The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	気泡分散型気液反応装置の設計
Author(s)	中尾, 勝実
Citation	大阪大学, 1972, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1441
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

気泡分散型気液反応装置の設計

中　尾　勝　実

目　　次

緒　論 …… 1

1. 気液反応装置の設計に関する研究の現状 …… 1

2. 本論文の目的と内容 …… 2

第 1 章　気液系総括反応速度 …… 5

1. 緒　言 …… 5

2. 二重境膜説に準拠した気液系総括反応速度の解析 …… 5

2.1 二重境膜説に基づく総括反応速度式の誘導 …… 6

2.1.1基礎式および境界条件 …… 6

2.1.2濃度分布および総括反応速度 …… 6

2.1.3総括反応速度のグラフ表示 …… 11

2.2 γによる濃度分布の変化 …… 11

2.2.1 γによる濃度分布の変化 …… 11

2.2.2瞬間反応の種類を規定する条件 …… 15

2.3 各種総括反応速度式とその成立条件 …… 18

2.3.1 γに関する 3 領域 …… 18

2.3.2 γの大きい領域（ $\gamma > 5$ ）における各種速度式 …… 18

2.3.3 γの小さい領域（ $\gamma < 0.1$ ）における各種速度式 …… 21

2.3.4 γの中間領域（ $0.1 < \gamma < 5$ ）における各種速度式 …… 22

2.4 結　言 …… 22

3. 気液単一不可逆反応系における総括反応速度の解析 …… 24

3.1 単一不可逆反応系における総括反応速度 …… 24

3.1.1無次元項 γ の一般化 …… 24

3.1.2総括反応速度 …… 24

3.2 液相酸化における総括反応速度 …… 25

3.2.1液相酸化における化学反応速度 …… 25

3.2.2液境膜内での濃度 C_B が液本体濃度 G_{BL} に等しく一定である場合 …… 25

3.2.3液境膜内で有機物 B に濃度分布がある場合 …… 27

3.3 β *vs.* γ 線図の一般性 …… 27

3.4 結　言 …… 30

4. 気泡塔におけるベンズアルデヒドの液相空気酸化 …… 30
4.1 実　験 …… 32
4.1.1総括反応速度の測定 …… 32
4.1.2ガスホールドアップの測定 …… 32
4.1.3平均気泡径の測定 …… 32
4.2 実験結果とその考察 …… 32
4.2.1ベンズアルデヒド濃度の影響 …… 32
4.2.2酸素分圧の影響 …… 35
4.2.3ガス空塔速度の影響 …… 35
4.2.4平均気泡径 …… 35
4.3 二重境膜説に基づく実験結果の解析 …… 39
4.3.1無次元因子 γ, v/x_L, q と各種操作変数との関係 …… 40
4.3.2 β^* vs. v/x_L 線図と R_A/H_G vs. $1/H_G$ 線図との関係 …… 40
4.3.3反応速度と拡散速度の比に関する因子 γ の決定 …… 41
4.3.4拡散抵抗の総括反応速度に及ぼす影響 …… 45
4.4 結　言 …… 45
5. 結　論 …… 47

第 2 章　気液系化学反応速度 …… 48
1. 緒　言 …… 48
2. ポーラログラフ分析法によるベンゼン中のベンズアルデヒドおよび酸素の定量 …… 48
2.1 実　験 …… 49
2.1.1試　薬 …… 49
2.1.2実験装置および実験方法 …… 49
2.2 実験結果および考察 …… 51
2.2.1酸素の定量法 …… 51
2.2.2ベンズアルデヒドの定量法 …… 53
2.2.3ポーラログラム …… 53
2.2.4検量線 …… 54
2.3 結　言 …… 56
3. ベンゼン溶媒中における溶解酸素によるベンズアルデヒドの酸化反応速度 …… 60
3.1 実　験 …… 60
3.1.1試　薬 …… 60
3.1.2実験装置 …… 60

3.1.3実　験　方　法 …… 60
3.2 実　験　結　果 …… 63
3.2.1酸素濃度の影響 …… 63
3.2.2ベンズアルデヒド濃度の影響 …… 63
3.2.3反応速度定数の温度依存性 …… 63
3.3 考　　察 …… 63
3.3.1従来の結果との比較検討 …… 63
3.3.2広い濃度範囲で適用できる酸化反応速度式 …… 69
3.3.3反　応　機　構 …… 71
3.4 結　　言 …… 72
4. 液相内化学反応が遅い場合の気液系反応速度 …… 72
4.1 総括反応速度式およびその適用条件 …… 73
4.2 実　　験 …… 74
4.2.1実験装置および実験方法 …… 74
4.2.2実　験　結　果 …… 74
4.3 総括反応速度式の実験的検討 …… 77
4.3.1直列過程が適用できるための条件の検討 …… 77
4.3.2反応抵抗分離法による化学反応速度解析 …… 77
4.4 化学反応律速条件下の速度解析 …… 78
4.4.1初期反応過程の解析 …… 78
4.4.2生成物分布の解析 …… 78
4.5 考　　察 …… 81
4.5.1操作条件による律速段階の変化 …… 81
4.5.2反応経過に及ぼす生成安息香酸の影響 …… 81
4.6 結　　言 …… 84
5. 結　　論 …… 84

第 3 章　気液系反応操作 …… 85
1. 緒　　言 …… 85
2. フェノールの塩素化反応速度の解析 …… 86
2.1 実　　験 …… 86
2.2 実験結果の解析 …… 86
3. 反応器モデル …… 92
3.1 基　礎　式 …… 92

