内部照射型光化学反応器の光吸収速度

—鏡面反応器における反射の影響—

横田 俊幸・岩野 俊彦

只木 楨力*

山形大学工学部 化学工学科†

反応器壁面を鏡面状にした二重円筒型の光化学反応器を作製し、この反応器の光吸収速度に及ぼす反射の影響について検討した。光吸収速度の算出は、光源からの直接光および反射光の光路長を求め、これを基に行った。

一方この鏡面反応器を用いてトリオギザレート鉄溶液の光還元反応を行い、その反応速度を求めた。実験は、原料濃度を $10^{-7} \sim 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ と変え、また外筒直径の異なる3種類の反応器を用いて行った。

実験的に求めた反応速度と、先に求めた光吸収速度から計算した反応速度とはいずれの場合もよく一致することがわかり、光路長を基にして光吸収速度を推定する方法が有効なことが確かめられた。次いで、この鏡面反応器の光エネルギー利用率について考察し、これが減衰係数や反応器の大きさによってどのように変化するかを検討した。

緒 言

槽型反応器の中にランプを浸すいわゆる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エネルギー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反射の影響は、反応液の減衰係数、反応器の大きさ、壁面での反射率などによって異なり、反応器内の光吸収速度を的確に評価することはなかなかむずかしく、これまでに Bandini ら¹⁾の検討があるにすぎない。特に反応器壁面で幾度か反射を繰り返したのち系外へ出ていく高次の反射光についても考慮する場合、解析的に光吸収速度を求めることは困難となる。

そこで本研究では、反応器壁面で光が正反射する鏡面状の外筒を持つ内部照射型光化学反応器を作製し、この反応器でトリオギザレート鉄カリウムの光還元反応を行い、光吸収速度を実験的に求め反射の影響について検討した。一方、光源から出発した光が反射を繰り返し反応系外へ出ていくまでの光路長を幾何学的に求め、その値を基に光吸収速度を計算し実験結果と比較検討した。そしてこのような反応器における光エネルギーの利用率について考察を行った。

1. 光吸収速度の算出

光源の1点から出発した光線が反応系外に出ていくまでの軌跡の一例を Fig. 1 に示す。ここで、光源から直接出た光を0次光、外筒で一度反射した光を1次光、内

筒部を通過して再び反応相に達した光を2次光とした。ところで実際の反応器では、内筒部に戻ってきた光は中心にあるランプに衝突しそのエネルギーの一部は吸収されるが、他は反射光および透過光に分かれ再び反応相に達するものと考えられる。そこで、この反応相に戻った光線は、いずれも Fig. 1 の2次光として示した光路長を持つものとみなし光線の分岐を考えないこととした。以下同様にして順次3次光、4次光とした。

光源の配光性を拡散性線光源モデルで表し、光源から出た0次光が反応相内を通過する距離、すなわち0次光の光路長を l_0 とすれば、この光の吸収速度は次式で表せる²⁾。

$$Q_{0,\lambda} = \frac{4\sigma_1}{(\sigma_2^2 - \sigma_1^2)} \left(\frac{I_{w,t}}{L} \right) \left(\frac{F_\lambda}{F_t} \right) \frac{1}{\eta} \int_0^1 \int_{-0.5}^{0.5} \cos^2(\pi\omega) \times \{1 - \exp(-\mu_\lambda l_0)\} d\omega d\xi \quad (1)$$

ここに、 l_0 は光の発射点 $\xi (=z/L)$ および発射角 $\omega (= \theta/\pi)$ の関数で、 η は光源から発する光エネルギーのうち内筒に達するものの割合を表し、次式で与えられる。

$$\eta = \frac{2}{\pi} \tan^{-1} \left(\frac{1}{\sigma_1} \right) \quad (2)$$

次に、外筒面で一度反射した1次光の光吸収速度は、光路長を l_1 、外筒面での反射率を κ_2 とすれば次式で表せる。

$$Q_{1,\lambda} = \frac{4\sigma_1}{(\sigma_2^2 - \sigma_1^2)} \left(\frac{I_{w,t}}{L} \right) \left(\frac{F_\lambda}{F_t} \right) \frac{\kappa_2}{\eta} \int_0^1 \int_{-0.5}^{0.5} \cos^2(\pi\omega) \times \exp \left\{ -\mu_\lambda L \frac{(\sigma_2 - \sigma_1)}{\cos(\pi\omega)} \right\} \{1 - \exp(-\mu_\lambda l_1)\} d\omega d\xi \quad (3)$$

