2]$	[1/s]
13	20	7.87	45	0.159	21	4.1	9.1
14	20	10.5	60	0.159	21	4.1	7.3
15	20	13.2	75	0.159	21	4.1	5.7
16	20	15.75	90	0.159	21	4.1	4.9
17	20	10.5	60	0.159	16	4.1	4.8
18	20	10.5	60	0.159	11	4.1	3.2
19	20	10.5	60	0.159	5.0	4.1	2.0
20	40	36	51	0.040	21	4.0	1.8
21	40	48	68	0.040	21	4.0	1.6
22	40	60	85	0.040	21	4.0	1.0
23	40	72	102	0.040	21	4.0	1.2
24	40	48	68	0.040	16	4.0	1.3
25	40	48	68	0.040	11	4.0	1.0
26	40	48	68	0.040	5.0	4.0	0.41
27	80	400	142	0.050	21	15.8	0.90
28	80	500	178	0.050	21	15.8	0.64
29	80	600	213	0.050	21	15.8	0.65
30	80	400	142	0.050	16	15.8	0.62
31	80	400	142	0.050	11	15.8	0.35
32	80	400	142	0.050	8.0	15.8	0.29
33	80	400	142	0.050	5.0	15.8	0.20

 Table 4.3 Test conditions



Fig. 4.7 Effect of UV irradiation power P on apparent photoreaction rate constant k_1

光反応速度は光吸収速度に比例することが知られている[5].そこで、各実験で得た光反応速度定数 k₁ をトレーサーの充填量 1 kg あたりに単位時間に照射した紫外線エネルギーP [W/kg] に対してプロットして Figure 4.7 に示す.

Figure 4.7 から本実験の範囲では、光反応速度定数 k₁ が反応装置のスケール によらず P に対して一次式で整理できることがわかった.3章でも、光応答型 トレーサーの色が照射された紫外線のエネルギー量 [J] に応じて変化すること を確認しており、本結果を裏付けている.

以上より,3章で開発した光応答型トレーサーは装置のスケールに関係なく,簡便に光反応装置の性能評価に活用できることが示された.

4.3.4 粉体層中への紫外線の透過挙動

光反応器内では、光の入射面近傍のみが反応場になると考えられる。粉体層 中への紫外線の透過挙動を把握する目的で、4.2.3 に示した Figure 4.2 の実験装 置を用いて、紫外線の照射強度 E_0 =5.0, 8.0, 11, 21 mW/cm² で照射実験を行 った。

- 73 -



inner diameter = 10 mm

Fig.4.8 Color change of the tracer $(E_0=21 \text{ mW/cm}^2)$

石英ガラス製のセルに充填したトレーサーに紫外線を照射して色の変化を観察した様子を Figure 4.8 に示す.時間の経過にともない,トレーサーの色が赤く変化した領域が粉体層の厚み方向に広がっていくことが確認できた.

一般に、連続体の層と透過光量の関係は、Lambert-Beerの法則にしたがう. 粉体層中への光の透過について、牧野ら[6]がLambert-Beerの法則で整理した事例を参考にすると粉体層中への紫外線の透過率はEq. (4.6)で記述できる.

$$\frac{E}{E_0} = exp(-\alpha\rho_b L) \tag{4.6}$$

 E_0 およびEは、それぞれ紫外線の入射面と透過側の紫外線の照射強度 [mW/cm²]、 α は吸光係数 [m²/kg]、 ρ_b はかさ密度 [kg/m³]、Lは粉体層の厚 み [m] である.

Figure 4.7 の結果から光応答型トレーサーのみかけの光反応速度定数 k1 と紫 外線の照射強度 E の関係も一次式で整理できると考えられるため、紫外線を照 射した時に粉体層の厚み位置 L における反応速度定数は Eq. (4.7) で表されると 推測される.

$$k_1 = k_{1,0} \times exp(-\alpha \rho_b L)$$

k1.0は紫外線の入射面における反応速度定数である.

