

[2024105101]

中性子ラジオグラフィによる超臨界水熱合成場の解析 (II) Neutron Radiography Study on the Supercritical Hydrothermal Synthesis (II)

高見誠一 ^{#A)}, 久保正樹 ^{B)}, 飯倉 寛 ^{C)}, 栗田圭輔 ^{C)}, 原山 勲 ^{C)}
Seiichi Takami ^{#A)}, Masaki Kubo ^{B)}, Hiroshi Ikura ^{C)}, Keisuke Kurita ^{C)}, Isao Harayama ^{C)}
^{A)} Nagoya University, ^{B)} Tohoku University, ^{C)} Japan Atomic Energy Agency

Abstract

Supercritical water is widely used reaction media in various chemical processes. In this study, we visualized the behavior of water in a batch-type reactor during heating to supercritical condition. Water in the batch-type reactor that was positioned in a vertical manner showed a bumping behavior during heating. The measured pressure inside the reactor suggested that limited interface area between liquid and air in the vertical reactor limit the vaporization, which resulted in the bumping due to lower vapor pressure than equilibrium.

Keyword: neutron radiography, supercritical water, hydrothermal reaction

1. 緒言

超臨界水とは 374°C, 22.1 MPa 以上の温度、圧力状態にある水であり、有機廃棄物の酸化分解反応やポリマーの加水分解反応、ナノ材料の水熱合成など様々な反応プロセスにおいて反応溶媒として使われている。これらの反応は流通式ないし回分式装置内で進行し、高温、高圧状態にある水を保持するためにステンレスなどの金属で構成される反応器が用いられてきた。

一方、流通式装置を用いた酸化物ナノ粒子の水熱合成では、超臨界水と室温の原料水溶液との混合により原料水溶液を加熱して水熱反応を進行させるが、生成するナノ粒子のサイズが混合過程に大きく影響されることが知られてきた。我々は、中性子線がステンレスなど金属を透過しやすい一方、水により減衰されやすいという性質を利用して、流通式水熱合成装置の混合部における室温水と超臨界水の混合過程を観察してきた¹⁻⁵。その結果、内径 2.3 mm の T 字型混合部内で超臨界水と室温水が分かれて存在する Partition flow が存在することなどを明らかにした。

この結果は、中性子ラジオグラフィ法を用いることで超臨界水が示す予想外の挙動を明らかにできたことを示しているが、同様の発見は回分式反応器においても起こりうる。そこで本研究では、中性子ラジオグラフィ法を用い、回分式反応器における反応溶液挙動の可視化を行なった。

2. 実験方法

本研究では、内容積が 5.0 mL で内径 5.0 mm、容器内高さ 25.4 mm の回分式反応器内に水を 2.5 g 封入し、外部加熱による 400°C までの昇温過程を中性子ラジオグラフィ法により観察した。反応器内部の温度は挿入した熱電対を用いて評価し、圧力は反応器先端に接続した 1/16 インチ管を通じて圧力トランスミッタにより測定した。反応器はアスペクト比の大きな柱状の形状を有しているため、反応器の中心軸が重力方向と並行または垂直方向となるように設置した。

中性子ラジオグラフィは JRR-3 の 7R において実

施した。カメラには ANDOR iKON-L 936 を用いた。露光時間は 1.2 s として、昇温過程を 2.5 s 毎の連続写真として観察した。昇温過程の測定に加え、オーブンビーム像、ダーク像を同条件で測定し、反応器も含めた中性子吸光度像を求めた。代表的な吸光度像を Figure 1 に示す。ヒータ部分にはスリットが入っているため、図中の四角で囲まれた部分は反応器および封入された水のみを反映している。以降では、この四角で囲まれた部分を示す。