同様に2次光について、光路長を l_2 、内筒部を光が

† 〒992 米沢市城南 4-3-16

* 東北大学工学部 化学工学科

通過するさいの透過率を κ_1 とすれば、光吸収速度は次式で表せる。

$$Q_{2,\lambda} = \frac{4\sigma_1}{(\sigma_2^2 - \sigma_1^2)} \left(\frac{I_{w,t}}{L} \right) \left(\frac{F_\lambda}{F_t} \right) \frac{\kappa_1 \kappa_2}{\eta} \int_{-0.5}^{0.5} \cos^2(\pi\omega) \times \exp \left\{ -2\mu_2 L \frac{(\sigma_2 - \sigma_1)}{\cos(\pi\omega)} \right\} \{1 - \exp(-\mu_2 l_2)\} d\omega d\xi \quad (4)$$

そこで一般に、第 n 次光の光路長 l_n が求まると、この光による光吸収速度は次式から計算できる*。

$$Q_{n,\lambda} = \frac{4\sigma_1}{(\sigma_2^2 - \sigma_1^2)} \left(\frac{I_{w,t}}{L} \right) \left(\frac{F_\lambda}{F_t} \right) \left(\frac{1}{\eta} \right) \kappa_1^{\text{trunc}(n/2)} \times \kappa_2^{\text{trunc}((n+1)/2)} \int_{-0.5}^{0.5} \cos^2(\pi\omega) \times \exp \left\{ -n\mu_2 L \frac{(\sigma_2 - \sigma_1)}{\cos(\pi\omega)} \right\} \{1 - \exp(-\mu_2 l_n)\} d\omega d\xi \quad (5)$$

したがって、いま第 N 次光まで考慮した場合の全光吸収速度は次式から求まる。

$$Q_{T,\lambda} = \sum_{n=0}^N Q_{n,\lambda} \quad (6)$$

ところで、Eq. (5) 中の二重積分の解は、解析的には求まらないが、 ω と ξ が定まると l_n の値が容易に決まることから、数値積分法にて求めることができる。なお後述の光吸収速度の計算にさいしては、光が下端面に達した場合にはここで系外へ出ていくものとし、上端の気液界面に光が達した場合にはその入射角を求めて全反射するかあるいは透過して系外へ出ていくかを判定して、それぞれの光路長を求めた。

2. 実験的検討

2・1 実験装置および方法

内部照射型鏡面反応器の光吸収速度を実験的に求めるためトリオギザレート鉄カリウムの光還元反応を行った。この反応は、次式に示すように反応速度が光吸収速度に比例するので、第一鉄の生成速度を求めて光吸収速度の大小を調べた。

$$\frac{dC}{dt} = \sum \phi_i Q_i \quad (7)$$

実験に用いた反応器の概略を Fig. 2 に示す。反応器外筒は、銀鏡反応によって鏡面状にした二重円筒状のもので、その内半径 R_2 が 4.46 cm, 5.68 cm および 7.12 cm の 3 種類のものを用いた。また内筒はバイレックスガラス製で半径 R_1 が 2.27 cm, 光源の露光長 L はランプ半径の 10 倍で 12.7 cm とし、外筒反射面の高さもこの露光長と等しくした。反応器下端面には黒色塗料を塗り、この面で光が反射しないようにした。実験に使用したランプは、約 300 時間予備点灯した 15 W の昼光色

* Eq. (5) 中の $\text{trunc}(x)$ は、 x の小数点以下の数値を切り捨てて整数化する truncation 関数である。

Fig. 1 Numbering of reflective rays of light

Fig. 2 Photochemical reactor with mirror wall of outer cylinder

蛍光灯 (ナショナル製 FL 15 SDNL) で、これに一定電圧を印加し、その周囲に恒温水を循環させ、光量の変動を少なくするようにした。反応液の攪拌は、反応器上面にかぶせた円板に取り付けた櫓を同心円状に回転させて行った。なお、その回転数は、反応液界面が大きく乱れない程度の 40~50 rpm とした。

