

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 27 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560939

研究課題名(和文) 高効率ソノリアクターの開発と最適化

研究課題名(英文) Development and optimization of sonochemical reactor of high performance

研究代表者

香田 忍 (Koda, Shinobu)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10126857

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：周波数が20kHzで構造が異なる超音波振動子を用いて、機械的作用は水溶液中のポリエチレンオキシドの分解速度から、化学的作用はヨウ化カリウムの反応速度から見積もった。直径50 mmで振動振幅の節で容器と固定した振動子が最も高い機械的作用および化学的作用を示した。超音波化学反応効率は液高さが高くなり120 mmを超えると大きくなり、その値は一般的なホーン型振動子と比べてもかなり大きくなった。二酸化チタンを添加して超音波と紫外線を同時照射した場合が最も機械的作用が高くなった。

研究成果の概要(英文)：In this work, we examined the influence of transducer structure on the mechanical and chemical effects of 20 kHz sonication. The mechanical effects were evaluated from the degradation rate of poly(ethylene oxide) in aqueous solution, and the chemical effects were measured with potassium iodide solution. The mechanical and chemical effects for a bath-type apparatus with the transducers fixed at a node with a diameter of 50 mm highest among the transducers investigated here. As liquid height increased, the stable sonochemical efficiency gained at a height of over 120 mm, and the sonochemical efficiency were also markedly higher than those of a conventional horn-type one. The degradation rate of poly(ethylene oxide) in aqueous solutions involving titanium oxide was the highest when ultraviolet irradiation was used concurrently.

研究分野：超音波工学

キーワード：ソノプロセス 反応プロセス 超音波 キャピテーション ソノケミストリー 化学的作用 機械的作用
用 高効率化

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微小気泡の断熱圧壊により、気泡内部に数千度・千気圧の高温・高圧の場が生成する。その結果、ラジカル生成による化学的作用と衝撃波による機械的作用が発現する。化学的作用は、ナノ粒子合成、バイオジーゼルの合成、難分解性物質の分解などの反応に効果的に働く。また、機械的作用は、分離、抽出、攪拌、洗浄など物質移動、循環プロセスに有効であり、化学プロセスへの超音波の利用は、水を反応場として利用すればグリーンプロセスとして化学工学の多くの単位操作への展開が期待されている。

2. 研究の目的

超音波周波数が 20 kHz 程度の低周波域での装置は、市販の大きな電力を印加できるホーン型振動子を利用した反応器が用いられてきた。しかし、反応場の制御方法に問題があり、新たなソノリアクターの検討が必要とされている。本研究では、振動子における振動変位の節を固定し、変位の腹部分を自由に振動できるようにすることで、エネルギー変換効率の高い振動を溶液に導く装置を開発する。さらに、液高さを最適化することによって、安定した反応場を形成させる。また、粒子などの添加によって反応を促進させる。これらの研究から、低周波数域において超音波反応場が制御可能な高効率ソノリアクターの開発と最適化を行うことを目的とする。

3. 研究の方法

(1)装置構造の研究で用いた装置を図 1 に示す。ホーン型(Branson Sonifier 450D)、パス型(本多電子製の Langevin 振動子付き特注)の 2 種類の装置を用いた。ホーンの先端の直径は 12.7 mm である。パス型については、Langevin 振動子の直径 (30、40、50 mm) と固定する位置 (振動変位の腹、節) を変えて検討した。図 1(b) は振動板の下に振動子を取り付けられている。すなわち、振動板は振動変位の腹に固定されている。このことから、振動子の直径が 30、45 mm のものを AnFLT30、AnFLT45 と名付けた。図 1(c) にセルに固定するために直径 50 mm の振動子に SUS-304 ステンレスの環を取り付けたものを示す。ステンレスの環は振動変位の節の位置であり、これを超音波反応器に固定した。この装置を NFLT50 と呼ぶ。環の直径は 109.6 mm である。ホーン型とパス型における反応器の内径は、それぞれ 40.5、56.8 mm である。超音波照射は 20 W で行った。音圧を測定するかわりに、平均的な音強度すなわち、反応容器に散逸したエネルギー強度をカロリメトリー法によって見積もった。機械的效果は高分子の分解速度から見積もった。分子量 900,000 のポリエチレンオキサイド(PEO)水溶液 2 g/L を用いて、超音波照射時の粘度低下の時間変化から 1 次反応を仮定して求めた。また、t-ブタノ

ール (t-BuOH) を 100 mM 添加して、ラジカルによる化学的效果を抑えた。化学的效果は 0.1 M KI 水溶液からの I_3^- 生成量から求めた。

