

反射板を有する層流プレート型光反応器による 光エネルギー貯蔵

船 山 齊・菅 原 拓 男*

Photoenergy Storage by Use of a Laminer Flow Plate-Type Photochemical Reactor wiht a Reflecting Plate

Hitishi FUNAYAMA, Takuo SUGAWARA

(昭和 62 年 10 月 30 日受理)

The effect of internal light filtering and reflectivity of reflecting plate on the photoenergy storage have been studied theoretically by use of a laminer flow plate-type photochemical reactor with a reflecting plate under the condition of the irradiation of monochromatic parallel light. The reaction $A \xrightarrow{h\nu} R$ occurs in this system, where A is the light absorbing component and R is the usefull component for the photoenergy storage.

At the first, even if the liquid depth of the photochemical reactor increased, the concentration of product R hardly increased. Second, the optimum liquid depth for the photoenergy storage was obtained under the condition of the negligible absorption of light by R, in this case the efficiency of light absorption was maximum.

1. 緒 言

太陽エネルギーの化学的変換・貯蔵はエネルギー有効利用の一つで、近年注目されている。

ところで、ソーラーコレクターや湿式太陽電池等については、収熱効率や電気化学的な変換効率^{1,2)}について実験的な検討が加えられている。また、光エネルギーの化学的貯蔵については、貯蔵できる反応系が数多く報告されており、たとえば、ひずみの大きな化合物であるノルボルナジエンが光を吸収してクワドリシクレンを生成する際にエネルギーを貯蔵し、そのエネルギーは、生成したクワドリシクレン 1g あたり約 1 KJ の熱量に相当する³⁾とされている。しかしながら、このような系に代表される分子による光エネルギーの貯蔵に関しては、反応機構や有効な波長範囲等についての報告がある程度で、拡散や内部フィルター効果等についての反応工学的な検討は未だ不十分であると考えられる。

一方、先に著者らは反応器壁からの反射光を感度良く捕えることができる DPOF 化学光量計を開発し、反射・散乱のある光反応器について反射の影響を定量化する方法を確立⁴⁾した。

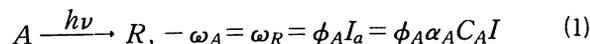
そこで本研究では、反応器底面に設置した反射板からの反射光も利用できる層流プレート型反応器⁵⁾を用い、 $A \xrightarrow{h\nu} R$ なる反応で光エネルギーを貯蔵できる系を対象として、内部フィルター効果や反応器底面からの反射が光エネルギー貯蔵にどのような影響を及ぼすかについて理論的考察を行った。

2. 基 礎 式

反応器としては、底面に反射板があり反射光も利用できるようなプレート型光反応器を考える。いま、この反応器に単色光平行光線が照射されており 2 次元の扱いができるものとし、図 1 に示すように座標軸をとる。

2・1 反応速度

光を吸収する成分 A が R を生成する際に光エネルギーを貯蔵し、この成分 R も同一波長の光を吸収するものとする。吸光量は Lambert-Beer の法則に従い、また反応速度は成分 A の吸光量に依存して(1)式が成立するとする。



2・2 光エネルギー収支

反応器底面に設置した反射板の反射率を P とし

* 秋田大学鉱山学部資源化学工学科

た場合、入射光および反射光についてのエネルギー収支は(2)、(4)式で、またそれぞれの境界条件は(3)、(5)式で与えられる。

$$\partial I_1 / \partial y - (\alpha_A C_A + \alpha_R C_R) I_1 = 0 \quad (2)$$

$$y = h \text{ で } I_1 = I_0 \quad (3)$$

$$\partial I_2 / \partial y + (\alpha_A C_A + \alpha_R C_R) I_2 = 0 \quad (4)$$

$$y = -h \text{ で } I_2 = p I_0' \quad (5)$$

$$I = I_1 + I_2 \quad (6)$$

2.3 物質収支

平行平板間を $A \xrightarrow{h\nu} R$ なる光化学反応を伴う流体が放物線状の速度分布を形成して流れる場合、反応器の厚さ方向、すなわち y 方向の光強度低下により生じる濃度分布を考慮して物質収支をとると、定常状態下で基礎式(7)式を、また境界条件として(10)、(11)式を得る。

