

氏 名	横 田 俊 幸
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 57 年 5 月 12 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭和 37 年 3 月 山形大学工学部化学工学科卒業
学 位 論 文 題 目	光化学反応に関する反応工学的研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 只木 楨力      東北大学教授 大谷 茂盛 東北大学教授 斎藤正三郎      東北大学教授 鈴木 睦

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 緒 論

光を吸収することによって化学反応が進行する、いわゆる光化学反応については、古くから知られており、その純正化学学面における研究は、これまでに多方面においてなされてきている。

この光化学反応を反応工学的立場から見たときに、通常の熱化学反応における取扱いと最も異なる点は、反応器内での光量収支式を取扱いである。すなわち通常の等温反応の場合は、反応速度式、物質収支式を基に反応器の設計がなされているが、光化学反応を取扱う場合には、上記の各式に加え光量収支式を連立させて解き、反応物によって吸収される光の量を求める必要がある。

そこで本論文では、光化学反応系の解析に最も基本的な光の吸収速度を的確に評価する方法を確立する目的で研究を行った。

### 第 2 章 内部照射型光化学反応器の光強度分布

反応槽の中心に光源を配置する内部照射型反応器は、実験室的にも工業的にも広く用いられている。この反応器を設計したり反応特性を解析するためには、反応器内部の光強度分布を的確に知る必要がある。

そこで本研究では、光源の大きさを考慮して拡散性の配光性を示す発光点が光源の表面を覆っているとす拡散面光源モデルを提案し、反応器内の光強度分布および平均光強度を計算し、実験に

て測定した値と比較してモデルの妥当性を検討した。

実験は、CdSセルを用いた物理的測光法により局所光強度分布を求める方法と、トリオギザラート鉄カリウムの光還元反応を用いた化学的測光法によって反応器内の平均光強度を求める二つの方法で行った。

その結果、ここに提案した拡散面光源モデルは、反応器内の光強度分布を表すのに適切なモデルであることがわかった。そこでこの反応器のスケールアップについて検討した結果、半径方向のスケールアップに対しては、既往の線光源モデルによっても面光線モデルによっても大差は見られませんが、軸方向のスケールアップに対しては各モデル間に差が現れ、拡散面光源モデルの実際の値に最も近いことがわかった。また光源の発光長さが半径の10倍以上であれば、拡散性線光源モデルを用いて光強度分布を近似することができ、面光線モデルとの差は10%以下となることがわかった。

### 第3章 鏡面反応器における光吸収速度

内部照射型の光化学反応器において、反応器内壁で光を反射させ光を有効に利用することが考えられる。このような反応器における光強度分布あるいは光吸収速度を的確に求めることは難かしく、特に反応器内で幾度も反射を繰り返す高次の反射光の挙動についても考慮する場合には、解析的に光吸収速度を求めることは困難である。

そこで本研究では、光源から出発した光が反射を繰り返したのち反応系外へ出て行くまでの反応相内の移動距離すなわち光路長を求め、その値を基に光吸収速度を算出する方法を提案した。実験的には、反応器壁面で光が正反射する鏡面反応器を製作し、トリオギザラート鉄カリウムの光還元反応を行って反応速度を求めた。そして光路長を基にして計算した光吸収速度から反応速度を求め、実測値と比較した。

その結果、上に述べた方法によって光吸収速度を正しく評価できることがわかった。そこで、この鏡面反応器の光利用率について考察し、これが反応器の大きさおよび減衰係数によってどのように変化するかを検討した。

### 第4章 不均一系光化学モデル反応器の光吸収速度

光化学反応系の中には、液相中にガスを吹き込みながら反応を行う気液系や、固体粒子を光触媒あるいは光増感剤として液相中に分散させて反応を行う固液系のような不均一系の反応がある。

このような反応系の光吸収速度を求めるため、前の第3章で述べた光路長に基づく方法を適用することを考えた。すなわち、この系に入射した光線が分散相にあたって散乱し反応系外へ出て行くまでの軌跡を幾何学的に求め、その光路長および分散相への衝突回数から光吸収速度を算出することを考えた。

そこで、このような解析方法が有効か否かを実験的に検討するため、次のようなモデル反応器を考えた。すなわち角型の反応槽に平行光線を照射し、この光線に対し垂直に円柱状の分散相を立てて光の散乱が二次元平面内で起こるようにした。分散相としては、光を透過するガラス管、ガラス棒および光を反射するニッケル鍍金した金属棒を用いた。そしてこの反応器でトリオギザラート鉄

カリウムの光還元反応を行い、反応速度を測定した。次いで、先に求めた光吸収速度を用いて反応速度を計算し、実測値と比較検討した。

その結果、分散相自身による光の吸収がない場合には、入射光が系外へ出るまでの主要光線の全光路長を求め、その分布関数を基にして光吸収速度が計算できた。また分散相自身が光が吸収する場合には、光が分散相に衝突する回数の分布と、分散相間を光が進行する距離すなわち単一光路長の平均値が求めれば、光吸収速度を計算できることがわかった。

## 第5章 気液系光化学反応器の光吸収速度

本研究は、第4章で述べた光路長分布を基にして光吸収速度を求める方法を、気液系に適用し、気泡塔型光化学反応器の光吸収速度を求める方法について検討した。

反応器は内部照射型で、光源の特性は拡散性の線光源モデルで表わせるものと仮定し、そこから発した光線が気泡によって散乱されて系外へ出て行くまでの軌跡をモンテカルロ法にて求め光路長の分布を計算し、光吸収速度を算出した。

一方実験は、トリオギザラート鉄カリウムの光還元反応を窒素ガスを通しながら行い、その反応速度を求めた。そして先に得られた光吸収速度から反応速度を求め、実験値と比較した。