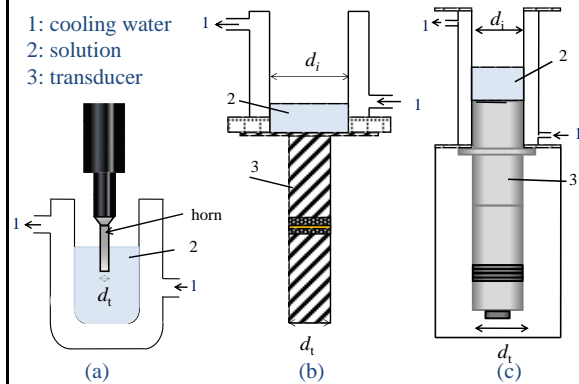


図 1 超音波反応器

(2) 図 1(c) の装置を用いて、アンプ (ENI 1140LA) とシンセサイザ (NF WF-1942) を用いて、振動子を駆動した。アンプと振動子の間のインピーダンスを測定した。この研究ではガラス容器とステンレス容器の 2 種類を用いた。ガラス容器はルミノールを用いたソノケミカルルミネッセンスの撮影に使用した。また、超音波照射 (振動子印加電力を 40 W とし、照射時間を 3 分) によるアルミフォイルシートのエロージョン挙動を測定した。液高さを変えて、KI からの I_3^- 生成速度からソノケミカル効率を求めた。

(3) 20 kHz の超音波反応器を用いて、超音波反応性能をさらに促進させるために、試料に様々な物質を添加した。試料を PEO 水溶液 (分子量 900,000、濃度 2 g/L、体積 50 mL) とし、固体粒子である Al_2O_3 (粒径 57 μm 、濃度 10 g/L)、 TiO_2 (粒径 10 nm、濃度 4 g/L)、ラジカル促進剤である H_2O_2 (濃度 5 g/L)、 $FeSO_4$ (濃度 1 wt%)、ラジカル補足剤である t-BuOH (濃度 7.4 g/L) を添加した。また、 TiO_2 添加時には紫外線 (25 W) の照射も行った。超音波照射時 (超音波散逸パワー 5 W) における粘度の経時変化を測定し、高分子の分解速度定数を求めた。

4. 研究成果

(1) 図 2 に様々な振動子を用いた場合における t-BuOH を添加した PEO 水溶液の分解速度定数と超音波強度を示す。それぞれの実験は超音波散逸パワーが 5 ± 0.5 W で行った。PEO の分解速度は NFLT50 が一番高い。次に、ホーン型が高く、AnFLT45 が一番低い。これは、AnFLT45 と AnFLT30 は振動変位の腹で装置に固定されているので振動が制限を受けるが、NFLT50 とホーンは節で固定されておりエネルギー変換効率の高い安定した振動をセル内の溶液へ導くためである。また、超音波強度と分解速度定数の関係は見られない。

図 3 に超音波照射 5 分後の I_3^- 生成量を示す。パス型の化学的效果は振動子の直径が大きくなるほど増加し、ホーン型の化学的效果は

NFLT50 よりも小さい。この理由の1つめは振動子面積が大きいためである。さらに、AnFLT30 と AnFLT45 は振動変位の腹が固定されているため、部分的に位相がずれて、振動が安定しないが、NFLT50 は振動が安定している。これらの理由で容器内のキャピテーション場が安定し、化学反応が大きく促進されたと考えられる。