Equation (4.7) の妥当性を検証するために、実験で得た動画から 4.2.4 の方法 で各粉体厚み位置における RGB 値の時間変化を抽出し、4.3.1 と同様の方法で みかけの光反応速度定数 k_1 を求めた.紫外線の照射強度ごとに、粉体層の厚み 位置における反応速度定数の関係を整理した結果を Figure 4.9 に示す.想定ど おりの指数関係が得られており、粉体層中への紫外線の透過が Lambert-Beer の 法則にしたがうことがわかった.トレーサーのかさ密度は Table 4.1 から 560 kg/m³であり、Figure 4.9 に併記した近似式と Eq. (4.7) からトレーサーの吸光係 数 aは 4.1 m²/kg と求まる.



Fig. 4.9 Relationship between thickness of powder layer Land apparent photoreaction rate constant k_1

Figure 4.9 の結果をもとに、紫外線の入射面における光反応速度定数 $k_{1,0}$ と紫 外線の照射強度 E_0 の関係を Figure 4.10 に示す. プロット数が少ないため精度 の問題は残るが、ほぼ想定通りの線形関係が得られている.



Fig. 4.10 Relationship between UV irradiance E_0 and apparent photoreaction rate constant $k_{1,0}$

流動層反応器内で流動化しているトレーサーは、供給ガスのホールドアップの影響で充填層と比較すると、かさ密度が小さくなる.本研究の実験範囲では、変化幅は約 10%であったから、流動状態のかさ密度は、 $\rho_b = 510 \text{ kg/m}^3$ と 試算できる.

Figure 4.10 に併記した近似式および上記したトレーサーの吸光係数と流動状態のかさ密度を Eq. (4.7) に代入することで、本研究で用いた流動層型反応器において、紫外線を E_0 の強度で照射した時に光の入射面から粉体層の厚み位置 Lにおけるみかけの光反応速度定数 k_1 は、Eq. (4.8) と見積もることができる.

$$k_1 = 6.1 \times 10^{-3} E_0 \times exp(-2.1 \times 10^3 L) \tag{4.8}$$

4.3.5 乾式光反応装置内の光反応モデル

ブラックボックスである乾式光反応装置内での光反応挙動を明確化するため に,4.3.4 までの結果を総括し,Figure 4.11 に示す反応場と非反応場からなる単 純な2相モデルで解析できるか検証した.



Fig. 4.11 Concept of two phase model

*V*₁, *V*₂はそれぞれ反応場と非反応場の体積 [cm³], *C*₁, *C*₂はそれぞれ反応場 と非反応場における HMO の仮想濃度 [GVAL], *F*はそれぞれの領域の交換流 量 [cm³/s] である.

本章の実験範囲では、4.3.2 で述べたとおり、交換流量 Fに対して反応速度の 方が十分遅いと考えられるため $C_1 = C_2$ である、反応器全体の HMO の仮想濃度 Cの時間変化は、反応場におけるみかけの光反応速度定数の平均値(以下、平 均反応速度定数とする)を $k_{1,av}$ とおくと、Eq. (4.4)から Eq. (4.9)で表される

$$\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}t} = k_1([\mathrm{HA}]_0 - C) = \frac{V_1}{V_1 + V_2} \cdot k_{1,\mathrm{av}}([\mathrm{HA}]_0 - C)$$
(4.9)

つまり、2相モデルでは、流動層型反応器における光反応速度定数 k_1 が、反応器内の粉体の全体積($V_1 + V_2$)に対する反応場に存在する粉体の体積 V_1 の比率と反応場における平均反応速度定数 $k_{1,av}$ の積となる.

Figure 4.9 および Eq. (4.8) から、紫外線の透過厚みは大きく見ても 2 mm 程 度である.したがって、反応場の体積 V_1 は、受光面積 S [cm²] として、 $V_1 = 2$ ×10⁻¹ S と概算して大きな問題はない、一方、粉体の全体積 ($V_1 + V_2$) はトレー サーの充填量 Wを,流動状態でのかさ密度 $\rho_b = 510 \text{ kg/m}^3$ で除すことで得られる.

