

平成21年 4月30日 現在

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2007～2008

課題番号：19360359

研究課題名（和文） 反応場制御型ソノリアクターのスケールアップと最適化

研究課題名（英文） Scale-up and optimization of sonochemical reactors aiming to control and improve efficiency of chemical reactions

研究代表者

香田 忍 (KODA SHINOBU)

名古屋大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：10126857

研究成果の概要：本研究は、超音波反応場を最適化した大型ソノリアクターの設計指針と操作条件を明らかにすることを目的とし、大型ソノリアクター内の反応場制御法の確立、反応場制御因子の解明を目指し、①音響信号の周波数特性と超音波反応場の反応効率との相関性、②ソノリアクター内の流れ場の流速と反応効率との相関性を明らかにするとともに、③反応場制御が可能な自動周波数制御システムの開発を行った。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	9,700,000	2,910,000	12,610,000
2008年度	4,800,000	1,440,000	6,240,000
総計	14,500,000	4,350,000	18,850,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・反応工学・プロセスシステム

キーワード：化学工学，超音波，ソノプロセス，スケールアップ，反応場制御，周波数特性，LDV

1. 研究開始当初の背景

超音波を液体や溶液に照射すると無数の微小気泡が生じる。この気泡の瞬間的な断熱圧縮により気泡内部に数千度・千気圧にも達する高温・高圧場が生まれる。また、崩壊時に発生する秒速 100m/s を超える微小ジェット流によって気泡近傍に強い力学場が生成する。さらに気泡界面では 10^{10}K/s という短寿命の急加熱・急冷却場が生じる。このように超音波キャビテーションは、バルク環境では常温・常圧を保ちながら、気泡内、界面、外に局所短寿命の高温・高圧環境にある反応場を

提供する。この反応場は、熱分解反応やラジカル反応等の化学的作用だけでなく衝撃波による物理的作用も示す。一般に、超音波キャビテーションに由来する化学反応の研究分野はソノケミストリーと呼ばれ、その化学プロセスはソノプロセスと呼ばれる。

近年、超音波キャビテーションを利用した環境汚染物質処理技術の開発に対する社会的ニーズが高まり、工業化を目指した効率的な反応場の制御と反応器のスケールアップが緊急課題となっている。しかしながら、これまでソノリアクター（超音波反応器）のスケールアップ

ルアップによる超音波場への影響や制御法等についての化学工学的な観点からの知見はほとんどないのが現状である。

研究代表者らは、数L規模の円筒型ソノリアクターを試作し、音波の共振、非共振によりキャビテーション効果に差が生じることや超音波反応場の化学作用に液高さ依存性があることを見出した。これらの成果は、100L~1m³の容量のソノリアクターを開発の可能性を示唆するものである。今後、100L規模の反応器の開発を目指して、数L規模でのリアクターを用いたさらなる反応場制御因子の定量的解明、および反応場制御法の確立を目指した研究は必要不可欠である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、超音波場を最適化した100L規模のソノリアクターの設計指針と操作条件を明らかにすることである。これまでの成果から実験室規模の反応器では予想のできなかったキャビテーション効果を得ており、その原因の解明はソノリアクターのスケールアップの指針を与えるものと考えられる。本研究の期間内に、以下の点を明らかにしていく。

(1) 共振状態と非共振状態の音響信号強度とソノケミカル効率との関係を明らかにし、大型リアクターの性能評価法への適用の可能性について検討する。

(2) LDV法(Laser Doppler Velocimetry)を用いたソノリアクター内の流れ場を実験的に明らかにするとともに、シート状レーザー光を用いた超音波場の可視化から、総合的にソノリアクター内の超音波場を解析する。さらに、流れ場とソノケミカル効率との関係、それぞれに対する超音波強度(駆動電力)の影響について検討する。