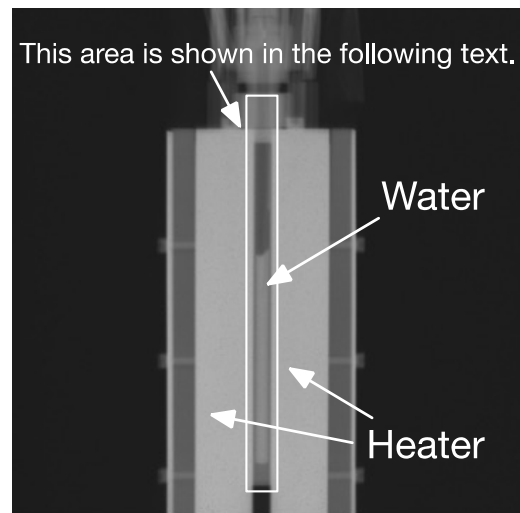


Figure 1. Neutron radiography image of a batch-type reactor with water.

3. 結果と考察

3.1 反応器を横置きした場合の昇温過程

装置を横置きした場合の、代表的な温度における中性子吸光度像を Figure 2 に示す。最初に左側に存在した水が昇温後に右に移動しているが、挿入した熱電対が右側にあり、表面張力の影響で移動したと考える。その後、250°C までは同様の位置に存在しているが、300°C で反応管内の全域に広がった。これは温度上昇に伴う表面張力の低下のためと考える。さ

らに、水の臨界点を越えた 400℃では水は反応管内に均一に存在する様子が明らかとなった。

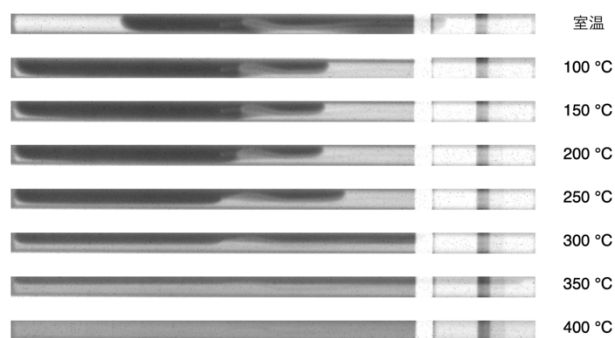


Figure 2. Neutron radiography images of water inside a batch-type reactor that positioned horizontally.

3.2 反応器を縦置きした場合の昇温過程

横置きの時と同様に、代表的な温度における中性子吸光度像を Figure 3 に示す。縦置きの場合、水は 100℃において反応器下部に存在していたものの、130℃では明確な水と気体の境界面が失われると同時に一部が反応器上部にも移動することが明らかとなった。この水の密度分布は 200℃でも変わらず、250℃でも同様であった。300℃では再び境界面が現れ、400℃では全域で一様な水密度分布を示していた。ここで 130℃付近における水の挙動を動画で確認すると、突沸状の挙動を示していることが明らかとなった。

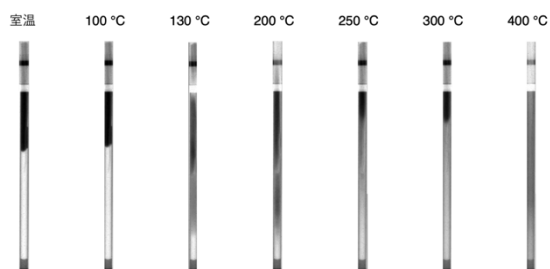


Figure 3. Neutron radiography images of water inside a batch-type reactor that positioned vertically.