また、平均反応速度定数 $k_{1,av}$ は Eq. (4.10) に示すとおり、Eq. (4.8) を粉体層 厚み 0 から 2 mm (= 0.002 m) の範囲で定積分した結果を紫外線の透過厚み 2 mm で除すことで計算できると考えられる.

$$k_{1,\text{av}} = \frac{\int_0^{0.002} 6.1 \times 10^{-3} E_0 \times exp(-2.1 \times 10^3 L) dL}{0.002}$$
(4.10)

ここで、4.3.2 で述べたように流動層型反応器における光反応速度定数は、空 塔速度依存性がある可能性が高い.そこで、Table 4.2、Figure 4.6 で得た光反応 速度定数の実験結果に 2 相モデルを適用(透過厚み 2 mm、流動状態のかさ密 度 510 kg/m³で各条件の $V_1 \ge V_1+V_2 \varepsilon$ 計算)して、Eq. (4.9)から逆算した平均 反応速度定数 $k_{1,av} \varepsilon$ 縦軸に取り、Figure 4.12 に再プロットした.また Table 4.2 の実験条件に対して Eq. (4.10)から計算した $k_{1,av} \varepsilon$ 充填層(空塔速度 0 m/s)と して Figure 4.12 に併記した.



Fig. 4.12 Effect of superficial gas velocity U on average photoreaction rate

constant $k_{1,av}$ in reaction zone

Figure 4.12 から, 直径 20 mm, 40 mm, 80mm において十分に速い空塔速度 の条件では, $k_{1,av}=0.18-0.24 \text{ s}^{-1}$ となった.実験および解析の精度を考えると変 動の範囲内と判断してよく, 直径が異なる 3 種類の反応器の実験結果が 2 相モ デルで上手く表現できることがわかった.

また充填層の結果と直径 20 mm の実験結果から, $k_{1,av}$ が空塔速度に比例する ように見える(充填層の結果から見積もった $k_{1,av}$ は最小流動化速度 U_{mf} におけ る $k_{1,av}$ と等しい可能性もあるが,本章ではそこまで言及しない).空塔速度と 粒子の移動速度 [7] や回転速度は比例すると考えられるため,4.3.2 で考察し たとおり,空塔速度が速くなると、トレーサーが効率よく光を吸収する、ある いはトレーサー同士の接触頻度が増加することで、静止状態(粒子充填層)の 実験結果から推算した反応速度定数 Eq. (4.10) よりも流動状態(流動層型反応 器内の反応場)における反応速度定数が大きくなったと推測される.

以上から,流動層型反応器内の反応場における平均反応速度定数 $k_{1,av}$ は, Eq. (4.10) にトレーサーの流動状態に関する補正係数 β を新たに導入した Eq. (4.11) で求める必要があることがわかった.また,流動層型反応器におけるみかけの 光反応速度定数 k_1 は Eq. (4.9) と Eq. (4.11) から, Eq. (4.12) となる.

$$k_{1,\text{av}} = \beta \cdot \frac{\int_0^{0.002} 6.1 \times 10^{-3} E_0 \times exp(-2.1 \times 10^3 L) dL}{0.002}$$
(4.11)

$$k_{1} = \frac{V_{1}}{V_{1} + V_{2}} \cdot k_{1,av}$$
$$= \frac{V_{1}}{V_{1} + V_{2}} \cdot \beta \cdot \frac{\int_{0}^{0.002} 6.1 \times 10^{-3} E_{0} \times exp(-2.1 \times 10^{3} L) dL}{0.002}$$
(4.12)

補正係数βを求めるために, Table 4.2, Table 4.3 に示した実験条件のうち, 反応速度定数が空塔速度の影響を受けていない Run 3 から Run 33 の全ての条件 (空塔速度, 層径, 充填量, 紫外線の照射強度を変えた条件)における実測の みかけの反応速度定数 k₁に対し, Eq. (4.12) から平均反応速度定数 k_{1,av}を逆算 (透過厚み 2 mm, 流動状態のかさ密度 510 kg/m³で各条件の $V_1 \ge V_1 + V_2$ を計算) した数値を Eq. (4.11) の左辺にとって β を計算した.その結果,平均値 6.5,標準偏差 0.80 が得られており,実験精度を考えれば,トレーサーが十分 に流動化している条件では β の変動が小さいことを確認した.