(3) 最適状態を実現するための制御システムを構築する。

3. 研究の方法

(1) 音響信号の周波数特性に関する実験

本実験に使用した円筒型ソノリアクターは厚さ5mm、内径70mmの透明アクリルパイプ、振動子、反射板から構成される。透明アクリルパイプの長さは540mmである。透明アクリルパイプの底面には、振動子が接着されたステンレス製の振動板が取り付けられている。本ソノリアクターは上下移動および脱着可能な反射板を内部に装備し、超音波反射面を自由端および固定端にすることが可能である。反射板は直径69mm、厚さ7mmのアルミニウム製の円板である。シグナル・ジェネレーター(SG)で発生した連続正弦波をパワーアンプで増幅して振動子を駆動した。

(2) 自動周波数制御システムの開発に関する実験

自動周波数制御システムに関する実験装置の構成図を図1に示す。ソノリアクターは(1)と同じである。アクリルパイプの底面にステンレス製振動板付129, 45kHz振動子(本多電子製)が取り付けられている。SGにより連続正弦波を発生し、パワーアンプで増幅し、振動子を駆動する。振動子に印加される有効電力(振動子駆動電力)は、振動子の両端電圧と振動子に流れる電流をオシロスコープ(TDS3012B, 日本テクトロニクス)と電流プローブ(TCP202, 日本テクトロニクス)により測定し、オシロスコープの計算機能により求めた。SGとオシロスコープはPCにGPIBとUSBで接続されていて、SGで発生する正弦波の周波数と振幅をPCから設定でき、またオシロスコープで観測した振動子両端電圧、電流及び振動子駆動電力をパーソナル・コンピュータに読み込むことができる。Visual C++で作られたプログラムで制御を行った。

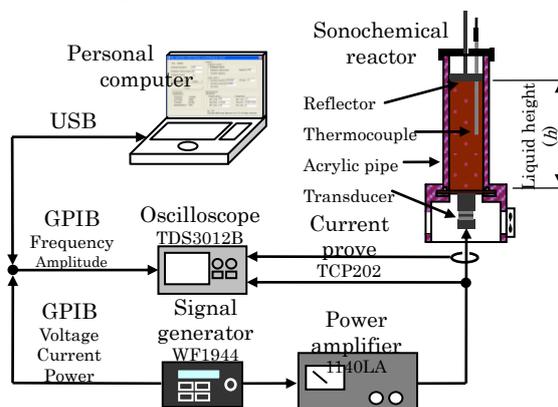


図1 自動周波数制御システムの構成図

(3) 流れ場の流速測定およびソノケミカル効率に関する実験

ガラス製直方体ソノリアクター(20cm×20cm×65cm, 本多電子(株)製)に液高さ10~50cmの範囲で蒸留水を満たして、振動子直径5cmの振動子より超音波(490kHz, 5~50W)を反応器底面の中心から照射した。LDV法(日本カノマックス(株))により、水にナイロン粒子(4μm)を添加し流体の速度を測定した。測定範囲は、音場の対称性により振動子の中心を通る面の右半面の各点を測定した。図2にLDV法における実験装置図を示す。また、シート状レーザー光を反応器側面から照射して超音波場を可視化し、キャビテーション気泡や音響流の挙動、定在波が形成される様子を目視で観測しながらデジタルビデオカメラで撮影した。音圧はハイドロフォンにて測定した。実験はすべて室温で行った。なお、超音波反応場の反応効率(ソ

ソノケミカル効率)の定量的評価は、下記方法(6)にしたがって行った。

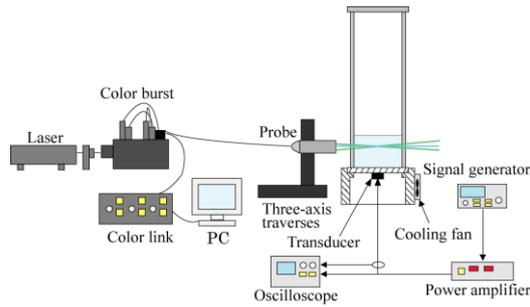


図2 LDV法における実験装置図

(4) KI法

超音波場の化学的定量法として、ヨウ化カリウム(KI)水溶液の酸化反応を用いた。使用したKI水溶液の濃度は $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ である。KI水溶液に超音波を照射するとI⁻イオンはOHラジカルにより酸化し、I₂が生成する。I₂は水に難溶で、I⁻イオンを過剰に含む溶液ではただちにI₃⁻となる。よってI₃⁻の生成量よりOHラジカルを定量することができる。I₃⁻イオンは355 nmに吸収ピークがあり、この波長の吸光度から、I₃⁻イオンの生成量を見積もった。

