

# 不均一系光反応器における散乱光強度の測定

船山 齊・菅原 拓 男\*

## Mesurement of Scattering Light Intensity in Outer Irradiated Heterogeneous Photochemical Reactors

Hitoshi FUNAYAMA and Takuo SUGAWARA\*

(平成元年10月30日受理)

The mesurement of scattering light intensity in outer irradiated heterogeneous photochemical reactor has been carried out to obtain the fundamental information about for light intensity distributions with use of titanium dioxide suspended systems and Raschig ring packed systems.

As for the titanium dioxide suspended systems, the integrated values of scattering light intensity decreased with the concentration of titanium dioxide following with the Beer's law at the dilute concentration, but these values shifted gradually developing with a reflection and a scattering.

As for the Raschig ring packed systems, the reflecting and scattering effects were remarkably observed in the gas-solid systems. The ratio of transmitted light was increased in the liquid-solid systems comparing with the gas-solid systems.

### 1. 緒 言

近年、通常の熱反応では分解が困難とされていた反応を光触媒の強力な酸化還元作用を利用して分解する<sup>1,2,3)</sup> プロセスが注目を浴びてきている。これらの系にみられるような光触媒の微粒子が水溶液中に懸濁している反応系においては、光反応器内の光強度が反応に大きな影響を及ぼすと考えられる。

一方、不均一系光反応器内の光強度の取扱い方法については、これまで二光束モデルなど比較的簡単な不均一系光強度分布モデルを用いた方法<sup>4)</sup>、光分散過程をモンテカルロシミュレーションによって確立的に算出する方法<sup>5)</sup>、あるいは分散相の影響を総合的に捕らえた有効吸収係数<sup>6)</sup>を用いて取り扱う方法などが提案されてきている。しかしながら、いずれの方法においてもモデルパラメータは実測によらなければならない、しかも各パラメータといわゆる物性との関係が未だ必ずしも明確でないことから、精度の高い実測値をもとにした情報の蓄積が望まれている。

そこで、本研究では、光源から出た光が連続相による吸収とともに分散相によっても反射・散乱・吸

収を繰り返す不均一系光反応器内の光強度を定量的に取扱うための基礎的情報を得ることを目的とし、外部照射型の不均一系光反応器として分散相に二酸化チタン光触媒の微粒子を懸濁した系およびラシヒリングを充填した系を取り上げ、光反応器から散逸する散乱光強度を測定し、若干の検討を加えた。

### 2. 実験装置および方法

本研究で使用した実験装置の概略を図1に示す。500 wの高圧水銀灯 (Toshiba H-500D) を光源とする平行光線照射装置 (USHIO, UI-501C) ①とモノクロメータ (Jasco, CT-25N) ②を用いて平行光線を反応器④に照射した。反応器には内径35.3 mm、高さ79 mmのパイレックス製ガラス管を用いた。一方、反応器の中心を回転軸として回転できる散乱光強度検出器 (International Light, IL-200) ⑥の前面には指向性を向上させるために小孔 (内径6 mm、長さ13 mm) を有する塩化ビニール板を設置した。なお、スリット③を用いて反応器への照射面積を幅8 mm、高さ30 mmになるように調節した。なお、二酸化チタン光触媒の微粒子はマグネティックスターラー⑤を

\* ) 秋田大学鉱山学部資源化学工学科

不均一系光反应器における散乱光強度の測定

用いて攪拌した。

実験は、所定濃度の二酸化チタン光触媒の微粒子(東北化学機製, TCA-123P, 平均径  $0.1 \mu\text{m}$  以下)を水中に懸濁した系と、パイレックスガラス製あるいは半透明で光透過性があり反射・散乱効果の大きいテフロン FEP<sup>7)</sup> 製のラシヒリングを充填した系について、検出器の回転角  $\theta$  における光電流  $i_\theta$  を測定した。光電流  $i$  と光強度  $I$  との関係<sup>8)</sup>は、 $290 \text{ nm}$  以上の波長について、(1) 式で表される。

$$I_R = (I_\theta / I_0) = (i_\theta / i_0)^{0.979} \quad (1)$$

ここで、 $I_R$  は相対光強度、 $i_0$  は分散相を含まない均一系において検出器が光源と正対した時 ( $\theta = 0$ ) の光電流、 $I_\theta$  は検出器の回転角  $\theta$  における光強度である。