3.2 近似解析解 …… 93
3.2.1液境膜内での反応が支配的な場合 …… 94
3.2.2液本体内での反応が支配的な場合 …… 99
3.3 反応率および収率に及ぼす操作条件の影響 …… 99
3.3.1気液の初濃度比$P=P_G^0/HA_l^0$の影響 …… 99
3.3.2気相平均滞留時間$Q=K_G aRTL/v_b$の影響 …… 102
3.4 液回分式気泡塔におけるフェノールの塩素化反応 …… 102
3.4.1実　験 …… 102
3.4.2実験結果および考察 …… 102
3.4.3実験値と計算値の比較 …… 105
3.5 本モデルによる既往のデータの検討 …… 109
3.6 結　言 …… 109
4. 流通式気泡塔におけるフェノールの塩素化反応 …… 111
4.1 設 計 式 …… 111
4.2 設計式の解法 …… 113
4.2.1気相押し出し流れ，液相完全混合の場合 …… 113
4.2.2気液両相が押し出し流れの場合 …… 115
4.3 反応率および収率に及ぼす操作条件の影響 …… 115
4.3.1反応率に及ぼす影響 …… 115
4.3.2収率に及ぼす影響 …… 116
4.4 実　験 …… 116
4.4.1実験装置及び実験方法 …… 116
4.4.2実験結果および考察 …… 121
4.4.3実測値と計算値の比較 …… 121
4.5 結　言 …… 125
5. 結　論 …… 125
総　括 …… 126
使 用 記 号 …… 128
参 考 文 献 …… 131
あ と が き …… 135

緒　　論

1. 気液反応装置の設計に関する研究の現状

気液系に限らず一般に不均一相系反応操作においては，異相間の物質移動速度が反応率あるいは選択率に影響を及ぼす場合が多い。

このような気液反応装置の合理的な設計のためには，気液の滞留時間，気液間の物質移動速度および反応速度などの装置内における分布を考慮する必要があり，その扱いは一般に複雑となる。従来，気液間物質移動速度と反応速度の相対的関係によってきまる反応吸収速度あるいは総括反応速度が反応吸収理論[2,9,12,58,80]に基づいて詳細に解明されているにも拘らず，これらの知見に立脚した合理的，一般的な設計法は，いまだ確立されていない。すなわち，これまでの気液反応装置の設計においては，

(1) 簡単化のために，物理吸収とみなして吸収塔設計の手法に従うか，あるいは反応律速とみなして均相反応装置の設計に従うか[27]，または

(2) 総括反応速度を実験的に気液の流量，濃度などの操作変数の関数として求め，これを積分する方法[6,75]が多い。前者の方法では，物理拡散律速あるいは反応律速とみなせることを確認した上で適用されるべきであり，後者についても総括反応速度式の外挿の点から律速段階が正しく把握される必要がある。

このような律速段階の判定の基礎は，反応吸収理論によって導かれるが[6,55]，従来の反応吸収理論では，多くの場合，結果が化学反応による吸収速度の増大効果を表わす，いわゆる反応係数βの値で示されており，しかもβは一般に気液の濃度，反応速度定数，拡散係数などの複雑な関数であるため，直接気液反応装置の設計に適用することは困難な現状である。したがって反応吸収理論に基づいた既往の設計法としては，気液の流れを理想流れとした場合について，気液間物質移動に反応の影響がない場合[74]，反応の影響を考慮した場合には気相側反応成分について1次の場合[2,19,30,69,74]，さらに気液両相の反応成分が関与する2次反応の場合には，瞬間反応を伴う拡散律速および化学反応律速の場合[2,15,17,30,35,74]などのように，設計基礎式が解析的に容易に解ける単純な反応系で，かつ特定の律速段階の場合の設計法が殆んどである。さらに，これらの大部分は理論的な扱いにとどまっており，実験的検討はあまりなされていない。

一方，気液反応装置の合理的な設計，操作の基礎を確立するためには，上述した反応速度と物質移動速度の相互関係の解明に加えて，装置内の流動，伝熱，物質移動，混合などの諸現象

を，気泡および液の乱れの挙動などの基礎的知見に基づいて解明することが必要である。従来，吸収装置としての気液接触装置について，装置スケールの観点からの流動，伝熱，物質移動，混合などの各種装置特性，さらには気泡の運動特性，液の乱れなどの基礎的な流動状態が，それぞれ個別的に詳細に研究されてきている[8,9,11,20,23,32,57,59,60,61,70]しかし各個装置特性間の相互関係，装置特性と基礎的特性との関連，さらに反応特性と装置特性との関係が，十分明らかにされていないため，気液反応装置としての設計，操作およびスケールアップの上で大きな困難が生じている。

したがって反応吸収理論に基づき，従来の装置諸特性に関する知見を統合させた気液反応装置の設計法の確立が望まれている。

2. 本論文の目的と内容

液中にガスを気泡として分散させて気液を接触させる気泡分散型気液反応装置は，気泡塔，通気攪拌槽，段塔，多孔板塔などとして，石油化学工業，醗酵工業，廃水処理など化学工業の多方面で使用されており，反応装置の操作，設計の観点から，その工学的解明が強く望まれている。

気液反応装置を設計するためには，流動，伝熱，物質移動，混合など装置の物理的諸特性を，化学反応の特性を考慮して体系的に把握しなければならない。工業的に重要な反応は，単純な反応であることはむしろ稀であり，種々の副反応を伴う複合反応であることが多い。このような気液系複合反応操作の設計は，物質移動の影響と同時に装置諸特性に基づく装置内の気液の組成分布をも考慮する必要があり，非常に複雑化される。しかし実際的な見地からは，できる限り簡単な扱いが望まれる。そこで本研究は気液系複合反応操作を合理的に設計する方法を確立することを目的とした。

このための基礎事項の一つとして気液界面を通しての反応ガスの物質移動速度すなわち総括反応速度に及ぼす化学反応の影響を検討し，速度過程における物質移動過程と反応過程の支配程度を評価する必要がある。第1章においては，まず液相内での反応が溶解ガスについて1次である気液系反応を二重境膜説に基づいて理論的に解析し，各律速過程に対する速度式およびその成立する条件について検討した。ついで1次反応に対して得られた知見を，任意の気液単一不可逆反応系に対する総括反応速度の解析に拡張適用することを検討した。さらに以上の理論的解析結果を実験的に検討するために，気泡塔においてベンズアルデヒドの液相空気酸化反応を実施し，総括反応速度に及ぼすガス流量，酸素分圧，温度など操作変数の影響を考察した。