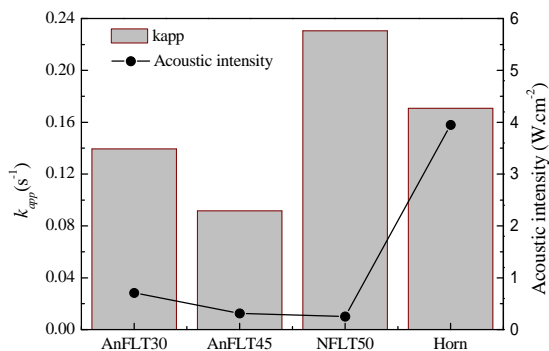


図2 t-BuOHを添加したPEO水溶液の分解速度定数と超音波強度

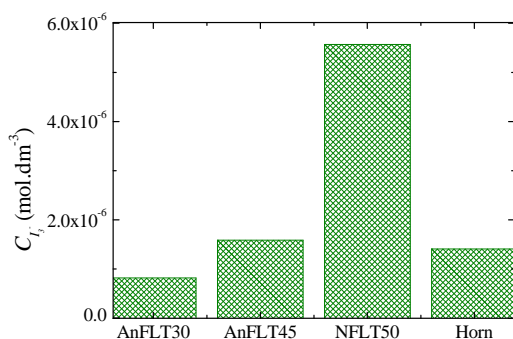


図3 超音波を5分間照射した後のI₃⁻生成量

(2)図4にルミノールのソノケミカルルミネセンスとアルミシートのエロージョンを示す。液高さが48 mm、92.5 mmの場合、ともに液面から同じ距離に縞模様が見られる。縞の間隔はおおよそ半波長になっているので、この結果は定在波の形成を表している。20 kHzの超音波で定在波が観測されたのは、世界で初めてであり、このことはNFLT50が振幅変位の節で容器に固定されているため、安定した振動を発生できることに起因する。ルミノールの場合、発光が強い場所にOHラジカルが多く発生していることを示している。アルミフォイルの場合、白い場所において液体のマイクロジェットによって穴があいたことを表している。

図5にソノケミカル効率(SE値)と音響インピーダンスの液高さ依存性を示す。振動子印加電力は40 Wとした。液高さが30から40 mmではSE値は減少し、その後、120 mmまで振動しながら増加する。特に、インピーダンスが小さいときにSE値は高い。これは、定

在波が形成されるとインピーダンスが小さくなるためである。SE値の最大値は 1.2×10^{-10} mol/Jであり、従来の性能(0.6×10^{-10} mol/J)の2倍を得ることに成功した。

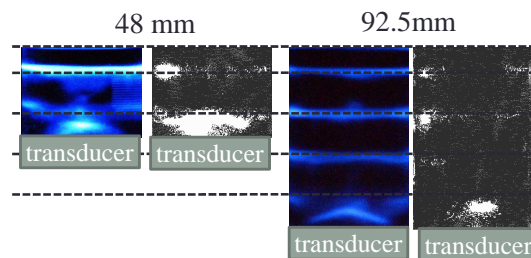


図4 液高さが異なる場合におけるルミネセンスとエロージョン

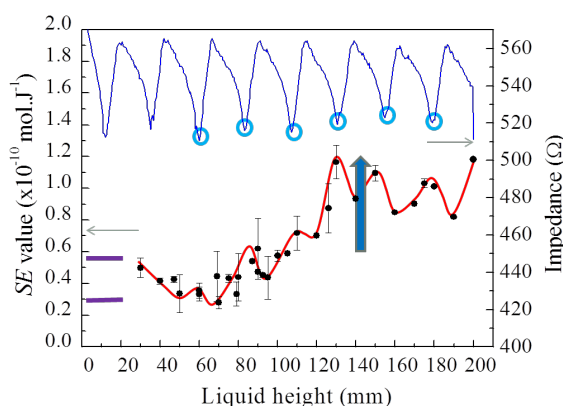


図5 SE値とインピーダンスの液高さ依存性

(3)図6に様々な物質を添加して超音波照射した場合のPEOの分解速度定数を示す。固体粒子(Al_2O_3 、 TiO_2)を添加したところ、分解速度にあまり変化が無い。これは、20 kHzにおいて、もともと物理的効果が強かったため、それ以上の物理的作用の強化に至らなかったと考えられる。ラジカル促進剤である $FeSO_4$ を添加したところ、分解速度は増加する。これは、ラジカル種の生成によって超音波による化学作用が強化されたためと推定される。ラジカル促進剤であるt-BuOHを添加したところ、分解速度は約15%低下する。これは、ラジカルに起因する化学的作用が低下したためである。光触媒(TiO_2)を添加し、紫外線を照射したところ、分解速度は30%増加した。これは、光触媒から生成するOHラジカルによって、化学的に分解される効果が促進されたためと考えられる。さらに、ゲルクロマトグラフィーで分子量分布を調べたところ、超音波の単独、紫外線との併用の両方とも、照射時間とともに分子量が低くなった。同じ照射時間では超音波単独の時に比べて、併用時は分子量が低くなり、分布が広がった。これらのことから、物質の添加や紫外線照射との併用によって、低周波の超音波における反応性能がさらに向上できることが明らかとなった。

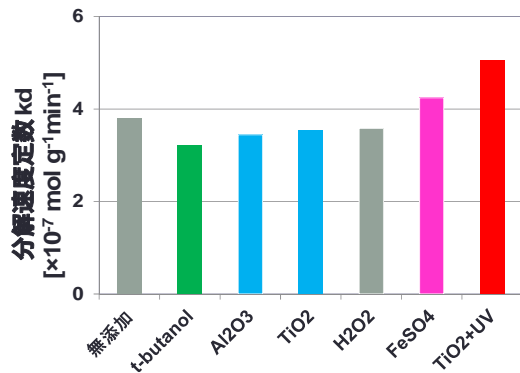


図 6 様々な物質を添加した場合の高分子の分解速度定数

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 6 件)