3. 実験結果および考察

3・1 二酸化チタン微粒子を懸濁した系

図2は、検出器の回転角  $\theta$  と散乱光強度との関係が二酸化チタン濃度とともにどのように変化するか検討した結果の一例である。図中には、比較のために二酸化チタンを含まない均一系で測定した結果も○印で示した。この図より、二酸化チタンを含まないときには反応器を透過する光と反応器から反射する光のみが測定されるのに対して、二酸化チタンを懸濁することにより散乱も増加し、二酸化チタン濃度が  $0.025 \text{ mg/g-H}_2\text{O}$  の時には、全測定点で散乱光が検出されることがわかる。二酸化チタン濃度がさらに増加すると、検出器の回転角が  $25^\circ$  以下の反応器を透過する光量が減少し、反射光が検出される回転角  $140^\circ$  以上の実測値にも影響を及ぼすことがわかる。

そこで、均一系での全区間の測定値を積分した積分光強度に対する各区間での積分光強度の相対値が二酸化チタン濃度とともにどのように変化するか検討した結果が図3である。●印が全区間を積分した結果であり、○印・△印および▽印はそれぞれ全区間を積分した積分光強度に対する各々の二酸化チタン濃度における吸収・散乱・反射の寄与を表すと考えられる。図3より、二酸化チタン濃度が極めて低いときには吸収が支配的で相対値はBeer則に従い、二酸化チタン濃度の増加とともに片対数紙紙上で直線的に減少することがわかる。二酸化チタン濃度がさらに増加すると散乱が発達し相対値はBeer則から次第に偏倚すること、および、二酸化チタン濃度が  $0.025 \text{ mg/g-H}_2\text{O}$  以上の領域においては散乱・反

- ① Lamp house (USHIO UI-501C)
- ② Monochromater (Jasco, CT-25N)
- ③ Slit
- ④ Reactor (Pyrex glass tube)
- ⑤ Magnetic stirrer
- ⑥ Detector (IL-200)
- ⑦ Aperture ( $\phi 6 \times 13$ )