物質移動過程と反応過程との相互関係を明らかにするためにも，また反応機構解明の観点からも，液相内で起っている真の化学反応速度を，物質移動の影響を分離した形で正確に決定する必要がある。第2章においては，気液系不均一相反応の一例としてベンズアルデヒドの液相空気酸化反応をとりあげ，気液系化学反応速度の解析法について検討した。この速度論的研究の第1歩として，ベンゼン中における溶解酸素およびベンズアルデヒドのポーラログラフによる定量法を検討した。つぎに反応物質の物質移動過程の影響を完全に除去するために，新たに考案した微小回分反応器を用いて，ベンゼン溶媒中でベンズアルデヒドとの反応による溶解酸素濃度の経時変化をポーラログラフにより追跡し，化学反応速度式を決定した。そして，従来物質移動の影響を考慮しないで得られている結果と比較検討した。上の方法は液相内で起っている反応を直接追跡する，いわゆる均相法であるが，拡散と反応の両過程が直列に起こると考えられる場合には，拡散抵抗を知れば反応速度が総括反応速度から分離決定できることになる。そこで気泡塔と平面接触攪拌槽を用いて拡散抵抗と反応抵抗を広範囲に変化させて，直列過程モデルの妥当性について実験的検討を行った。ついで拡散抵抗が無視できる操作条件下で反応速度を決定し，上の均相法で得た結果と比較検討した。

実際の反応操作においては，副反応を伴う複雑な反応を扱うことが多く，このような気液系複合反応操作の設計法を確立することは重要である。第3章においては，実際的な見地から，気液系複合反応操作の簡略化した設計法を開発することを目的とした。そのために，まず化学反応特性を，第2章の解析法に従って把握し，その結果に基づき操作設計の観点から，化学反応の扱いをできる限り簡略化することを試みた。ついで第1章で明らかにした拡散抵抗と反応抵抗の相対的大きさによる各律速過程に関する知見に基づいて総括反応速度を簡単な形で表現することを検討した。そしてこの結果を用いて反応装置の特性に適合した簡単な反応器モデルを設定し，装置単位容積あたりについて，各反応成分の物質収支を立てることによって簡単な設計式を導びくことを検討した。こうして得られた設計式を解き，反応率，収率および生成物分布に及ぼす気液の流量，濃度など各種操作条件ならびに液回分式，流通式（気液並流，向流）など操作方式の差異による影響について解析した。さらに気泡塔を用いたフェノールの塩素化反応実験を行い，計算結果と実測値とを比較し，本解析結果の妥当性を検討した。

本論文の作成に関連した文献は下記の通りである。

1）“二重境膜説に準拠した気液総括反応速度の解析”
大竹伝雄，欅田栄一，中尾勝実：化学工学，31，691（1967）

2）“気液単一不可逆反応系における総括反応速度の解析”

中尾勝実，欅田栄一，大竹伝雄：化学工学，33，202（1969）

3）“気泡塔におけるベンズアルデヒドの液相空気酸化－二重境膜説の適用による総括反応速度の解析－”

中尾勝実，欅田栄一，大竹伝雄：化学工学，32，285（1968）

4）“ポーラログラフ分析法によるベンゼン中のベンズアルデヒドおよび酸素の定量”

中尾勝実，欅田栄一，大竹伝雄：工業化学雑誌，72，1492（1969）

5）“ベンゼン溶媒中における溶解酸素によるベンズアルデヒドの酸化反応速度”

中尾勝実，松本武，大竹伝雄：工業化学雑誌，72，1880（1969）

6）“液相内化学反応が遅い場合の気液系反応の速度論的研究－ベンズアルデヒドの液相空気酸化反応－”

中尾勝実，松本武，大竹伝雄：化学工学，36，86，（1972）

7）“A Simple Reactor Model for a Complicated Reaction System — Chlorination of Phenol in a Bubble Column —”

Katsumi Nakao, Koichi Hashimoto and Tsutao Otake: *J. Chem. Eng. Japan.* 投稿中

8）“Effect of Reactor Operations for a Complicated Gas-liquid Reaction — Chlorination of Phenol in a Continuous Bubble Column — ”

Katsumi Nakao, Taiji Tsurutani and Tsutao Otake : *J. Chem. Eng. Japan.* 投稿中

第1章　気液系総括反応速度

1. 緒　　言

気液系反応操作においては，気液間の物質移動速度が反応率あるいは選択率に影響を及ぼすことが多い。したがってこのような反応操作の設計法を確立するための基礎として，気液界面を通しての反応ガスの物質移動速度，すなわち総括反応速度に及ぼす化学反応の影響について検討し，総括的な速度過程における物質移動過程と反応過程の支配程度を評価する必要がある。

この点を明らかにするために，まず第2節では，液相内での反応が溶解ガスに関して1次である場合をとりあげ，二重境膜説に基づいて総括反応速度を理論的に解析し，反応装置設計への適用が便利なように，各種律速過程に対する速度式およびその成立する条件について検討した。

ついで第3節では，前節において1次反応に対して得られた知見を一般化するために，任意の気液単一不可逆反応系における総括反応速度について検討した。そして得られた結果を用いて，反応速度が濃度の複雑な関数となる有機物の液相空気酸化に対する総括反応速度を解析した。

第4節においては，以上の理論的解析結果を実験的に検討する目的で，気泡塔においてベンズアルデヒドの液相空気酸化反応を実施し，総括反応速度に及ぼす空気流量，酸素分圧，温度など各種操作変数の影響を考察した。

2. 二重境膜説に準拠した気液総括反応速度の解析[55]