(5) カロリメトリー

超音波パワーの測定を行うために、カロリメトリー法を使用した。カロリメトリーでは超音波パワー P_U [W]は次式(3.1)より求められる。

$$P_U = M \cdot C_p \frac{\Delta T}{\Delta t} \quad (3.1)$$

ここで、 $\Delta T / \Delta t$ は温度上昇速度 $[\text{K} \cdot \text{s}^{-1}]$ 、 C_p は液体の定圧比熱容量 $[\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$ 、 M は液体の質量 $[\text{kg}]$ である。水の定圧比熱容量は $4200 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ である。温度はT型熱電対を使用し、温度上昇速度は温度記録計で記録した。

(6) ソノケミカル効率

ソノリアクター内の溶液に投入される単位超音波エネルギー当りの化学種の生成量をソノケミカル効率(Sonochemical Efficiency: SE) $[\text{mol} \cdot \text{J}^{-1}]$ と定義し、超音波による化学的作用の程度を示す。実際は化学種として超音波照射化でKI酸化反応により生成するI₃⁻の物質質量 m [mol]を用いて、次式からソノケミカル効率を求めた。

$$SE = \frac{m}{Q} = \frac{c}{\left(\frac{Q}{V}\right)} = \frac{c \cdot V}{P_U \cdot t} \quad (3.2)$$

ここで、 Q は投入した超音波エネルギー[J]、 c は $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ のKI水溶液から生成した

I₃⁻イオンのモル濃度 $[\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$ 、 V はKI水溶液の容量 $[\text{dm}^3]$ 、 P_U は超音波パワー[W]および t は超音波照射時間[s]である。

4. 研究成果

(1) 音響信号の周波数特性

アルミニウム反射板付きで、大きなソノケミカル効率(SE)を与える液高さ153 mmの共振状態と、小さなSEを与える液高さ150 mmの非共振状態の溶液中の音圧の周波数成分を比較した。大きなソノケミカル効率を与える液高さ153 mmの周波数成分を図3(a)に、小さなSEを与える液高さ150 mmの周波数成分を図3(b)に示す。図中の f は駆動周波数129 kHzである。

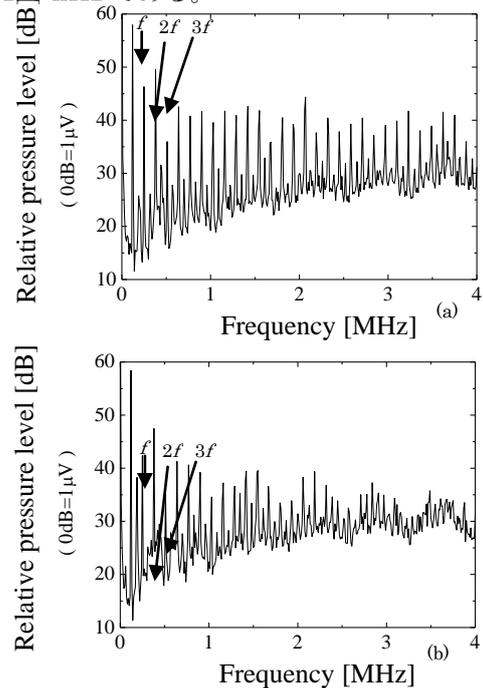


図3 音圧の周波数成分(周波数129 kHz); (a) $h = 153 \text{ mm}$ 、(b) $h = 150 \text{ mm}$

図3(a)、図3(b)ともに駆動周波数以外の周波数成分が観測された。大きなソノケミカル効率(SE)を与える液高さ153 mmの場合、駆動周波数の整数倍の高調波(ハーモニック)が4 MHzまで観測され、駆動周波数の整数分の1の分調波(サブハーモニック)は観測されなかった。小さなSEを与える液高さ150 mmの場合、ハーモニック成分が観測された周波数は3 MHz以下で、ハーモニック成分の音圧レベルは液高さ153 mmの場合より低いことが観測された。また液高さ150 mmの場合、 $1/2f$ 、 $3/2f$ のサブハーモニック成分が観測され、 $3/2f$ の音圧レベルは液高さ153 mmの場合より大きいことがわかった。つまり高いSEの場合はハーモニック成分が多く発生し