次に実験方法について述べる。原料の第二鉄溶液を Parker ら⁹⁾の方法に準じて所定濃度に調整し、これをランプの露光長の所まで仕込み反応液全量に光を照射した。一定時間光を照射したのち反応液をサンプリングし、生成した第一鉄の濃度を分光分析法にて測定し、その生成速度を求めた。なお、反応器外筒面で光の反射がない場合、すなわちランプからの直接光のみで反応させる実験では、黒色塗料を塗ったフィルム板を外筒内側に かぶせて反応を行った。

2・2 実験結果

外筒半径 5.68 cm の反応器を用い、原料の第二鉄濃度 C_f を 1.2×10^{-7} から 1.5×10^{-6} mol/cm³ まで変化させ、外筒壁面での反射がある場合とない場合の反応速

Fig. 3 Relation between reaction rate and feed concentration

Fig. 4 Relation between β and feed concentration

度をそれぞれ求め、その結果を Fig. 3 に示した。この図を見ると、原料濃度が低くなるにつれ反応液の減衰係数が小さくなり、外筒に達する光量が多くなるので反射の影響が顕著に現れることがわかる。

ところで、光源からの直接光による光吸収速度は Eq. (1) にて与えられるので、この 0 次光に基づく反応速度を求めると Fig. 3 の点線となり、反射のない場合の実験値とよく一致することがわかった。ただしこの計算で、量子収率は文献値^{4,5)}を、光源のスペクトル分布 (F_d/F_t) および減衰係数 μ_2 は実測値を用い、入射光強度 $I_{w,t}$ は 5.71×10^{-9} Eins/cm²·s とした。

次に、反射の影響がある場合の反応速度は以下のようにして求めた。まず、実験で得た反応速度から、反射光を伴う場合と直接光のみによる場合との比 β を求め、これを原料濃度に対しプロットすると Fig. 4 のようになった。次いでこの β の計算値を求めるのであるが、反射光による光吸収速度の計算には κ_1 , κ_2 の値が必要となる。そこで銀鏡面での反射率 κ_2 には文献値⁷⁾ 0.9 を採用し、内筒部の光透過率 κ_1 の値は不明なのでこれをパラメータとして β を計算した。その結果 Fig. 4 に示したように計算値と実験値は、 κ_1 が 0.9 のとき比較的良好に一致することがわかった。また Fig. 3 中の実線は、先に述べた入射光強度を用いて $\kappa_1=0.9$ としたときの反応速度で、当然のことながらよく実測値と一致してい

Fig. 5 Relation between reaction rate and σ_{21}

る。ところで現実の反応器では、内筒の中心にある蛍光灯に光があたるとその一部はランプ表面で反射され、一部は透過、吸収される。そこで、蛍光灯の乳白ガラス面での反射率は 0.8 程度⁹⁾、蛍光灯内の塗膜部の光透過率は 0.7 程度⁹⁾といわれていることから、このランプにあたった光が約 10% ほどの光エネルギーを消失すると見積もってもよいと思われる。

次に、反応器の大きさを変えて実験した結果について述べる。実験は、ランプの露光長を一定にして、外筒の大きさが異なる 3 種類の反応器を用いて行った。反応器の大きさを次式の σ_{21} で表し、反応速度と σ_{21} との関係を求めると、Fig. 5 のような結果を得た。

$$\sigma_{21} = \sigma_2 - \sigma_1 = (R_2 - R_1)/L \quad (8)$$

図中の実線および点線は、先に述べた κ_1 , κ_2 および入射光強度の値を用いて求めた反応速度の計算値である。実験値と計算値とは比較的良好に一致しており、反応器をスケールアップした場合でも、先に述べた方法で光吸収速度を正しく推定できることがわかった。なおこの計算で、全光吸収速度を Eq. (6) で求めるさい考慮すべき反射光の次数 N は、反応器の大きさ、減衰係数などによって異なるが、本計算では最高第 6 次光まで考えた。