以上より,光反応器内でのトレーサーの光反応挙動は,反応場と非反応場か らなる単純な2相モデルで解析できること,流動層型反応器におけるみかけの 光反応速度定数が,充填層の実験結果から見積もった光反応速度定数に対し て,流動の影響を補正する係数βを導入することで求められることを示した.

今後,2次元流動層やマイクロ流動層 [8] のような流路が細い流動層を用い て粒子が流動化している状態での検証を行うことによって,補正係数βの物理 的意味がより明確になる.そして,反応器内の粒子の流動状態とβの関係に関 する理解が深まれば,4.3.2でも述べたように,粉体の乾式光反応装置の設計に おける本トレーサーの活用の幅はさらに広がるであろう.

4.4 結言

本章では、紫外線の照射により色が変化する光応答型トレーサーを用いて、 流動層型の乾式光反応装置におけるトレーサーの光反応挙動を解析することで 乾式光反応装置の性能評価を行った.

流動層型反応器内で流動化させたトレーサーに紫外線を照射し,トレーサー の色の変化をビデオカメラで撮影して得た画像から,色の変化を RGB 値の緑 成分の変化として連続的に測定,定量できた.また,RGB 値の緑成分の変化速 度を解析することで,トレーサーのみかけの光反応速度定数を決定する手法を 確立した.

直径の異なる3種類の流動層型反応器を用いて、反応器に供給するガスの空 塔速度、トレーサーの充填量、紫外線の照射強度を変化させてトレーサーの光 反応挙動を解析した結果、十分に速い空塔速度では、反応装置のスケール(反 応器の直径)によらず、光反応速度定数がトレーサーの充填量1kgあたりに単 位時間に照射した紫外線エネルギーP [W/kg] に比例することを確認した.

反応器内の粉体層中への紫外線の透過挙動を把握するために、ガラスセルに 充填したトレーサーに紫外線を照射し、各厚み位置におけるみかけの光反応速 度定数を求めた結果、紫外線の透過挙動が Lambert-Beer の法則で整理できるこ とを明らかにした.

以上の結果をもとに、光反応器内でのトレーサーの光反応挙動が、反応場と 非反応場からなる単純な2相モデルで解析できることを確認した.さらに、流 動層型反応器におけるみかけの光反応速度定数が、充填層の実験結果から見積 もったみかけの光反応速度定数に対して、トレーサーの流動の影響を考慮した 補正係数βを導入することで求められることを示した.

本章で確立した光応答型トレーサーとそれを用いた乾式光反応装置の性能評

価法は大変簡便である.反応挙動が可視化できるため混合不良部の発見も容易 で,直感的にも理解し易い.

今後,反応器内の粒子の流動状態と補正係数βの関係をより一層明確化する とともに、トレーサーの作製条件の最適化などにより、トレーサーの反応速度 を対象とする光反応系に応じた反応速度に自由に調整することが可能となれ ば、本手法の有用性はさらに高まるものと考える.

Nomenclature

A^{-}	=	conjunction base of photoacid generator	
С	=	virtual concentration of HMO in reactor	[GVAL]
C_1	=	virtual concentration of HMO in reaction zone	[GVAL]
C_2	=	virtual concentration of HMO in non-reaction zone	[GVAL]
D_p	=	average particle diameter	[µ m]
Ε	=	UV irradiance	[mW/cm ²]
E_0	=	E on the incident surface of UV	[mW/cm ²]
F	=	exchange flow rate of powder	[cm ³ /s]
H^+	=	proton	
$[\mathrm{H}^+]$	=	virtual concentration of proton	[GVAL]
HA	=	photoacid generator	
[HA]	=	virtual concentration of HA	[GVAL]
НМО	=	red-form of methyl orange	
[HMO]	=	virtual concentration of HMO	[GVAL]
k_1	=	apparent reaction rate constant defined by Eq. (4.1)	[s ⁻¹]
$k_{1,0}$	=	k_1 on the incident surface of UV	[s ⁻¹]
$k_{1,av}$	=	average value of k_1 in reaction zone	[s ⁻¹]
k_2	=	apparent reaction rate constant for forward reaction of	Eq. (4.2)
		[0	$\text{SVAL}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]
<i>k</i> ₃	=	apparent reaction rate constant for reverse reaction of Eq. (4.2)	[s ⁻¹]
L	=	thickness of powder layer	[m]
Lc	=	bed height before fluidizing	[mm]
MO^{-}	=	yellow-form of methyl orange	