ブハーモニック成分は少なくなる、一方、小さい SE の場合はハーモニック成分が少なくサブハーモニック成分が多く発生することが明らかとなった。周波数 45 kHz についても同様に SE が極大である液高さ 504 mm の場合と、SE が小さくなる液高さ 294 mm の場合で周波数成分の比較、検討を行った。その結果、大きい SE を与える液高さ 504 mm の場合は、ハーモニック成分が高い周波数まで発生し、サブハーモニック成分は液高さ 294 mm の場合より少なく、一方、小さい SE を与える液高さ 294 mm の場合は、ハーモニック成分が液高さ 504 mm の場合より少なく、サブハーモニック成分は液高さ 504 mm の場合より多く発生していることがわかった。このことは図 3 で示した 129 kHz の場合と同じ結果であった。

固定端の場合、SE は波長以下の液高さの変化に大きく依存する。このことは駆動周波数、溶液の音速にも大きく依存することを意味している。振動子のインピーダンスまたは溶液中の音圧の高調波成分をモニターすることで、SE を大きくする最適な液高さ、または駆動周波数が得られることを示唆する。

(2) 周波数自動制御システムの開発

ソノケミストリーの応用を実用化するためには超音波反応装置(ソノリアクター)を効率よくスケールアップする必要がある。研究代表者等は KI 法によりソノケミカル効率(SE)に対する周波数依存性と液高さ依存性を調べ、低周波数である 45 kHz でも液高さを 400 mm と高くすると大きな SE が得られる事を報告した(*Ultrason. Sonochem.*, **15**, 244, 2008)。しかし、このような低周波数の場合、音響流による水面のゆらぎが波長以下となるため、波長以下の液高さ変化に対して、SE は大きな液高さ依存性がある事が報告されている(*Ultrason. Sonochem.*, **14**, 375, 2007)。研究代表者等は 490 kHz の反射板付きソノリアクターにおいて、波長以下の液高さ変化に対する SE は液高さに大きく依存し、そのとき振動子のインピーダンスの絶対値が極小時に SE は極大になり、反対にインピーダンスが極大時に SE は極小になることを報告した(ソノケミストリー討論会講演論文集, **15**, 27, 2006)。SE は水の共振状態に大きく依存すると考えられ、液高さが変化して水が共振状態の場合に大きな SE が得られ、反対に非共振状態の場合に SE は低下する。液高さが一定の場合でも、超音波照射による超音波エネルギーにより水温が上昇し、水の音速が増加する。その結果、周波数が一定の場合に波長は長くなり水の共振状態は変化し、SE は周期的に増減する。今回、振動子のインピーダンスをモニターし、振動子のインピーダンスが常に極小になるように周波数を自動

的に変化させる自動周波数制御システムを開発し、周波数一定の場合と比較した。

液高さ(h)を 143 mm から 162 mm まで変化させた場合の SE 値を図 4 に示す。実線は自動周波数制御を行った場合である。周波数制御は振動子両端電圧と振動子に流れる電流の比である振動子のインピーダンスの絶対値を極小にするように周波数を 125 kHz から 135 kHz の範囲で自動的に変化させた。超音波照射開始時の周波数は 129 kHz である。このとき振動子駆動電力を常に 50 W 一定になるようにシグナル・ジェネレーターで発生する正弦波の振幅も自動制御した。図 11 の点線は周波数を 129 kHz に固定にした場合の SE 値である。この場合も振動子駆動電力は常に 50 W 一定で実験を行った。実験した液高さ範囲で周波数一定の場合、液高さに対して SE 値の最大値と最小値の比は 12 と大きかったが、自動周波数制御を行うことで 2 に減少し、すべての液高さで周波数一定の場合より大きな SE 値を示した。