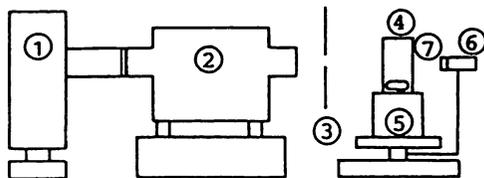


図1 実験装置の概略

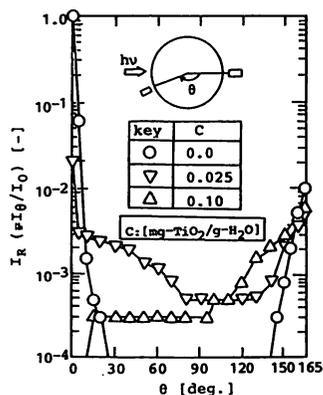


図2 散乱光強度の角度分布

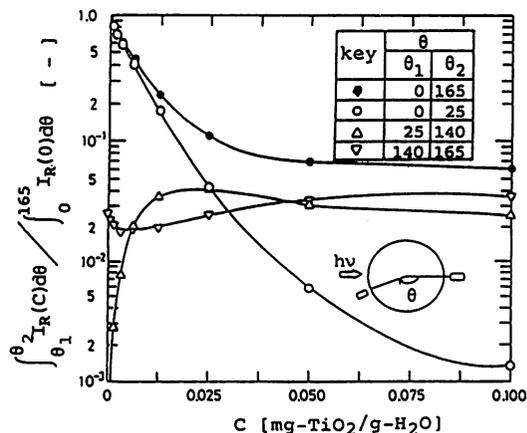


図3 散乱光強度の積分値に及ぼす二酸化チタン濃度の影響

射の影響を表す△印と▽印の値がほぼ一定となることがわかる。

そこで、吸収・散乱・反射の割合が二酸化チタン濃度とともにどのように変化するかを整理した結果が図4である。この図より、二酸化チタン濃度の増加とともに吸収の影響が増大し反応器を透過する割合が減少すること、それとともに、反射・散乱の割合が増加してくることがわかる。さらに、二酸化チタン濃度が0.1 mg/g-H<sub>2</sub>Oのときの結果から反射光の割合が57%程度まで増加しているが、この原因としては反応器に入射した光が反応器の入り口付近でのみ反射・散乱されたためと考えられる。

### 3・2 ラシヒリングを充填した系

図5は、連続相に空気・水あるいはメタノールを、分散相に二種類のラシヒリング（内径10mm、高さ10mm）を充填した気-固系および液-固系について、測定した散乱光強度の測定値を全区間にわたって積分し、均一系におけるこの値との相対値を求め整理した結果である。相対値は連続相の違いにかかわらずラシヒリングを充填することにより減少し、特にテフロン製ラシヒリングを充填したときにこの減少の割合が大きいことがわかる。この原因は、テフロン製ラシヒリングが反射・散乱効果の大きい材料で入射した光がラシヒリング内で多重散乱を繰り返しげんすいする<sup>7)</sup>ため反応器から散逸する散乱光が減少したと考えられる。また、気-固系の場合の積分値が液-固系の場合より大きくなっているが、これはラシヒリングの空気に対する屈折率と液体に対する屈折率との相違によると考えられる。