3.3 反応器下部に位置する液相の体積

以上に示す反応器内の水の挙動を定量的に示すため、反応器下部に位置する液相の体積を求めた。結果を Figure 4 に示す。図中には、水の気液平衡時の密度および圧力から予想される液体の水の体積を計算した結果を併せて示している。横置きの場合、気液平衡から予想される体積に近い量が反応器下部に存在する一方、縦置きにした場合は 3.2 に示したように液相の水の体積が減少し、その後、徐々に増加する様子が明らかとなった。減少は、3.2 で示す突沸状の過程で生じ、その後の増加は、突沸状の挙動で上部に移動した液体の水が、徐々に降りてくることで生じた。この挙動は、温度上昇に伴う粘性、表面

張力の低下のためと考える。

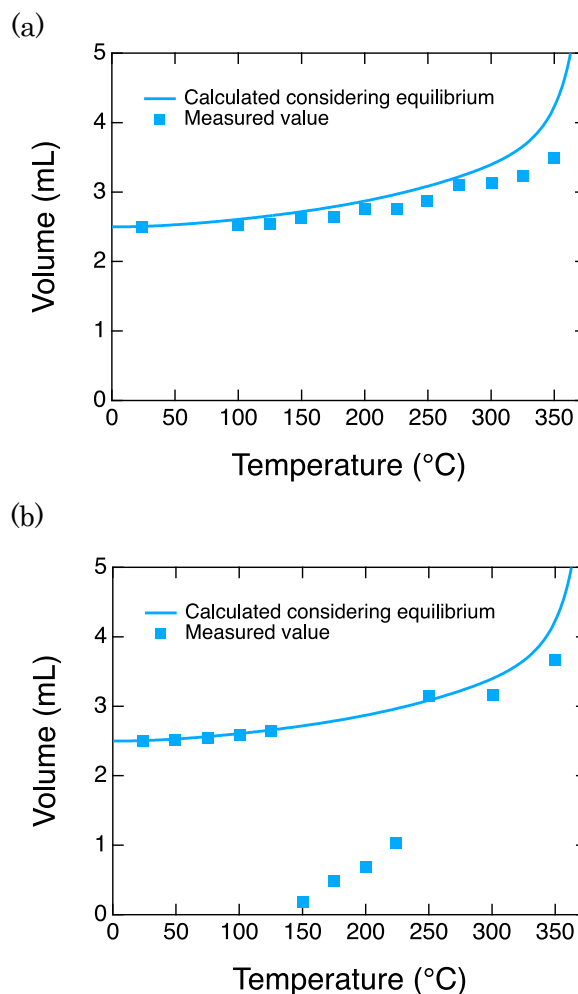


Figure 4. The amount of water at the bottom of the (a) horizontal and (b) vertical reactor.

3.4 反応器内の圧力の評価

以上で明らかにしたように、反応器の置き方が昇温過程における反応器中の水の挙動に影響を及ぼすことが明らかとなったが、その理由として、縦置き

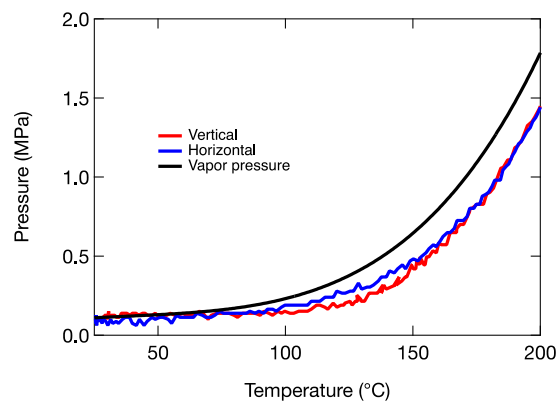


Figure 5. Pressure inside the batch-type reactor during heating.