$$D_j \frac{\partial^2 C_j}{\partial y^2} - u_0 \{1 - (y/h)^2\} \partial C_j / \partial x + \omega_j = 0 \quad (7)$$

$$\omega_j = \delta_j \phi_A \alpha_A C_A I \quad (8)$$

$$\delta_j = \begin{cases} -1 & (j=A) \\ 1 & (j=R) \end{cases} \quad (9)$$

$$x=0 \text{ で } C_A = C_{A0}, C_R = 0 \quad (10)$$

$$y = -h \text{ および } y = h \text{ で } \partial C_j / \partial y = 0 \quad (11)$$

また、流量平均濃度は(12)式で与えられる。

$$C_{j,av} = \int_{-h}^h \{1 - (y/h)^2\} C_j dy / \int_{-h}^h \{1 - (y/h)^2\} dy \quad (12)$$

3. 数値解法

$Z_j = C_j / C_{A0}$, $Z_I = I / I_0$, $Z_{I_1} = I_1 / I_0$, $Z_{I_2} = I_2 / I_0$, $Y = y/h$, $X = D_{Ax} / u_0 h^2$, $\Omega_j = h^2 \omega_j / C_{A0}$, また $\gamma_j = h \alpha_j C_{A0}$, $\kappa_A = k_1 h^2 / D_A$, ($k_1 = \phi_A \alpha_A I_0$), $\beta_j = D_j / D_A$ とおいて(1)~(12)式を無次元化すると(13)~(23)式が得られる。

反応速度

$$-\Omega_A = \Omega_R = \kappa_A Z_A Z_I \quad (13)$$

光エネルギー収支

$$\partial Z_{I_1} / \partial Y - (\gamma_A Z_A + \gamma_R Z_R) Z_{I_1} = 0 \quad (14)$$

$$Y = 1 \text{ で } Z_{I_1} = 1 \quad (15)$$

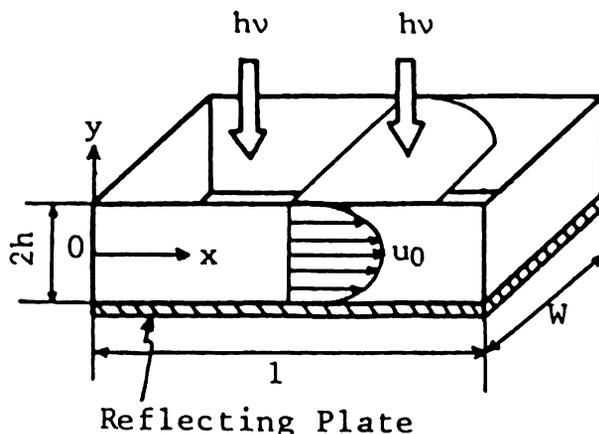


図1 層流プレート型光反応器の概略

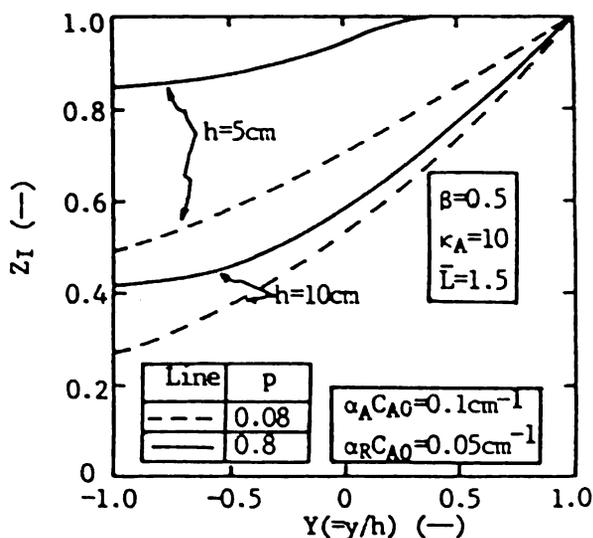


図2 光反応器内の光強度分布に及ぼす液深さおよび反射率の影響

$$\partial Z_{I_2} / \partial Y + (\gamma_A Z_A + \gamma_R Z_R) Z_{I_2} = 0 \quad (16)$$