気相中の反応成分が液に溶解して液相中の反応溶質と反応する気液系反応は，反応を伴う気液間物質移動という点において，気液界面での反応を伴うガス吸収と本質的に何ら相違はなく，その総括反応速度は反応吸収理論に基づいて解析することができる。反応吸収理論では多くの場合，反応吸収の速度と物理吸収の速度との比で定義される反応係数を求めて化学反応速度のガス吸収速度に及ぼす影響が検討されている。また古くは八田[15, 16]最近では山口[78, 79]などにより化学反応速度の遅速，あるいは液量の大小などの種々の条件下で吸収速度式が求められている。しかしこれらの理論解はそれぞれの速度式の成立する条件が定性的表現であるため，これらの理論式を実際に適用する際に困難を伴う。

本研究では液相内で起こる反応が溶解ガスに関して1次である気液系反応を二重境膜説に基づいて理論的に解析した。ここでは一般的な境界条件下で基礎式を解き，従来の速度式を特殊な場合として包含する一般的な速度式を導出し，各種速度式の成立する条件を明らかにした。

2.1 二重境膜説に基づく総括反応速度式の誘導

2．1．1 基礎式および境界条件

ここでは流れのない，等温系の場合を考える。いま溶解ガスAと反応溶質Bとの液相中で起こる反応が総括的に$A+\nu B \rightarrow P$で示され，かつその反応速度が溶解ガスAに関して1次，反応溶質Bに関して0次であって $-dC_A/dt=kC_A$ で表わされるものとする。反応溶質Bが液境膜内で反応消失しない場合には，Fig.1・1に示すような液境膜内の微小溶積dxについて，A，B両成分の物質収支をとれば，拡散係数D_A，D_Bが濃度に無関係のとき次の基礎式が得られる。

$$D_A(d^2C_A/dx^2)=kC_A \qquad (1\cdot1)$$

$$D_B(d^2C_B/dx^2)=\nu kC_A \qquad (1\cdot2)$$

二重境膜説に基づけば液境膜内における基礎式(1・1)，(1・2)に対する一般的な境界条件は次のようになる。

$$x=0: \quad C_A=C_{Ai}, \quad C_B=C_{Bi}, \quad dC_B/dx=0 \qquad (1\cdot3)$$

$$x=x_L: \quad C_A=C_{AL}, \quad C_B=C_{BL}, \qquad (1\cdot4)$$

$$-D_A(dC_A/dx)=(\upsilon-x_L)kC_{AL}$$

単位気液界面積あたりの総括反応速度N_Aは，界面における液相への拡散速度に等しく次式で与えられる。

$$N_A=-D_A(dC_A/dx)x=0 \qquad (1\cdot5)$$

一方，これは気相境膜の拡散速度に等しいから次式が得られる。

$$N_A=k_G(p_A-p_{Ai}) \qquad (1\cdot6)$$

2・1・2 濃度分布および総括反応速度

基礎式(1・1)を境界条件Eqs.(1・3)，(1・4)の下で解けば，溶解ガスAの濃度分布を表わす次式が得られる。

$$\frac{C_A}{C_{Ai}}=\frac{(C_{AL}/C_{Ai})\sinh\{(x/x_L)\gamma\}+\sinh\{1-x/x_L)\gamma\}}{\sinh\gamma} \qquad (1\cdot7)$$