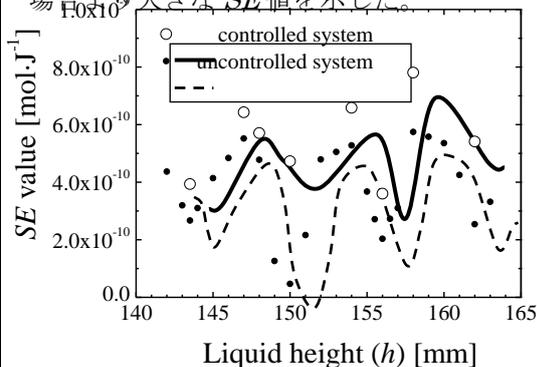


図 4 自動制御システムを使用した液高さに対する SE 値の依存性

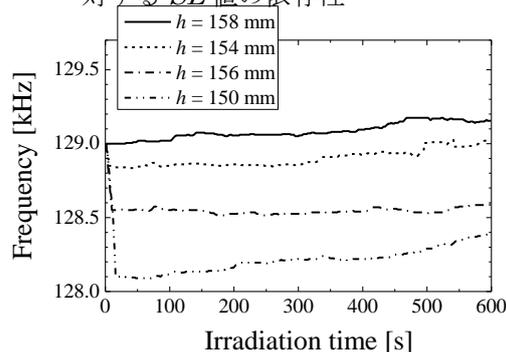


図 5 周波数の経時変化

図 5 に自動周波数制御を行ったときの周波数の変化を示す。周波数が 129 kHz 一定の場合に極小な SE 値を示す液高さ 150 mm と 156 mm の場合、自動周波数制御を行うことで 10 秒以内に最適な周波数に移行し、その後、水温の温度上昇に伴い周波数はわずかに

上昇した。自動周波数制御を行った場合、最適周波数の値や温度上昇による周波数上昇率は、水面と振動子間の共振だけを考えた理論値より小さかった。また自動周波数制御を行っても液高さに対して SE 値は 2 倍変化する。これらは径方向の共振の影響によるためと考えられる。しかし、振動子のインピーダンスを極小にする自動周波数制御方法はソノケミカル効率を上げるために適切であることがわかった。

(3) 流れ場と反応場の検討

超音波により誘起した気泡の生成・圧壊にともなう高温・高圧の特殊反応場を利用したソノプロセスの展開において効率的なソノリアクターの開発が望まれている。そのためには、超音波周波数、強度、液容量などを考慮し、ソノリアクター内の超音波化学反応場と流れ場を制御し、最適化を行うことが重要である。とくに、反応場の均一化、定常化という観点において超音波化学反応場と流れ場の評価が求められている。本研究では、LDV 法を用いソノリアクター内の流れ場を実験的に明らかにするとともに、シート状レーザー光を用いた超音波場の可視化から、総合的にソノリアクター内の超音波場を解析した。さらに、流れ場とソノケミカル効率との関係について検討した。

液高さ 10 cm、駆動電力 10, 30, 50 W での超音波場の可視化の写真を図 6 に示す。

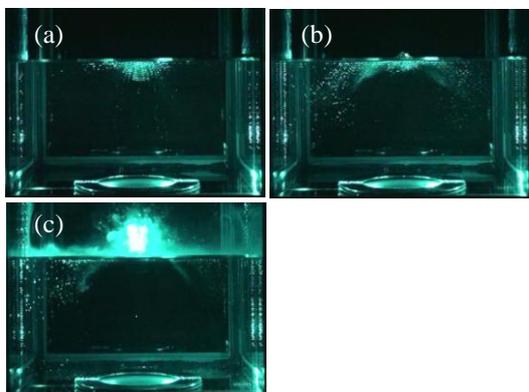


図 6 超音波場とキャビテーション気泡挙動。
(a) 10 W (b) 30 W (c) 50 W.