3. 考 察

3・1 光吸収速度に及ぼす反射の影響

先に述べた実験結果から、鏡面反応器の光吸収速度は、直接光および反射光の各光路長を求めてこれを基に推定

Fig. 6 γ vs. attenuation coefficient

できることがわかった。そこで、全体の光吸収速度に及ぼす反射の影響を見るため、次式で示す γ と減衰係数との関係を調べた。

$$\gamma = \frac{Q_{T,\lambda} - Q_{0,\lambda}}{Q_{0,\lambda}} \quad (9)$$

計算結果を、反応器の大きさ σ_{21} をパラメータとして Fig. 6 に示す。この図を見ると、 μ_λ が 1 より大きい場合には、光源から発した光が反応器外筒に達するまでにほとんど吸収されるため、反射光の影響は非常に小さいが、 μ_λ が小さくなるにつれしだいに γ は大きくなり、さらに μ_λ が小さくなると γ は一定の値に漸近することがわかる。そしてこの反射の影響は、 σ_{21} が小さいほどより顕著に現れる。減衰係数が非常に小さい場合には、反応器内で光が何度も反射を繰り返したのち反応器上端または下端から系外へ出ていき、また反射のたびに光エネルギーの一部を消失するので、反応相内で吸収される光エネルギーがある値以上にはなりえず、したがって γ が一定値に漸近するものと考えられる。

3・2 鏡面反応器の光エネルギー利用率

光化学反応器のエネルギー利用率についてはいくつかの表示方法が提案されている³⁾が、Hancil ら²⁾が示した 3 段階に分けた次式の表示方法は合理的なものと考えられる。

$$\eta_1 = \frac{F_t}{P} \quad (10)$$

$$\eta_2 = \frac{F_w}{F_t} = \frac{A_w I_{w,t}}{F_t} \quad (11)$$

$$\eta_3 = \frac{E}{F_w} = \frac{V_R Q}{A_w I_{w,t}} \quad (12)$$

ここで η_1 は、ランプに供給する電力 P に対する反応に有効な光エネルギー F_t の比で、これはランプ自身の発光特性によって定まる。次の η_2 は、ランプから発したエネルギーのうち反応相に達するものの割合で、これは反応器の形状によって異なり、内部照射の二重円筒型反応器では先に示した Eq. (2) がこれに相当する。次の η_3

Fig. 7 Radiation efficiency vs. attenuation coefficient

Fig. 8 Light absorption rate vs. attenuation coefficient

は、反応相に達したエネルギーのうち反応物質によって吸収されるエネルギーの割合を表し、これは反応器の大きさおよび減衰係数によって変化し、完全吸収の場合には $\eta_3 = 1$ となる。なお、反応物質に吸収された光エネルギーのうち反応に寄与するものの割合がいわゆる量子収率で、これはそれぞれの反応系および反応条件によって異なる。

以上に述べた各エネルギー利用率の中で、 η_2 および η_3 は反応器の形状および大きさに関係するので、反応器設計の立場からは重要な因子となる。そこで、本研究で取り上げた鏡面反応器の η_3 を計算し Fig. 7 に、また光吸収速度を求め $(I_{w,t}/L)$ で無次元化して Fig. 8 に示した。これら両図から、 μ_λ が 1 以上になると完全吸収に近づくことがわかる。また σ_{21} を大きくすれば、 η_3 は大きくなるが単位体積あたりの光エネルギー吸収量すなわち光吸収速度は小さくなる。したがって、単位時間単位供給エネルギーあたりの反応生成物収量を最大にするためには、上記の関係および反応速度と光吸収速度の関係を考慮して、最適な反応器の大きさを決定しなければならない。

結 言

内部照射型光化学反応器の光エネルギー利用率を高めるために、外筒壁面で光が反射する鏡面反応器を作製し、その光吸収速度について検討した。

理論的には、光源からの直接光および反射光の反応相中を進行する距離すなわち光路長を求め、これを基に光吸収速度を算出した。一方実験的には、トリオギザレート鉄カリウムの光還元反応を行ってその反応速度を求め、理論的に求めた光吸収速度を使って算出した反応速度と比較した。実験は、原料濃度を $10^{-7} \sim 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ と大きく変化させ、また大きさの異なる 3 種類の反応器を用いて行った。その結果、いずれの場合も実験値と計算値とはよく一致し、光路長を基にして反応器内の光吸収速度を正しく評価できることがわかった。

次いで、この鏡面反応器の光エネルギー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。

【謝 辞】 本研究を行うにあたり、旭硝子工業技術奨励会より研究費の援助を受けたことを記し、感謝の意をここに表します。

Nomenclature

A_w	= area of inner cylinder wall	[cm ²]
C	= concentration of ferrous ion	[mol/cm ³]
C_f	= concentration of ferric ion in feed solution	[mol/cm ³]
E	= energy absorbed by reactant solution	[Eins/s]
F_t	= effective total energy out of light source	[Eins/s]
F_w	= energy reached to inner cylinder wall	[Eins/s]
F_λ	= energy out of light source at wavelength λ	[Eins/s]
$I_{w,t}$	= total incident light intensity at inner cylinder wall	[Eins/cm ² ·s]
L	= length of light source	[cm]
l_n	= light path length of the n -th ray ($n=0, 1, 2, \dots$)	[cm]
N	= total number of reflective rays considered	[—]
n	= number of the reflective ray	[—]