ここで$\gamma\equiv x_L\sqrt{k/D_A}$であり，反応速度と拡散速度の比を表わす無次元項である。

境界条件Eq.(1・4)の最後の関係から溶解ガスAの液境膜端および界面における濃度比C_{AL}/C_{Ai}

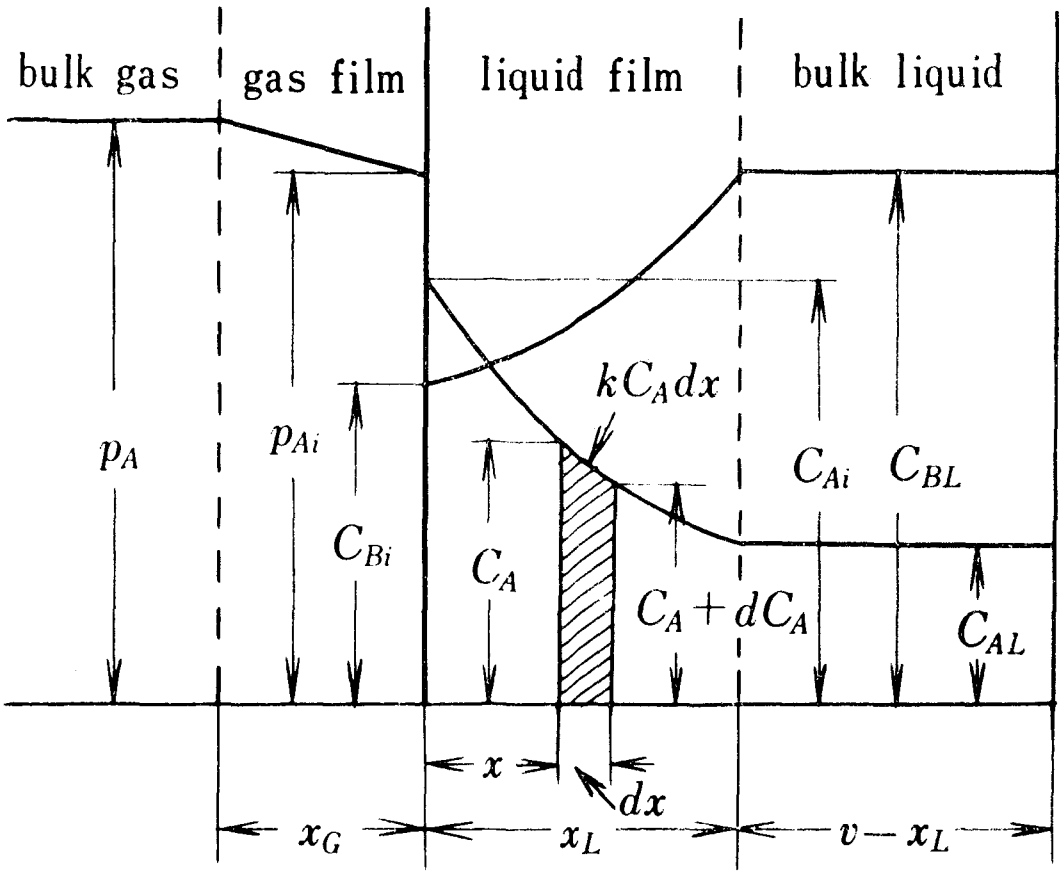


Fig. 1·1 Concentration profiles of A and B components

が次のように表わされる。

$$C_{AL}/C_{Ai}=1/\{(\upsilon/x_L-1)\gamma\sinh\gamma+\cosh\gamma\} \qquad (1\cdot8)$$

ここでυ/x_Lは液量に関する無次元項である。

Eqs.(1·7), (1·8)を用いて, Eq.(1·5)に従って総括反応速度N_Aを求めると次のようになる。

$$N_A=\frac{C_{Ai}\sqrt{kD_A}\{(\upsilon/x_L-1)\gamma\cosh\gamma+\sinh\gamma\}}{(\upsilon/x_L-1)\gamma\sinh\gamma+\cosh\gamma} \qquad (1\cdot9)$$

無次元化された総括反応速度β^*として総括反応速度N_Aと物理拡散速度$(D_A/x_L)C_{Ai}$との比$\beta^*\equiv x_L N_A/D_A C_{Ai}$を用いるとEq.(1·9)は次のように容易に無次元表示される。

$$\beta^*=\frac{\gamma\{(\upsilon/x_L-1)\gamma\cosh\gamma+\sinh\gamma\}}{(\upsilon/x_L-1)\gamma\sinh\gamma+\cosh\gamma} \qquad (1\cdot10)$$

無次元項β^*は修正反応係数と呼ばれ, 反応係数$\beta\equiv x_L N_A/D_A(C_{Ai}-C_{AL})$と同様, 吸収速度に対する反応の効果を表わす尺度であり$C_{AL}=0$のとき両者は一致する。

また未反応で液本体へ拡散する溶解ガスAの量N_A'と界面を通して液相中へ移動する量N_Aとの比N_A'/N_Aは次のように表わされる。

$$N_A'/N_A=(\upsilon/x_L-1)\gamma/\{(\upsilon/x_L-1)\gamma\cosh\gamma+\sinh\gamma\} \qquad (1\cdot11)$$

以上の諸式は$\gamma\equiv x_L\sqrt{kC_{BL}{}^n/D_A}$とすれば擬1次反応系で液本体が少量の場合について, すでに得られている結果[17]と全く同一である。擬1次反応の解は反応溶質Bの拡散抵抗(濃度分布)が存在しない場合にのみ適用されるが, ここで得た解は反応溶質Bに関して0次と考えているから, 反応溶質Bが液境膜内で反応消失しない限り, その濃度分布とは無関係に成り立つ。

一方, 一般に液相内のあらゆる点において溶解ガスA 1分子と反応溶質Bのν分子とが不可逆的に反応する単一反応の場合には, 基礎式(1·1),(1·2)から反応項を消去してA, B両成分の拡散量の量論的関係$D_A(d^2C_A/dx^2)=(D_B/\nu)(d^2C_B/dx^2)$が成り立ち, これを境界条件Eqs.(1·3),(1·4)の下で解けば, 総括反応速度N_Aが反応機構およびA, B両成分の濃度分布とは無関係に, 界面および液境膜端における両成分の濃度によって次のように表わされる。

$$N_A=(D_A/x_L)(C_{Ai}-C_{AL})+(D_B/\nu x_L)(C_{BL}-C_{Bi}) \qquad (1\cdot12)$$

Eq.(1·12)をβ^*を用いて表わせば次式となる。

$$\beta^*=(1-C_{AL}/C_{Ai})+q(1-C_{Bi}/C_{BL}) \qquad (1\cdot13)$$

ここで$q\equiv D_B C_{BL}/\nu D_A C_{Ai}$でありA, B両成分の液境膜内における拡散速度の比を表わす[21]無次元項である。

Eq.(1·13)を変形して，反応溶質Bの界面および液境膜端における濃度比C_{Bi}/C_{BL}は次のように表わされる。

$$C_{Bi}/C_{BL}=1-\{\beta^{*}+(C_{AL}/C_{Ai})-1\}/q \qquad (1\cdot14)$$

なお反応溶質濃度C_Bと溶解ガス濃度C_Aとの間には一般に次の関係がある。

$$C_B/C_{BL}=1+(1/q)\{C_A/C_{Ai})-(C_{AL}/C_{Ai})\}-(\beta^{*}/q)(1-x/x_L) \qquad (1\cdot15)$$

液境膜内における反応溶質Bの濃度分布としては，$0\leqq C_{Bi}/C_{BL}\leqq 1$ の条件が満たされなければならないから，β^{*}の満足すべき条件としてEqs.(1·8),(1·13)から次式が得られる。

$$\beta^{*}\geqq 1-1/\{(\upsilon/x_L-1)\gamma\sinh\gamma+\cosh\gamma\} \qquad (1\cdot16)$$

$$\beta^{*}\leqq 1+q-1/\{(\upsilon/x_L-1)\gamma\sinh\gamma+\cosh\gamma\} \qquad (1\cdot16')$$