いずれの駆動電力においても反応器の中心軸上(振動子の直上)では上向きの速い流れと、壁面近くでは渦状の循環流などの複雑な流れを観測した。駆動電力 10 W (図 6(a)) では、液面はゆれる程度でほとんど盛り上がりせず、液面近傍で定在波にトラップされた気泡を観測した。駆動電力 30 W (図 6(b)) では、液面の盛り上がりとし強い流れを観測した。霧化は、30 W 以上で観測され、駆動電力 50 W (図 6(c)) では、非常に激しい霧化

と反応器内の液体の攪拌が起き、気泡は壁面方向に飛ばされて反応器中心ではほとんど認められなかった。なお、液高さを高くすると、50 W では霧は発生しなくなり、振動子から液面上部に向かい筒状に定在波にトラップされた気泡による縞が見られた。

反応器内の平均流速分布と音圧分布に対する駆動電力の影響を 10W, 30W, 50W で比較した。その結果を図 7 に示す。

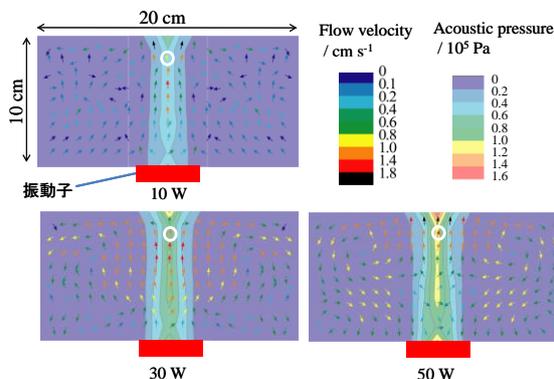


図 7 流れ場の速度分布と音圧分布

すべての測定において、反応器の中心では音圧勾配に従って上向きの流れが加速されていることがわかった。壁面付近に注目すると、10 W は弱い乱雑な流れ、30, 50 W ではある程度速い渦状の循環流が形成されている。また、10 W での液面近傍の流れが弱いのは、液面のゆらぎがほとんどないことによって、液面での反射の影響が強いためと考えられる。また、液高さ 8 cm、中心軸上の点での流速ヒストグラムを比較したところ、駆動電力の増加とともに平均流速は増加し、その分布、標準偏差は狭くなっていることがわかった。一方、ソノケミカル効率の駆動電力依存性を調べたところ、駆動電力とともに I_3 生成速度は増加したが、ソノケミカル効率は減少する傾向にあった。流速の影響をより詳細に調べるために、超音波場における攪拌による強制的な流れを作って同様の測定を行った。超音波の駆動電力は 30 W で一定とし、攪拌の回転数を 0~350 rpm の範囲で変化させた。図 8 にソノケミカル効率の攪拌回転数依存性を示す。回転数とともにソノケミカル効率が約 2 倍まで増加しており、化学的作用が強まっていることがわかった。

反応量を増加させるためには、安定な定在波領域の拡大、または活性気泡の増加が必要である。しかし、強い定在波は同時に、気泡の合一によって活性気泡の減少をもたらす。その結果、駆動電力の増加とともにソノケミカル効率が減少したと考えられる。一方、攪拌回転数の増加とともに反応領域が拡大し、化学的作用も増加したので、攪拌により活性気泡が増加していると考えられる。攪拌によ