$[MO^{-}]$	=	virtual concentration of MO ⁻	[GVAL]
Р	=	UV irradiation power	[W/kg]
S	=	UV receiving area	[cm ²]
t	=	time	[s]
U	=	superficial gas velocity	[m/s]
U_{mf}	=	minimum fluidization velocity	[m/s]
V_1	=	volume of reaction zone	[c m ³]
V_2	=	volume of non-reaction zone	[cm ³]
W	=	tracer charge	[g]
α	=	extinction coefficient	[m ² /kg]
β	=	correction factor of Eq. (4.11)	[-]
λ	=	wave length of UV light source	[n m]
φ	=	reactor diameter	[m m]
$ ho_b$	=	tracer bulk density	[kg/m ³]
$ ho_s$	=	tracer true density	[kg/m ³]

Literature Cited

- [1] Tsunooka, M.; "Recent Trends of Photo-Initiation Technology," Kobunshi, 45, 786-89 (1996) (in Japanese)
- [2] Kamata, S.; "Distribution Analysis of Digital Data -Luminance Analysis from Digital Image," UNISYS TECH. REV., 87, 78-87 (2005) (in Japanese)
- [3] Mori, Y., K. Nakamura and T. Hayakawa; "Behavior of Solid Materials," Chemical Engineering of Japan, 29, 910-915 (1965 a) (in Japanese)
- [4] Kobayashi, N., T. Hasegawa, A. Yoshino, R. Yamazaki, S. Mori, S. Deguchi and Y. Fujima; "Solid Mixing Behavior in Bubbling Fluidized Beds," Kagaku Kogaku Ronbunshu, 24, 945-952 (1998) (in Japanese)
- [5] Shirotsuka, T. and H. Nishiumi; "Approach to the Design Method of Photochemical Reactor," Chemical Engineering of Japan, 35, 1329-1338 (1971) (in Japanese)
- [6] Makino, K., A. Higashiyama, M. Yamada and K. Kuramitsu; "Measuring System of the Spatial Porosity Distribution Formed in the Powder Bed," J. Soc. Powder Technol., Japan, 22, 526-529 (1985) (in Japanese)
- [7] Mori, Y. and K. Nakamura; "Powder Mixing in a Fluidized Bed," Chemical Engineering of Japan, 29, 868-875 (1965 b) (in Japanese)
- [8] Zivkovic, V., M. N. Kashani and M. J. Biggs; "Experimental and theoretical study of a micro-fluidized bed," AIP Conf. Proc., 1542, 93-96 (2013)

Appendix

第3章および本章では、光応答型トレーサーの色の変化を市販のビデオカメ ラで撮影し、画像解析ソフトを用いて解析した.本文中にも記載のとおり、カ メラ側の感度や絞りは標準設定(自動調整)としたが、測定誤差をできる限り 排除するためには、周囲の照度を一定に管理する必要がある.



Fig. A-1 Experimental set up

Figure A-1 に実験装置を示す.外部光の漏れこみを制限するために,3方向 を遮光カーテンで覆い,正面側からのみ光が入射するようにした.光源とビデ オカメラの位置は常に固定し,影などが入らないように注意した.照度計

(SK-10LX, Sato Keiryki Mfg. Co., Ltd.) で測定した照度は,正面の机の上で 390 lx,ビデオカメラ周辺で 110 lx であった. 続いて,濃度変位計測ソフトウェア Gray-val を用いて,撮影画像の特定領域の RGB 値を抽出した.実際の撮影画像の一例を Figure A-2 に示したが,明らかに照明が反射したり,影が映りこんでいる部分(Figure A-2 中に赤線で図示)は除外して解析を行った.