$$Y = -1 \text{ で } Z_{I_2} = p \cdot Z_{I_1} |_{Y=-1} \quad (17)$$

$$Z_I = Z_{I_1} + Z_{I_2} \quad (18)$$

物質収支

$$\beta_j \partial^2 Z_j / \partial Y^2 - (1 - Y^2) \partial Z_j / \partial X + \Omega_j = 0 \quad (19)$$

$$\Omega_j = \delta_j \kappa_A Z_A Z_I \quad (20)$$

$$X = 0 \text{ で } Z_A = 1, Z_R = 0 \quad (21)$$

$$Y = -1 \text{ および } Y = 1 \text{ で } \partial Z_j / \partial Y = 0 \quad (22)$$

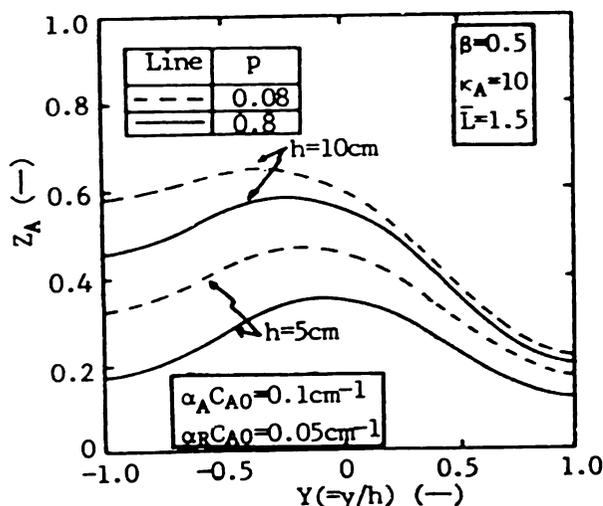


図3 A成分の濃度分布に及ぼす液深さの影響

流量平均濃度

$$Z_{j,av} = \frac{3}{4} \int_{-1}^1 (1 - Y^2) Z_j dY \quad (23)$$

いま、 $X = m \cdot \Delta X$ ($m=0, 1, 2, \dots$), $Y = -1 + n \cdot \Delta Y$ ($n=0, 1, \dots, n_{max}$) とし基礎式を差分化⁶⁾する。得られた差分方程式を Thomas 法⁶⁾を用いて解き、その結果をさらに(23)式に代入し、Simpson 法により平均濃度を求めた。なお、光エネルギー収支式(14)~(18)式を解く際には台形公式を用いた。

4. 計算結果ならびに考察

計算結果の一例を図2~図5に示す。図2は、A、R成分の分子吸光係数とA成分初濃度との積がそれぞれ一定 ($\alpha_A C_{A0}=0.1$, $\alpha_R C_{A0}=0.05$) で、かつ拡散速度の影響を示す無次元数が一定 ($\kappa_A=10$, $\beta_R=0.5$)、反応速度定数と平均滞留時間との積 \bar{L} が一定 ($\bar{L}=k_1 l / \bar{u}=1.5$) という条件下で、光反応器内の光強度分布が液深さと反応器の底面に設置した反射板の反射率によってどのような影響を受けるかを示した図である。ここで、 $Y=1.0$ が入射面を、 $Y=-1.0$ が反射面を表わす。また、縦軸の Z_i は、入射面での光強度に対する相対光強度である。なお、反射率 $p=0.8$ は銀蒸着した反射板を設置した時の反射率に相当する。液深さが5cmの時と10cmの時の計算結果を比較することにより次のことがわかる。まず、液深さが10cmの時には光強度の減衰する度合いが大きく、しかも反射の影響もはっきり現われないことがわかる。一方、液深さが5cmの時には反射率