K. V. B. Tran, Y. Asakura, S. Koda, Influence of Transducer Structure on Mechanical and Chemical Effects at 20 kHz Sonication, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol.51, 2012, pp.07GD06-1-2

DOI:10.1143/JJAP.51.07GD06

S. Na, B. Park, E. Cho, S. Koda, J. Khim, Sonophotolytic Degradation of Estriol at Various Ultraviolet Wavelength in Aqueous Solution, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol.51, 2012, pp.07GD11-1-4

DOI:10.1143/JJAP.51.07GD11

K. V. B. Tran, Y. Asakura, S. Koda, Influence of Liquid Height on Mechanical and Chemical Effects in 20 kHz Sonication, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol.52, 2013, pp.07EH07-1-4

DOI:10.7567/JJAP.52.07HE07

Z. Xu, K. Yasuda, S. Koda, Numerical Simulation of Liquid Velocity Distribution in a Sonochemical Reactor, Ultrasonics Sonochemistry, 査読有, Vol.20, 2013, pp.452-459

DOI:10.1016/j.ultsonch.2012.04.011

K. V. B. Tran, T. Kimura, T. Kondo, S. Koda, Quantification of Frequency Dependence of Mechanical Effects Induced by Ultrasound, Ultrasonics Sonochemistry, 査読有, Vol.21, 2014, pp.716-721

DOI:10.1016/j.ultsonch.2013.08.018

K. Yasuda, Y. Takahashi, Y. Asakura, Effect of Ultrasonication of Silicic Acid in Geothermal Water, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol.53, 2014,

pp.07KE08-1-3

DOI:10.7567/JJAP.53.07KE08

〔学会発表〕(計 10 件)

Y. Asakura, K. V. B. Tran, S. Koda, Design and Assessment of Cylindrical Reactor with New 20 kHz Transducer, International Congress on Ultrasonics 2013, 2013 年 5 月 2 日 ~ 6 日, Singapore

K. V. B. Tran, T. Kimura, T. Kondo, S. Koda, Estimation of the Mechanical Effects of Ultrasound in Solutions, International Congress on Ultrasonics 2013, 2013 年 5 月 2 日 ~ 6 日, Singapore

K. V. B. Tran, Y. Asakura, S. Koda, Chemical Effects Enhancement with Langevin Transducer at 20 kHz, 1st Meeting of the Asia-Oceania Sonochemical Society, 2013 年 7 月 10 日 ~ 12 日, Merborune

S. Koda, Ultrasonic Degradation of Polysaccharides in Solutions, 1st Meeting of the Asia-Oceania Sonochemical Society (Plenary Lecture), 2013 年 7 月 10 日 ~ 12 日, Merborune

加藤 大貴、朝倉 義幸、香田 忍、ソノリアクターの効率化 振動子形状の影響、第 22 回ソノケミストリー学会、2013 年 10 月 26 日 ~ 27 日、松本

香田 忍、ソノケミカルエンジニアリング、化学工学会第 45 回秋季大会 (招待講演)、2013 年 9 月 16 日 ~ 18 日、岡山

森 一輝、K. V. B. Tran、香田 忍、ソノケミカル反応の促進に関する研究、第 23 回ソノケミストリー学会、2014 年 10 月 31 日 ~ 11 月 1 日、秋田

安田 啓司、福寿 快斗、K. V. B. Tran, T. T. Nguyen, 朝倉 義幸、香田 忍、キャピテーション閾値の周波数依存性の再検討、2014 年 10 月 31 日 ~ 11 月 1 日、秋田

安田 啓司、加藤 大貴、小島 義弘、朝倉 義幸、香田 忍、非対称振動子によるソノリアクターの高効率化、化学工学会第 46 回秋季大会、2014 年 9 月 17 日 ~ 19 日、福岡

高橋 優太、安田 啓司、朝倉 義幸、地熱水中のシリカ重合に及ぼす超音波照射の影響、化学工学会第 46 回秋季大会、2014 年 9 月 17 日 ~ 19 日、福岡

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.nuce.nagoya-u.ac.jp/L15/koda.html>

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

安田 啓司 (YASUDA, Keiji)

名古屋大学・工学研究科。准教授

研究者番号：80293645