Fig. A-2 Experimental image of fluidized bed reactor

5章 結論

本章では、各章で得られた研究成果を総括するとともに、今後の研究の展望 について述べる.

1章では、研究の背景として光反応について説明した後、粉体の湿式光反応 と比較して、設備負荷や環境負荷が小さい粉体の乾式光反応技術の産業的利用 が今後は進んでいくと思われることを述べた.続いて、既往の研究を整理し て、粉体の乾式光反応の研究事例が少なく、特に工業化や装置設計に関する報 告が全く見当たらないことを述べた.環境調和型の未来プロセスとして、粉体 の乾式光反応技術を実用化レベルに確立することが大きな意味を持つものと考 え、本研究の目的を、ポリ塩化ビニル樹脂 (PVC)を対象として、乾式光反応 装置における粉体の光反応挙動を明確化するとともに、対象とする光反応系や 反応器の型式(容器回転型や流動層型など)が変わっても応用展開が可能で、 実用的な乾式光反応装置の設計手法を提示することとした.

2章では、まず粉体の乾式光反応装置の設計や工業化に向けた知見を得るた めに、ポリ塩化ビニル樹脂(PVC)を対象として、乾式光反応装置として容器 回転型および流動層型反応器を用いた乾式光塩素化反応を行った.反応器内に おける PVC の反応挙動を反応場と非反応場(紫外線が届かない領域)からな る2相モデルで整理し、反応場における反応速度定数を平均反応速度定数 kuv、 反応場における PVC 中の塩素濃度を平均塩素濃度 [Cb2] avとし、それぞれを 一定とみなすことで、局所反応系の複雑な現象を簡略化して反応速度解析を行 った.その結果、反応温度に依存する反応率の上限値 Xmax が存在することを確 認するとともに、PVC 濃度の1次、気相中の塩素ガス濃度の0.5次で構成され る簡便で実用的な総括反応速度式を提示して、容器回転型および流動層型反応 器に適用可能なことを示した.さらに総括反応速度定数が、温度に対しアレニ ウス式にしたがうこと、反応器への PVC 充填量 1 mol あたりに単位時間に照 射した紫外線エネルギーI [mW/mol] と強い相関があること、粉体の混合条件 (容器回転型反応器における回転数)の影響を受けることを確認した.以上より,乾式光反応装置内でのPVCの光塩素化挙動を明らかにして,実用的な総括反応速度式を提示するとともに,総括反応速度定数と反応条件や混合条件の関係をより一層明確化することで,最適な乾式光反応装置の設計が可能となることを示した.

3章では、2章で課題となった総括反応速度定数と反応条件や混合条件の関係をより深く調べるために、また同時に対象とする光反応系や反応器の型式

(容器回転型や流動層型など)が変わっても応用展開が可能で,実用的な乾式 光反応装置の設計手法を提示するために,乾式光反応装置の内部で粉体が受け 取った紫外線エネルギーの把握や光反応挙動を解析する手法を開発した.具体 的には,紫外線を吸収すると酸を発生する光酸発生剤とpH指示薬であるメチ ルオレンジをポリ塩化ビニル樹脂 (PVC) に担持させることにより,紫外線の 照射によって変色する光応答型トレーサーを作製し,その特性を評価した.紫 外線の照射により生じるトレーサーの色の変化をビデオカメラで撮影し,得ら れた画像を解析することで,色の変化を RGB 値の緑成分の変化として連続的 かつ定量的に検出する手法を開発するとともに,トレーサーの色の変化量が, 照射された紫外線のエネルギー量と比例することを確認した.また,光酸発生 剤の量とメチルオレンジの量を適切な比率で担持した光応答型トレーサーは, RGB 値の緑成分の変化速度を解析することで,みかけの光反応速度定数(色の 変化量から算出した速度定数であるため,みかけの光反応速度定数とした)を 決定できることを示した.以上より,乾式光反応装置の性能評価に活用できる 光応答型トレーサーを開発した.