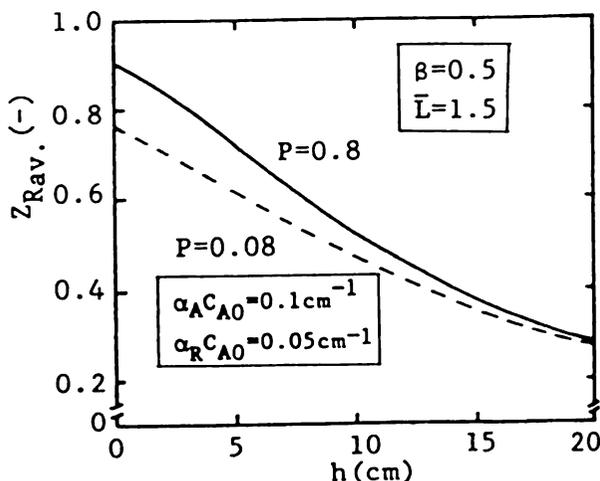


図4 流量平均の生成物濃度に及ぼす液深さの影響

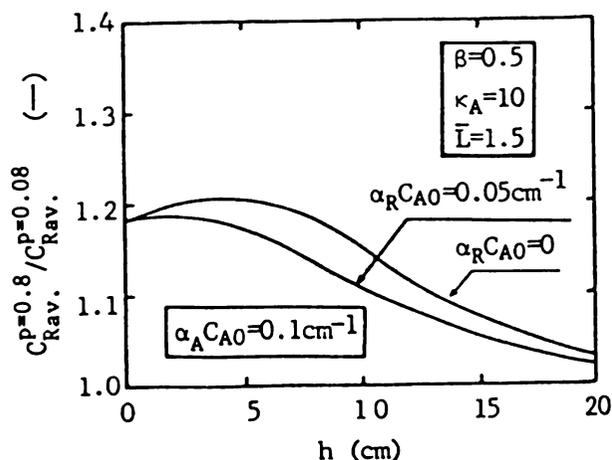


図5 光エネルギー貯蔵に最適な液深さを求めるための計算結果

の違いにより光強度分布が大きく異なり、光反応器の底面では反射板を設置した時 ($p=0.8$ に相当) の光強度が反射板を設置しない時 ($p=0.08$ に相当) の光強度の約1.7倍になっていることがわかる。このことより、液深さを浅くすることにより内部フィルター効果も減少し、反射の影響がはっきり現われることがわかる。図3は、A成分の濃度分布に及ぼす液深さおよび反射率の影響を示した結果である。 $\alpha_A C_{A0}$, $\alpha_R C_{A0}$, κ_A , β_R , \bar{L} などの条件は図2と同一である。図3より、内部フィルター効果の影響が少ない液深さ5cmの時には図2と同様に反射率の相違による濃度の差が大きくなっていることがわかる。なお、器壁部分より反応器中心部分についてA成分濃度が大きくなっている原因としては、層流速

度分布の影響によるものであると考えられる。図2に示した光強度分布および図3に示したA成分の濃度分布に関する計算結果より、液深さが増すにつれて入射光は多く吸収されるものの平均の反応率は低下することがわかる。図4は、反射率をパラメータとして流量平均の生成物濃度 $Z_{R,av}$ に及ぼす液深さの影響について検討した結果を示している。この図より、反射率の相違にかかわらず流量平均の生成物濃度は液深さが増すにつれて単調に減少し、一定な値に漸近することがわかる。以上のことより、光エネルギー貯蔵に有効なR成分の濃度を増加させるためには、単に液深さを増すだけでは十分でないことがわかった。