図6と図7は、分散相にそれぞれガラス製ラシヒ

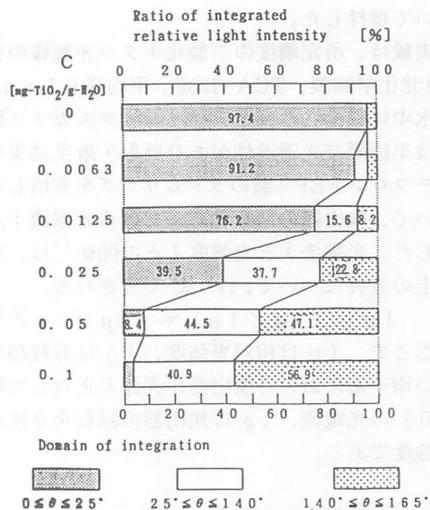


図4 二酸化チタンを懸濁した不均一系光反応器における散乱割合

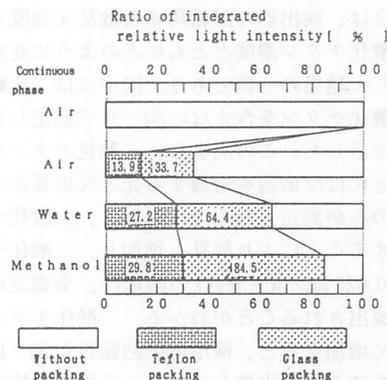


図5 ラシヒリングを充填した不均一系光反応器における散乱光強度の積分値

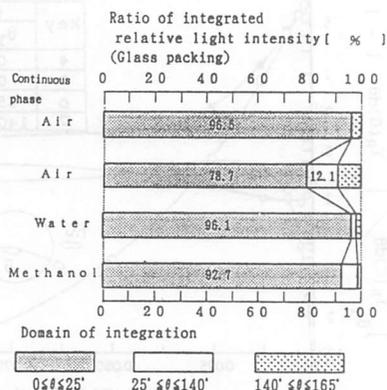


図6 ガラス製ラシヒリングを充填した不均一系光反応器における散乱割合

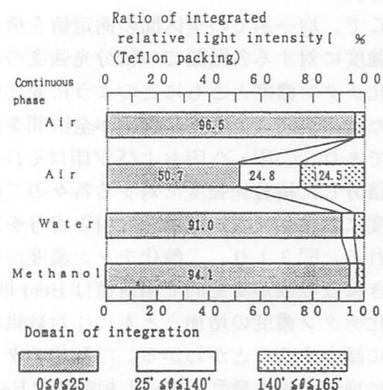


図7 テフロン製ラシヒリングを充填した不均一系光反応器における散乱割合

## 不均一系光反应器における散乱光強度の測定

リングとテフロン製ラシヒリングを充填したときの散乱光強度の測定値をもとに図4と同様に整理した結果である。図6より、ガラス製ラシヒリングを充填したときには、気一固系の場合に反射光・散乱光がわずかながら観測される程度で大部分の光が反応器を透過することがわかる。一方、テフロン製ラシヒリングを充填した図7の結果より、気一固系の場合に反射・散乱の割合が約50%まで達しておりテフロンがガラスよりは反射・散乱効果の大きい材料であることがわかる。また、液一固系の場合にはガラス製ラシヒリングを充填した場合と同様に90%以上の光が反応器を透過することがわかる。

## 4. 結 論

不均一系光反应器内の光強度を定量的に取り扱うための基礎的情報を得ることを目的とし、外部照射型の不均一系光反应器として分散相に二酸化チタン光触媒の微粒子を懸濁した系および二種類の光透過性ラシヒリングを充填した系を取り上げ、光反应器から散逸する散乱光強度を測定した。その結果、以下のことがわかった。

分散相に二酸化チタン光触媒の微粒子を懸濁した系の実験結果より、本実験条件下では散乱光強度の積分値は二酸化チタン濃度が稀薄な時には吸収が支配的でBeer則に従って減少するが、反射・散乱が発達するとともにBeer則から次第に偏倚することがわかった。また、反射・散乱の効果はある濃度以上ではほぼ一定となることがわかった。

一方、二種類の光透過性ラシヒリングを充填した系の実験結果より、全区間の測定値を積分した積分光強度はラシヒリングを充填することにより減少することがわかった。さらに、気一固系において反射・散乱効果が顕著に現れること、および、液一固系においては透過光の割合が増大することがわかった。

## 謝 辞

本研究を行うにあたり、実験装置の製作に協力して下さった本校文部技官進藤錦悦氏、ならびに当時卒業研究をともに行った佐々木真悦、高階砂羽子、松嶋諭の諸兄に厚く感謝の意を表します。

## 使用記号

- C : 二酸化チタン濃度 [mg-TiO/g-H<sub>2</sub>O]  
 I<sub>R</sub> : 相対光強度 (式(1)参照) [-]  
 I<sub>0</sub> : 検出器が光源と正対したときの光強度 [mol/cm<sup>2</sup>sec]  
 I<sub>θ</sub> : 回転角 θ における光強度 [mol/cm<sup>2</sup>sec]  
 i<sub>0</sub> : 検出器が光源と正対したときの光電流 [nA]  
 i<sub>θ</sub> : 回転角 θ における光電流 [nA]

## 参 考 文 献

- 1) Hasiao, Chen-Yung., Chung-Li Lee and David F. Ollis : J. Catal., **82**, 418(1983)
- 2) Nguyen, T., and David F. Ollis : J. Phys. Chem., **88**, 3386(1984)
- 3) Okamoto, K., Y. Yamamoto, H. Tanaka, M. Tanaka and A. Itaya : J. Chem. Soc. Jpn., **58**, 2023(1985)
- 4) 岩野, 明晶 : 化学工学論文集, **6**, 178(1980)
- 5) 横田, 岩野, 出口, 只木 : 化学工学論文集, **7**, 157(1981)
- 6) 大竹, 東稔, 樋口, 中尾 : 化学工学論文集, **7**, 57(1981)
- 7) Funayama, H. and T. Sugawara : J. Chem. Soc. Jpn., **60**, 2245(1987)
- 8) 船山, 荻原, 菅原, 大橋 : 秋田高専研究紀要, **11**, 43(1976)