P	= power supplied to light source	[W]
Q	= light absorption rate	[Eins/cm ³ ·s]
$Q_{n,\lambda}$	= light absorption rate by the n -th ray of light	[Eins/cm ³ ·s]
$Q_{T,\lambda}$	= total light absorption rate	[Eins/cm ³ ·s]
R_1	= radius of inner cylinder	[cm]
R_2	= radius of outer cylinder	[cm]
t	= time	[s]
V_R	= reactor volume	[cm ³]
z	= axial distance along light source	[cm]

β	= ratio of reaction rates, with reflection and without reflection	[—]
γ	= $(Q_{T,\lambda} - Q_{0,\lambda})/Q_{0,\lambda}$, defined by Eq. (9)	[—]
η	= radiation efficiency, given by Eq. (2)	[—]
$\eta_{1,2,3}$	= radiation efficiency, defined by Eqs. (10), (11) or (12)	[—]
θ	= radiation angle	[radian]
κ_1	= transmissivity through the inside part of inner cylinder	[—]
κ_2	= reflectivity at mirror surface of outer cylinder	[—]
μ_λ	= attenuation coefficient at wavelength λ	[cm ⁻¹]
$\hat{z}$	= z/L , dimensionless axial distance	[—]
σ_1	= R_1/L dimensionless radius of inner cylinder	[—]
σ_2	= R_2/L , dimensionless radius of outer cylinder	[—]
σ_{21}	= $\sigma_2 - \sigma_1$, dimensionless distance between inner and outer cylinder	[—]
ϕ_λ	= quantum yield at wavelength λ	[mol/Eins]
ω	= θ/π , normalized radiation angle	[—]

Literature cited

- 1) Bandini, E., C. Stramigioli and F. Santarelli: *Chem. Eng. Science*, **32**, 89 (1977)
- 2) Hancil, V., V. Schorr and J. M. Smith: *AIChE J.*, **18**, 43 (1972)
- 3) Hara, I. and R. Yasuda: "Kagaku Kikai Gijutsu No. 25", p. 43, Maruzen (1973)
- 4) Harris, P. R., M. C. Hawley and M. H. Chetric: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, **9**, 540 (1970)
- 5) Parker, C. A.: *Proc. Roy. Soc.*, **220A**, 104 (1953)
- 6) Uchida, Y.: "Saishin Keikoto to Shomei", p. 55, p. 74, p. 151, Denki Shoin (1965)
- 7) Yamada, K.: "Kogaku no Chishiki", p. 19, Tokyo Denki Daigaku Shuppan Kyoku (1966)
- 8) Yokota, T., T. Iwano, H. Deguchi and T. Tadaki: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **7**, 157 (1981)

(1980 年 8 月 25 日受理; 化学工学協会第 44 年会 (東京, 1979 年 4 月) にて発表)

Light Absorption Rate in a Photochemical Reactor with Lamp Placed at the Center

—The effect of specular reflection at the mirror wall of reactor—

Toshiyuki Yokota, Toshihiko Iwano and Teiriki Tadaki*

Dept. of Chem. Eng., Yamagata Univ., Yonezawa 992

An annular photochemical reactor with mirror wall of outer cylinder has been made to investigate the effect of specular reflection on the light absorption rate in the reactor. The light path lengths of direct rays from lamp and reflective rays from mirror wall were used to estimate the light absorption rate. The photoreduction of potassium ferrioxalate solution was performed in the mirror-wall reactor and the reaction rates were determined for feed concentration varying from 10^{-7} to 10^{-5} mol/cm³, using three kinds of reactors with different diameters.

Good agreement of experimental and calculated reaction rates supported the validity of the estimated light absorption rates, which were used in the calculation of reaction rates. The variation of radiation efficiency of such a mirror wall reactor with change of attenuation coefficient and/or reactor size was also investigated.

* Dept. of Chem. Eng., Tohoku Univ.