4章では、3章で開発した光応答型トレーサーを用いて、粉体の乾式光反応 装置の性能評価を行った.流動層型反応器内で流動化させたトレーサーに紫外 線を照射し、トレーサーの色の変化をビデオカメラで撮影して得た画像から RGB 値の緑成分の変化を連続的かつ定量的に検出し、その変化速度から、流動 層型反応器におけるトレーサーのみかけの光反応速度定数を決定できることを 確認した.続いて、直径の異なる3種類の流動層型反応器を用いて、反応器に 供給するガスの空塔速度,トレーサーの充填量,紫外線の照射強度を変化させ てトレーサーの光反応挙動を解析した結果,十分に速い空塔速度では,反応装 置のスケール(反応器の直径)によらず,光反応速度定数がトレーサーの充填 量1kg あたりに単位時間に照射した紫外線エネルギーP [W/kg]に比例するこ とを確認した.さらに,反応器内の粉体層中への紫外線の透過挙動を把握する ために,ガラスセルに充填したトレーサーに紫外線を照射し,各厚み位置にお けるみかけの光反応速度定数を求めた結果,紫外線の透過挙動がランベルト・ ベールの法則で整理できることを明らかにした.これらの結果をもとに,反応 器内のトレーサーの光反応挙動が反応場と非反応場からなる単純な2相モデル で表現できることを確認した.また,流動層型反応器におけるみかけの光反応 速度定数が,充填層の実験結果から見積もった光反応速度定数に対して,流動 の影響を補正する係数βを導入することで求められることも示した.以上よ り,粉体の乾式光反応装置の設計手法として,極めて簡便で,反応挙動を可視 化できるため直感的にも理解し易い,光応答型トレーサーを用いた乾式の光反 応装置の性能評価法を確立した.

結論をまとめると、本研究の成果として、まずポリ塩化ビニル樹脂(PVC) を対象として、乾式光反応装置における光塩素化反応挙動を明確化し、実用的 な総括反応速度式を提示した.続いて、対象とする光反応系や反応器の型式

(容器回転型や流動層型など)が変わっても応用展開が可能で,実用的な乾式 光反応装置の設計手法として,光応答型トレーサーを用いた乾式光反応装置の 性能評価法を確立した.

今後の研究の展望として、2章で取り扱ったポリ塩化ビニル樹脂(PVC)の 乾式光塩素化反応のように、反応器内において光反応だけではなく、反応基質 の物質移動を考慮する必要がある系において、より詳細な現象解析を行うこと が望まれる.2章では、このような複雑な系であっても、反応場と非反応場か らなる単純な2相モデルで整理し、反応速度や物質移動速度ならびに反応場と 非反応場における滞留時間の影響を飽和度bという新たな定数を定義すること によって簡略化して取り扱えることを示した.既に、実用上の問題がない精度 を持つ総括反応速度式を提示できてはいるが、本論文の3章および4章で開発 した光応答型トレーサーを用いた評価手法によって、反応場において PVC が 受け取る紫外線のエネルギー量や粉体の光反応挙動(混合挙動を含む)を明確 にすることができるようになった.したがって、今後、反応基質の物質移動速 度に関する情報を加えることによって、飽和度 b の物理的意味が明確になれ ば、反応器内の反応挙動をより詳細に把握することができ、より確度の高い装 置設計が可能となる.

また、本研究で確立した乾式光反応装置の性能評価法の活用の幅をさらに大 きく広げるためには、静止状態と流動状態の光応答型トレーサーの反応挙動の 差(補正係数βの意味)をより明確にするとともに、光応答型トレーサーの作 製条件を最適化したり、光照射条件を制御したりすることで、トレーサーの反 応速度を対象とする光反応系に応じた反応速度に自由に調整できるようにする ことが望まれる.

最後に、本研究の成果が、設備負荷、環境負荷が極めて小さい「未来型の粉体の光反応プロセス」を実現し、工業的な利用を促進する一助となることを切 に願う.