の場合は気液界面の面積が狭いため水蒸気の生成速度が遅い一方、昇温した液相の平衡蒸気圧は高いため、突沸に似た現象が生じた可能性がある。そこで、回分式反応器内における圧力の変化を比較した。結果を Figure 5 に示す。横置きと比べ縦置きの場合、わずかではあるが圧力が小さいことが明らかとなった。これより、突沸に似た現象が生じたのが、縦置きでは蒸発量が制限され水蒸気の圧力が低いことによる可能性が示唆された。

3.5 突沸状の挙動がナノ粒子合成に与える影響の評価

上記に示すように、反応器の置き方が昇温過程における反応溶液の挙動に影響を与えることが明らかになったため、これがナノ粒子の合成にどのような影響を与えるか、評価を行なった。0.10 M の $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液より合成温度 300°C、合成時間 10 min の条件で Fe_2O_3 を合成し、生成物の粒子径を透過電子顕微鏡で観察した。Figure 6 に横置き、縦置きのそれぞれの場合における粒子径分布を示す。これより、横置きの反応器で合成したナノ粒子のサイズは平均粒子径が 8.7 nm であったのに対して、縦置きにした場合は、平均粒子径が 33.3 nm であり、生成するナノ粒子のサイズに影響を及ぼすことが明らかとなった。別途行なった反応率の評価では、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ は 150~250°C で反応および粒子生成が進行するため、

ちょうど突沸状の現象が生じる温度領域で粒子生成が進行したためと考える。

4. 結言

本研究では、回分式装置を用いた水熱合成を想定し、回分式反応器に封入した水が加熱される過程の挙動を中性子ラジオグラフィ法によって評価した。その結果、アスペクト比の大きな反応器を縦置きするか横置きするかで、昇温過程における内部の水の挙動が変わることが明らかになった。縦置きの場合は突沸状の挙動が生じたが、これは気液界面が狭いため水蒸気の発生量が少なくなり、気液平衡の気相圧力を実現するために必要な水蒸気が存在しないため、生じたと考える。さらに、このような反応溶液の挙動が、金属酸化物ナノ粒子の生成過程にも影響を及ぼすことを明らかとした。このように、中性子ラジオグラフィ法を用いることで、全く想定をしていなかった反応溶液の挙動を明らかにすることができた。

参考文献

- [1] S. Takami, *et al.*, *J. Supercrit. Fluids* **63**, 46 (2012).
- [2] K. Sugioka, *et al.*, *AIChE J.* **60**, 1169 (2014).
- [3] K. Sugioka, *et al.*, *J. Supercrit. Fluids* **109**, 43 (2016).
- [4] K. Sato, *et al.*, *React. Chem. Engineer.* **8**, 1449 (2023).
- [5] R. Sasaki, *et al.*, *J. Phys. Conf. Ser.* **2605**, 012029 (2023).

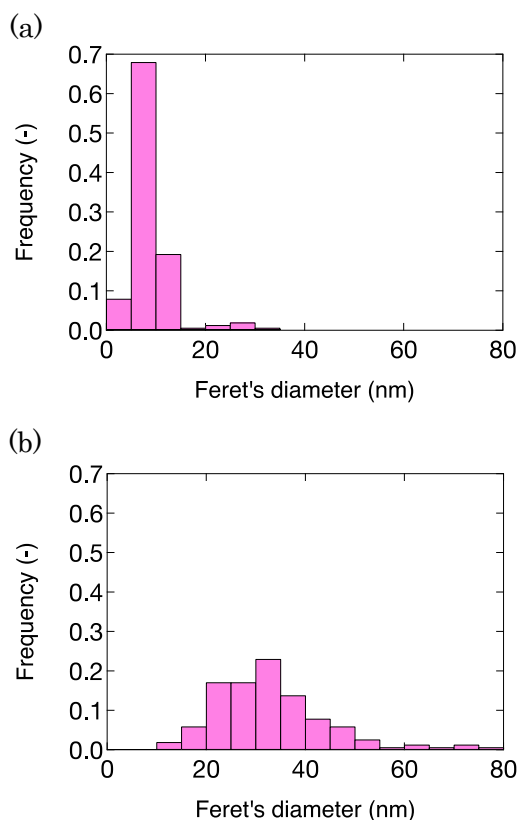


Figure 6. Size distribution of Fe_2O_3 nanoparticles synthesized in the batch-type reactor positioned (a) horizontally and (b) vertically.