図5は、光エネルギー貯蔵に最適な液深さを得るために整理した結果である。縦軸には反射がある時とない時との生成物に関する流量平均濃度の比をとり、生成物の内部フィルター効果をパラメータとして示した。図5より、生成物も光を吸収する場合には貯蔵できるR成分の濃度は液深さとともに単純に減少することがわかる。一方、生成物による光吸収がない場合には貯蔵できるR成分の濃度がある液深さで極大となり、たとえば、A成分の吸光係数が0.1の時には5cmの液深さが光エネルギー貯蔵に最適な液深さとなることがわかる。このように極大値を有する原因として、液深さが5cm以下の領域では内部フィルターの影響が少なく、しかも反射の影響も強く受けて反応に有効な光エネルギーが過剰に存在している領域であるのに対して、5cm以上の領域では内部フィルターの影響が大きく反射の影響も減少して光エネルギーが不足している領域であると考えられる。それゆえ、ある液深さで反射の影響を最も強く受け、光吸収効率が最大になると考えられる。

5. 結 言

反応器底面に設置した反射板からの反射光も利用できる層流プレート型光反応器を用い、 $A \xrightarrow{h\nu} R$ なる反応で光エネルギーを貯蔵できる系を対象として、内部フィルター効果や反射板からの反射光が光エネルギー貯蔵にどのような影響を及ぼすかについて理論的な解析を行った。その結果、以下のことがわかった。

まず、光エネルギー貯蔵に有効なR成分の濃度を増加させるためには、単に液深さを増すだけでは十分でないことがわかった。さらに、生成物による光

吸収がない場合には、光吸収が最大となり光エネルギー貯蔵に最適な液深さを有することがわかった。

使用記号

C_j : j成分の濃度	[mol/cm ³]
D_j : j成分の分子拡散係数	[cm ² /sec]
h : 平行平板間の二等分距離	[cm]
I : 光強度	[mol/cm ² ·sec]
I_0 : 入射光強度	[mol/cm ² ·sec]
k_1 : $\phi_A \alpha_A I_0$	[l/sec]
\bar{L} : $k_1 l / \bar{u}$	[-]
l : テストセクションの長さ	[cm]
m : 0, 1, 2, ...	[-]
n : 0, 1, 2, ..., n_{max}	[-]
n_{max} : nの最大値	[-]
p : 反射率	[-]
u_0 : 最大線速度	[cm/sec]
\bar{u} : 平均線速度	[cm/sec]
X : $D_A x / u_0 h^2$	[-]
x : 流れに平行な方向への距離	[cm]
Y : y/h	[-]
y : 流れに垂直な方向の距離	[cm]
Z_l : I/I_0	[-]
Z_j : C_j/C_{A0}	[-]
α_j : j成分の分子吸光係数	[cm ² /mol]
β_j : D_j/D_A	[-]
γ_j : $h \alpha_j C_{A0}$	[-]
δ_j : j成分の量論係数	[-]
κ_A : $k_1 h^2 / D_A$	[-]
ϕ : 量子収率	[-]
Ω_j : j成分の無次元反応速度	[-]
ω_j : j成分の反応速度	[mol/cm ³ ·sec]

添 字

- A: A成分
- av: 平均
- j: j成分
- R: R成分
- 0: $x=0$ あるいは $y=-h$

参 考 文 献

- 1) Fujishima, A. and K. Honda: Nature, 238, 37 (1972)
- 2) Heller, A., K.C. Chang and B. Miller: J.

- Electrochem. Soc., **124**, 697, 1019 (1977)
- 3) Gones, II, G., S.M. Chiang and P.T. Xuan : J. Photochem., **10**, 1 (1979)
- 4) 船山, 荻原, 菅原, 大橋 : 化学工学論文集, **10**, 446 (1984)
- 5) 菅原, 大森, 大橋 : 化学工学論文集, **2**, 304 (1976)
- 6) Cleland, F.A. and R.H. Wilhelm : AIChE J., **2**, 489 (1956)