研究業績

発表論文リスト

- [1] Hirota, J., N. Deguchi, S. Naito, K. Taniya, Y. Ichihashi and S. Nishiyama;
 "Kinetics of Dry Photochlorination of Poly(Vynyl Chloride) using Rotary Vessel Reactor and Fluidized Bed Reactor," Kagaku Kogaku Ronbunshu, 43, 379-385 (2017) (in Japanese)
- [2] Hirota, J., T. Inoue, T. Watanabe, A. Okemoto, T. Horie, N. Ohmura, K. Taniya, Y. Ichihashi and S. Nishiyama; "Preparation of a Photoresponsive Tracer to Evaluate the Performance of Dry-Type Powder Photoreactors," J. Chem. Eng. Japan, 50, 710-715 (2017)
- [3] Hirota, J., T. Watanabe, Y. Tajima, T. Inoue, A. Okemoto, K. Taniya, Y. Ichihashi and S. Nishiyama; "Evaluation of Dry Powder Photoreactor Performance by using Photoresponsive Tracer," Kagaku Kogaku Ronbunshu, (in Japanese) (under review)

講演リスト

[1] Hirota, J., T. Inoue, T. Watanabe, A. Okemoto, T. Horie, N. Ohmura, K. Taniya, Y. Ichihashi and S. Nishiyama; "Development of evaluation method of fluidized bed photoreactor using photoresponsive tracer," APCChE 2017

謝辞

本論文は、神戸大学大学院工学研究科応用化学専攻触媒反応工学グループにおいて、筆者が行った研究成果をまとめたものです.

この間,本研究の機会をお与え下さり,終始一貫して熱心なご指導・ご鞭撻 を賜りました神戸大学大学院工学研究科応用化学専攻教授 西山覚博士,准教 授 市橋祐一博士には心から感謝致します.

神戸大学大学院工学研究科応用化学専攻助教 谷屋啓太博士には,研究だけ でなく社会人学生としての研究の進め方について,いつも温かくご助言を賜り ました.深く感謝致します.

また,株式会社カネカ R&D 企画部長 古川直樹博士,生産技術研究所部長 吉見智之博士には,本研究を業務の中で遂行できる機会を与えて頂きました. ここに厚く御礼を申し上げます.

論文の審査にあたり,貴重なご助言・ご教授を頂いた神戸大学大学院工学研 究科応用化学専攻教授 大村直人博士,水畑穣博士に感謝申し上げます.

第2章の検討においては,株式会社カネカ生産技術研究所 出口直樹氏に大変お世話になりました.ありがとうございました.

第3章,4章の検討は,株式会社カネカ生産技術研究所 井上太郎氏,触媒 反応工学グループの渡辺徹氏,田島悠右氏,国立研究開発法人産業技術総合研 究所化学プロセス研究部門 桶本篤史博士,神戸大学大学院工学研究科応用化 学専攻助教 堀江孝史博士の多大な貢献によるものです.深く感謝致します.

筆者が、本研究を業務の中で遂行するにあたっては、株式会社カネカ生産技術研究所所長 上田正博執行役員、同生産技術研究所 川村武 GL をはじめ生 産技術研究所の皆様方に、研究へのご理解と温かいご支援を頂きました. あり がとうございました. 神戸大学大学院工学研究科応用化学専攻教授 鈴木洋博士を初めとする応用 化学専攻の教員の皆様方には,株式会社カネカと神戸大学との包括連携の枠組 みの中で,本研究に関する貴重なご助言,ご支援を頂きました.深く感謝致し ます.

東京農工大学名誉教授 堀尾正靱博士には,論文の作成にあたり,適切なご 意見とご指導を賜りました.厚く御礼申し上げます.

この他にも,多くの方のご尽力,ご指導があって本論文をまとめることがで きました.ここに,改めて感謝の意を表します.

最後に,3年間の研究生活を支えてくれた家族に心から感謝致します.あり がとうございました.

2018年7月

廣田淳一

本論文の内容の一部あるいは全部を無断で複製・転載・翻訳することを禁じます.

© 廣田淳一

(公開日) はリポジトリの該当ページ上に掲載されます.

本博士論文が神戸大学機関リポジトリ Kernel にて掲載される場合,掲載登録日

全94頁

「粉体の乾式光反応挙動の解析と乾式光反応装置の設計に関する研究」

神戸大学博士論文

提出日 2018年7月12日