Eq.(1·16)およびEq.(1·16′)の等号が成立するのは，それぞれ$C_{Bi}/C_{BL}=1$および0のときである。Eq.(1·10)で与えられるβ^{*}に関してEq.(1·16)の条件は常に満たされている。したがってβ^{*}がEq.(1·10)で与えられるのは，υ/x_Lおよびqが一定のとき界面における反応溶質濃度C_{Bi}がはじめて0となるγの値を$\Gamma(\upsilon/x_L,q)$とすれば，$\gamma<\Gamma$のときである。ここでΓはγに関する次の方程式(1·17)の根である。

$$\gamma\{(\upsilon/x_L-1)\gamma\cosh\gamma+\sinh\gamma\}/\{(\upsilon/x_L-1)\gamma\sinh\gamma+\cosh\gamma\}$$
$$=1+q-1/\{(\upsilon/x_L-1)\gamma\sinh\gamma+\cosh\gamma\} \qquad (1\cdot17)$$

γが大きくなるにつれてC_{Bi}はしだいに減少し，$\gamma=\Gamma$のとき$C_{Bi}=0$となる。そして$\gamma>\Gamma$のときにはFig.1·2のように液境膜内のある点$x=x_0$ $(0\leqq x_0<x_L)$において，反応溶質Bが反応消失してしまい，γが大きくなるにつれてx_0は界面から遠ざかると考えられる。このような場合にもEq.(1·8)およびEq.(1·12)が成り立つと仮定すれば，$\gamma\geqq\Gamma$のとき総括反応速度N_Aは次式で与えられる。

$$N_A=k_L C_{Ai}[1+q-1/\{(\upsilon/x_L-1)\gamma\sinh\gamma+\cosh\gamma\}] \qquad (1\cdot18)$$

$$\beta^{*}=1+q-1/\{(\upsilon/x_L-1)\gamma\sinh\gamma+\cosh\gamma\} \qquad (1\cdot19)$$

上の仮定の妥当性はFig.1·2に示すような場合について基礎式および境界条件を立てて独立に得られる厳密解とEqs.(1·18),(1·19)を比較することによって確かめられる*。このような場合が生ず

* Fig.1·2のような場合にもEq.(1·12)は成り立つが，Eq.(1·8)で与えられるC_{AL}/C_{Ai}は液境膜内全域で反応が起っている場合の解であるからFig.1·2の場合のC_{AL}/C_{Ai}よりも当然小さくなる。γが小さいとき両者は近似的に等しく，γが大きくなるにつれてその差は大きくなるが，ともにその値は1に比して非常に小さくなる。そのためγのいかんにかかわらずEq.(1·19)で与えられるβ^{*}がよい近似値となる。例えば$\upsilon/x_L=2$，$q=0.5$の場合の数値計算の結果によれば，β^{*}の最大誤差は0.7%程度($\gamma=3$のとき)である。

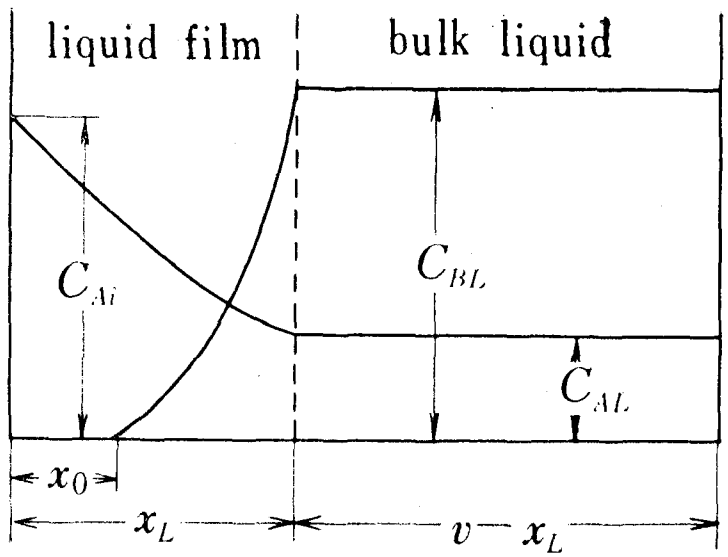


Fig.1·2 Concentration profile of B component when $\gamma \geqq \Gamma$

るのは，反応が反応溶質Bに関して0次であることに起因する。

結局，$\gamma<\Gamma$のときには総括反応速度に及ぼす反応溶質濃度の影響はなく，液相内であたかも溶解ガスAに関して1次の反応が起こっているものとみなされる。このような擬1次反応吸収の場合の解としてEq.(1·9)またはEq.(1·10)が得られる。また逆に$\gamma\geq\Gamma$のときには，反応溶質濃度が影響する非擬1次領域となって総括反応速度はEq.(1·18)またはEq.(1·19)で与えられる。

2·1·3　総括反応速度のグラフ表示

Eq.(1·10)およびEq.(1·19)で与えられるβ^*を，υ/x_Lおよびqを助変数としてγに対して点綴し，総括反応速度に及ぼすこれら3変数の影響を示すとFig.1·3のようになる。υ/x_Lおよびqの一定値に対する$\beta^*-\gamma$曲線の屈折点は，γが増大するときC_{Bi}がはじめて0となる点を表わしている。正田ら[21]はこの一定値を境として非瞬間反応吸収から瞬間反応吸収への急激な吸収機構の変化が起こるとしているが，後述するようにこのような反応溶質Bについて0次の反応を伴うガス吸収においても，β^*の値は急激に変化するものの瞬間反応吸収へ移行する中間領域が存在する。van Krevelenら[71]は2次不可逆反応を伴うガス吸収について$\upsilon/x_L=\infty$の場合のβ^*対γの関係を，qを助変数として図示しており，Lightfoot[36]は1次不可逆反応を伴うガス吸収において，$q=\infty$の場合のβ^*対γ線図を作成している。これらはυ/x_Lまたはqのいずれか一方だけのβ^*に及ぼす影響を示したものである。Fig.1·3ではυ/υ_Lおよびqの両者の影響が同時に示されており，β^*はγが大きい領域（$\gamma>5$）ではυ/x_Lによる影響は無視できqによって支配され，γが小さい領域（$\gamma<0.1$）では反対にqによる影響が無視できυ/x_Lによって支配されることがわかる。このことはβ^*対υ/x_Lおよびβ^*対qの関係をそれぞれγ，qおよびγ，υ/x_Lを助変数として図示したFig.1·4およびFig.1·5によっても明らかである。$\gamma\equiv x_L\sqrt{k/D_A}$は，一定温度および液境膜厚さ$x_L$が一定の操作条件下では反応系固有の値であり直接実測できない値である。したがって気液系反応の速度論的解析のためには，液量，反応溶質濃度，ガス分圧などの総括反応速度に及ぼす影響を直接示しており，その変化のようすからγが決定できる点から考えてFig.1·4およびFig.1·5に示すβ^*対υ/x_L線図およびβ^*対q線図の方がFig.1·3のβ^*対γ線図より実際上有用である。