その結果、実験値と計算値とは比較的よく一致し、光路長分布を基に光吸収速度を算出する方法が有効なことが確かめられた。

次いで、このような気液系の光吸収速度を近似的に求める一方法として、修正減衰係数を用いる方法について検討した。すなわち、均一相の減衰係数をガスホールドアップおよび気泡径のある関数で修正し、この減衰係数を用いて求めた光吸収速度を不均一系の光吸収速度の近似値とする方法である。そしてこの近似法の適用範囲について検討した。

## 第6章 固液系光化学反応器の光強度分布

反応液中に固体粒子を分散相として含む不均一反応系では、単位体積あたりの分散相個数は、気液系などに比べ非常に大きくなる。したがって、この系に入射した光線が系外へ出て行くまでの全光路長を求めるには計算量が膨大となり、先の第4章で述べた方法にて光吸収速度を求めることは難しい。

そこで本研究では、散乱光の進行方向を簡単な確立モデルによって定めておき、このモデルに従って系内をランダムウォークする光線の軌跡から光強度分布を推定する方法について検討した。

そしてこのモデルの妥当性を実験的に確かめるため、一定の光学長さを経た散乱光の光強度を測定し、ランダムウォークモデルから推算した光強度と比較した。また、トリオギザラート鉄カリウムの光還元反応を、反応液中に固体粒子を浮遊させた状態で行い、その反応速度から反応器内の平均光強度を求め、確率モデルから推算した計算値と比較した。

以上の検討結果から、ランダムウォークモデルによって推定した光強度分布は、実際の光強度分布をある程度まで表わしており、モデルの有効性が認められた。また、光を透過あるいは反射する粒子を添加した場合、反応器内の平均光強度は、いったん増加するがある添加以上になると減少し

始めることが実験的に認められた。そして、このような添加粒子による光の遮蔽効果についても、本モデルから推算できることが確かめられた。

## 第7章 気泡塔型光化学反応器によるトルエンの光塩素化反応

気泡塔型光化学反応器にて気液反応を行い、その反応特性を解析する場合には、気相から液相への物質移動過程ならびに液相内での光化学反応過程をそれぞれの確に評価し、総括反応速度に及ぼす律速段階について検討する必要がある。そして、この光化学反応過程の解析には、気泡による光の散乱の影響を考慮した光吸収速度を正しく推定する必要がある。

そこで本研究では、トルエンの光塩素化反応を取上げ、気泡塔型光化学反応器を用いてこの反応を行い、反応特性について解析した。

実験は、内部照射型の半回分式気泡塔を用い、入射光強度を調節して光反応が液本体の中で進行するような条件下で行った。また反応特性を解析するにあたり、液相は完全混合、気相は押し出し流れと仮定し、先の第5章で述べた光路長分布に基づく方法により光吸収速度を求めた。

その結果、反応速度は光吸収速度の1次、塩素濃度の1次に比例することがわかった。そしてまた、この反応速度式と物質収支式から、トルエン中の塩素濃度の経時変化を予測することができた。

以上の検討から、反応速度式および物質移動に関する情報に加え、光吸収速度を的確に評価できれば、気泡塔型光化学反応器の反応特性を充分予想できることがわかった。

## 第8章 結 論

各章にわたって論じた結果をまとめて結論とした。

## 審査結果の要旨

光を吸収することによって反応が起こる、いわゆる光化学反応は古くより知られており、光ニトロ化法による $\epsilon$ -カプロラクタム<sup>1</sup>の製造など工業的に実施されているプロセスも少なくないが、反応工学的観点からみた場合十分な解析がなされているとは言い難い。それは普通の熱化学反応で問題となる因子のほかに、光強度分布をも考慮せねばならぬため、特に固体状光触媒や気泡など粒子が液相中に存在する場合、それによる吸収、散乱なども起るため現象は極めて複雑になってくる。

本論文はこのような不均一系光化学反応器の解析を目指したもので、全編8章より成る。

第1章は緒論であり、本研究の目的を述べている。

第2章は、内部照射型光化学反応器の光強度分布をCdSセルを用いて測定し、種々の理論値と比較したところ、光源の配光性を拡散面光源モデルで表現した場合が実測値と最も良く一致したと述べている。

第3章は、器壁を鏡にし光の有効利用をはかった反応器の光強度分布に関するもので、トリオキサザラート鉄カリウム水溶液の光還元実験結果が光路長分布をもとにした理論で十分表現されることを明らかにしている。

第4章は、分散相が僅かしか含まれていない不均一系光化学反応器内の光の挙動と、反応速度の関係について述べたものである。すなわち光路長と衝突回数という二つの統計量で光の挙動を表現し、それにもとづく光吸収速度を上記反応系の実験結果と比較したところ、良く一致したと述べている。

第5章は多数の気泡を含む気液系光化学反応器に関するものである。すなわちまずモンテカルロ法で光路長分布を求め、それより算出した光吸収速度が下記反応系の実験結果を満足することを確かめたのち、気液系の光吸収を表現する修正減衰係数を定めることに成功している。

第6章は極めて多数の固体粒子を含む光化学反応器に関するもので、粒子によって散乱される光をランダムウォーク<sup>2</sup>するとして模擬したときの光吸収速度が、同様に実験結果を良く説明すると述べている。

第7章は、トルエンの光塩素化反応を例にとり、液相に溶け込んだ気相成分が液相成分と光化学反応を起す場合を解析したもので、前章までに求めた光吸収速度の推算法が十分有効であることを述べている。

第8章は結論である。

以上要するに、本論文は不均一系光化学反応系における基本的事項である光吸収速度の解析結果を述べたもので、反応工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。