る横向きの速い流れが気泡の合一を防ぎ、その結果、反応量が増加したと推察される。

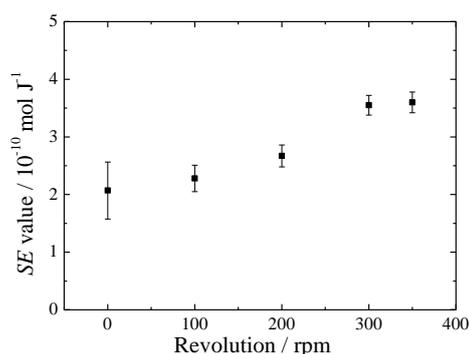


図 8 ソノケミカル効率に及ぼす攪拌回転の影響

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

- ① Y. Asakura, K. Yasuda, D. Kato, Y. Kojima and S. Koda, Development of a large sonochemical reactor at a high frequency, *Chemical Engineering Journal*, 139, 339-343, 2008, 査読有
- ② Y. Asakura, K. Ishio, Y. Kojima, D. Kato, S. Fukutomi, K. Yasuda and S. Koda, Effect of Liquid Height on Sonochemical Reaction in a Large-scale Reactor of a Rectangular Parallelepiped Using Low Frequency Ultrasound, *J. Chem. Eng. Japan*, 40, 1088-1092, 2007, 査読有
- ③ Y. Asakura, M. Maebayashi and S. Koda, Characterization of Sonochemical Reactors by Chemical Dosimetry, *Electro. Comm. Jpn. PART III*, 90, 1-8, 2007, 査読有

〔学会発表〕(計 7 件)

- ① 杉山源希, 小島義弘, 朝倉義幸, 香田忍, ソノリアクター内の流速分布とソノケミカル効率に対する超音波強度の影響, 化学工学会第 74 回年会, 2009 年 3 月 19 日(横浜)
- ② 杉山源希, 小島義弘, 朝倉義幸, 香田忍, 直方体ソノリアクター内の流速分布とソノケミカル効率, 第 17 回ソノケミストリー討論会, 2008 年 12 月 6 日(東京)
- ③ 朝倉義幸, 杉山源希, 香田忍, 周波数制御によるソノリアクターの最適化, 第 17 回ソノケミストリー討論会, 2008 年 12 月 6 日(東京)
- ④ 杉山源希, 小島義弘, 朝倉義幸, 香田忍, LDV 法によるソノリアクター内の超音波場の解析, 第 39 回中化連秋季大会, 2008 年 11 月 8 日(名古屋)
- ⑤ S. Koda, Development and Optimization

- of Large Scale Sonochemical Reactors, International Symposium on Sonochemistry and Sonoprocessing 2007, 2007 年 12 月 9 日(Kyoto Research Park)
- ⑥ S. Fukutomi, Y. Asakura, T. Matsuoka and S. Koda, Study on Power of Ultrasound Dissipated in Organic Solvents, International Symposium on Sonochemistry and Sonoprocessing 2007, 2007 年 12 月 7 日(Kyoto Research Park)
 - ⑦ Y. Asakura, Y. Kojima, K. Yasuda, T. Matsuoka and S. Koda, Experimental Study of Scale-up of Ultrasonic Reactor, 2007 International Congress on Ultrasonics, 2007 年 4 月 12 日(Vienna University of Technology)

〔図書〕(計 5 件)

- ① 香田忍, OH ラジカル類の生成と応用技術, 第 1 編第 2 章第 4 節 5 第 10 章「超音波からの生成」, エヌ・ティー・エス(2008) 103-114
- ② 香田忍, マイクロバブル・ナノバブルの最新技術(監修 柘植秀樹), 第 5 章 ソノケミストリー, シーエムシー出版(2007) 76-89
- ③ 香田忍, 小島義弘, 排水汚染処理技術集成, 第 3 編 化学処理技術, 第 2 章 5 節 超音波による水処理技術, エヌ・ティー・エス(2007) 359-367
- ④ 朝倉義幸, 香田忍, 超音波 TECHNO, 超音波反応装置のスケールアップと最適化, 日本工業出版(2007) 55-58
- ⑤ 安田啓司, 小島義弘, 香田忍, 朝倉義幸, 化学工業, 超音波反応装置のスケールアップと最適化, 化学工業社(2007) 49-55

6. 研究組織

(1) 研究代表者

香田 忍 (KODA SHINOBU)
名古屋大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 10126857

(2) 研究分担者

松岡 辰郎 (MATSUOKA TATSURO)
名古屋大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 60252269
小島 義弘 (KOJIMA YOSHIHIRO)
名古屋大学・エコトピア科学研究所
・准教授
研究者番号: 80345933

(3) 連携協力者

朝倉 義幸 (ASAKURA YOSHIYUKI)