Kobe University Repository : Kernel

PDF issue: 2025-07-15

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

(Degree)
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。

（別紙様式３）

論文内容の要旨

氏　名　廣田淳一

専　　攻　応用化学

論文題目（外国語の場合は，その和訳を併記すること。）

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

指導教員　市橋　祐一

（注）2，000字～4，000字でまとめること。

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，一般的な湿式光反応よりも，設備負荷ならびに環境負荷の小さい「未来型の粉体の光反応プロセス」として，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，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．

本論文は，全５章で構成している．

第１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 k_{uv}，反応場におけるPVC中の塩素濃度を平均塩素濃度 $[Cl_2]_{av}$ 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 X_{max} 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１mol 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．

第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．

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，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 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．

第 5 章では，各章で得られた成果の総括と今後の研究の展望を記述した．

以上をまとめると，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．

（別紙１）　　論文審査の結果の要旨

氏名	廣田淳一		
論文題目	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		
審査委員	区　分	職　名	氏　　名
	主　査	准教授	市橋祐一
	副　査	教授	西山覚
	副　査	教授	大村直人
	副　査	教授	水畑穣
	副　査		印

要　　旨

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、近年では「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。粉体を光反応に用いる場合は、一般的には湿式光反応器を用いるのだが設備負荷や環境負荷が大きいため、これらの解決手段として乾式光反応技術の開発が「未来型の粉体の光反応プロセス」として望まれてきた。しかしながら、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、これまでほとんど報告されていないのが実情である。したがって、本論文では研究の目的を、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を目的としている。

本学位論文は全５章で構成されている。

第１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紹介している。

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ている。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 k_{uv}、反応場における PVC 中の塩素濃度を平均塩素濃度 $[Cl_2]_{av}$ 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ている。その結果、反応温度に依存する反応率の上限値 χ_{max} 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、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ている。また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１mol 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ていている。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、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ている。

第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の開発を行っている。その方法は、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、その色変化から反応器の特性を評価するという方法である。紫外線の照射により生じるトレーサーの色の変化は、ビデオカメラでリアルタイムに撮影し、得られた画像データを解析することで、トレーサーの色変化を 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し、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本章で明らかとしている。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、乾式光反応装置の性能を簡便に評価できる光応答型トレーサーの開発に成功している。

氏名	廣田淳一

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、粉体の乾式光反応装置の性能評価を行っている。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することで、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ている。また、直径の異なる３種類の流動層型反応器を用い、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、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] に比例することを明らかとしている。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、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ていた。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、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報告している。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の確率に成功した。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い方法である。

第５章では、各章で得られた成果の総括と今後の研究の展望を記述している。

本論文は、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について詳細に検討し、実用的な総括反応速度式を提示していた。また、乾式光反応装置にお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な、新たな設計手法として、光応答型トレーサーを用いた性能評価法を開発に成功している。本論文は乾式光反応装置の実用化における設計指針を得るために極めて重要な研究と言える。提出された論文は工学研究科学位論文評価基準を満たしており，学位申請者の廣田淳一は，博士（工学）の学位を得る資格があると認める。