2.2　γによる濃度分布の変化

2．2．1　γによる濃度分布の変化

一般に気液間物質移動においてガス側および液側物質移動抵抗の両者が存在するとき総括反応速度N_Aは，

$$N_A=p_A/\{(1/k_G)+(H/\beta^*k_L)\} \qquad (1\cdot20)$$

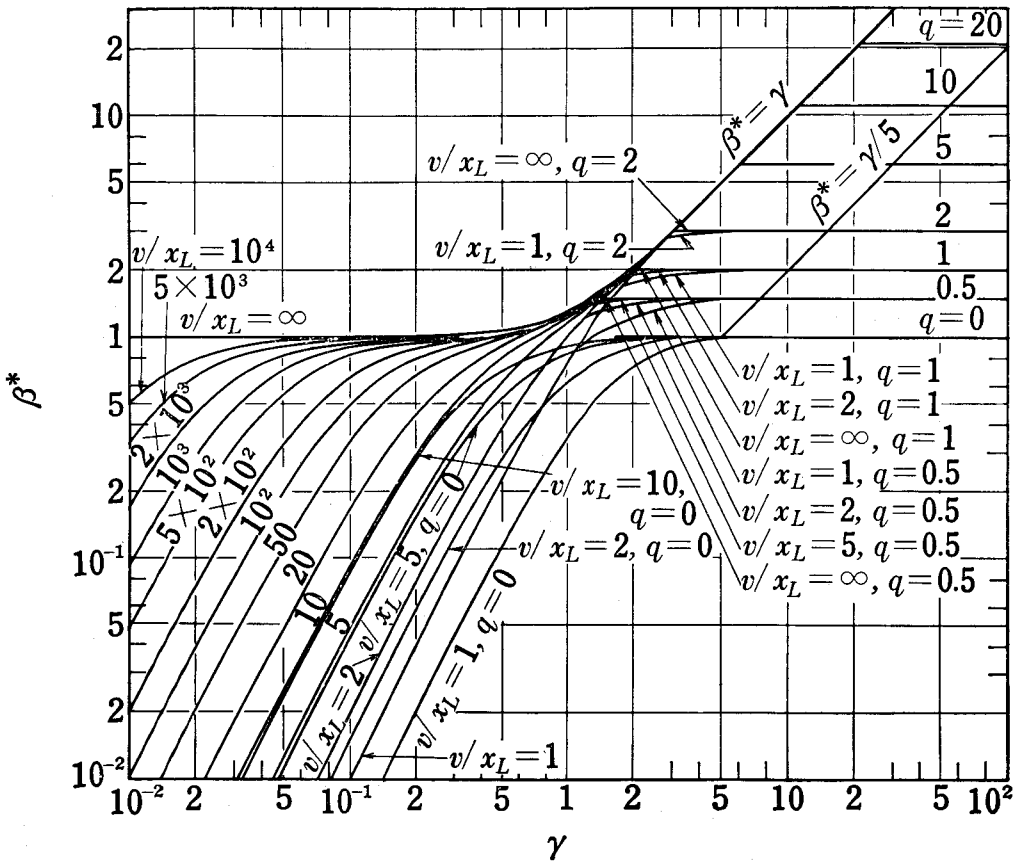


Fig.3 Diagram of β^* vs. γ, taking v/x_L and q as parameters

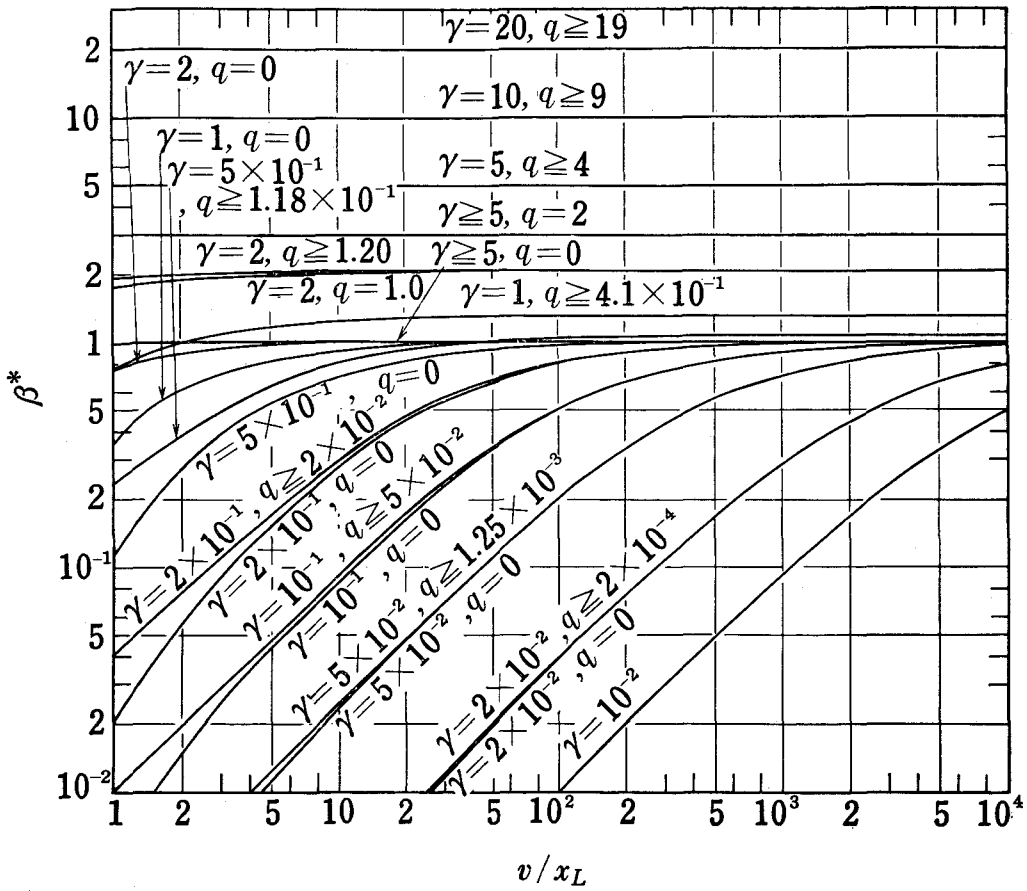


Fig.1-4 Diagram of β^* vs. v/x_L, taking γ and q as parameters

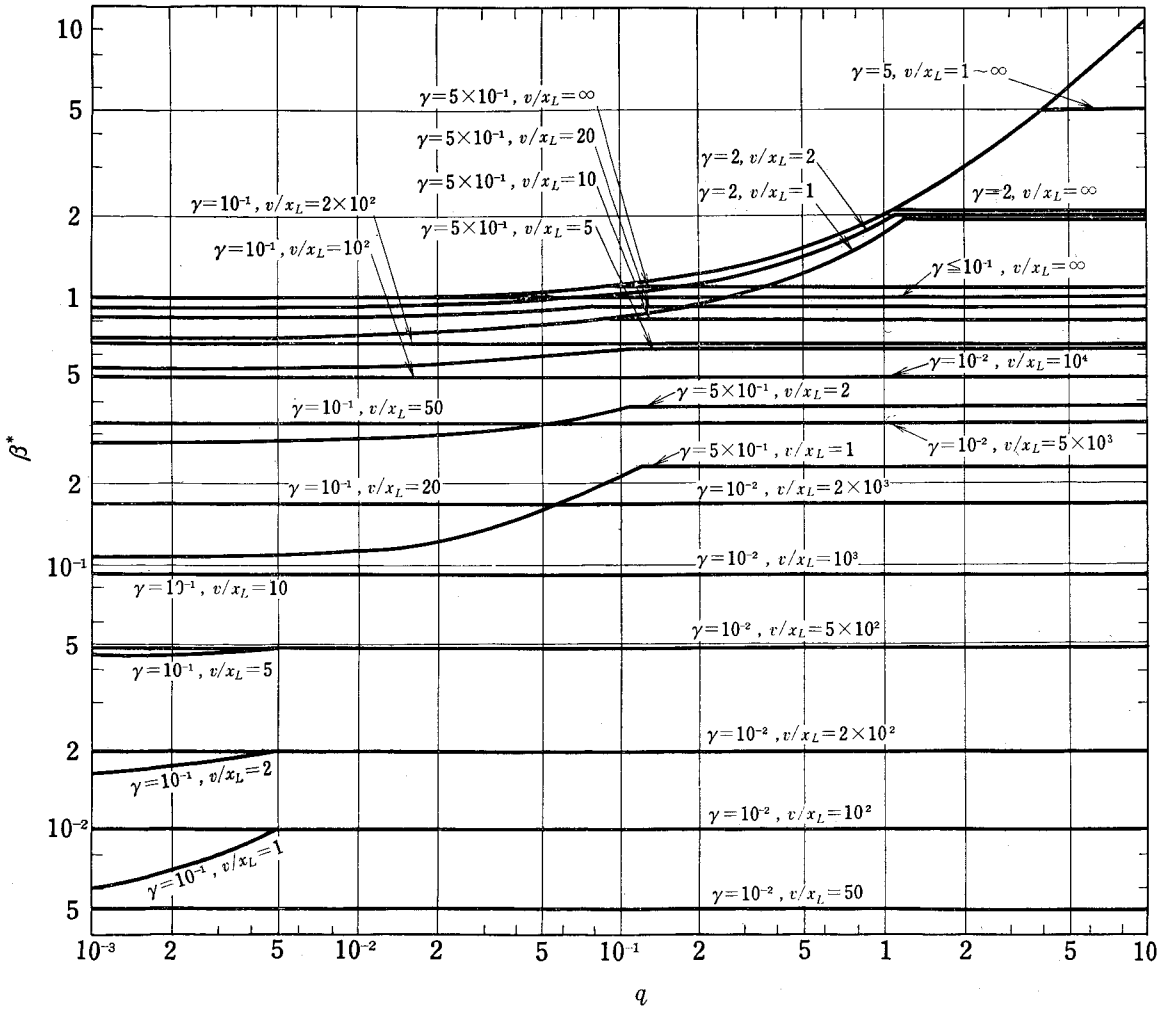


Fig. 5 Diagram of β^* vs. q, taking γ and v/x_L as parameters

と表わされ，総括物質移動抵抗 $1/N_A$ はガス側物質移動抵抗 $1/k_G p_A$ と液側物質移動抵抗 $1/(\beta^* k_L p_A/H)$ との和になる。いま k_G および k_L が一定の系について考えると，β^* は γ，v/x_L および q の3変数によって影響されるから，総括物質移動抵抗のうちガス側物質移動抵抗の占める割合 $N_A/k_G p_A = 1/\{1+(Hk_G/\beta^* k_L)\}$ はこれら3変数によって変化する。したがって同一の操作条件下で気液両相を接触させて反応を行なわせるとき，溶解ガスAの反応消失速度が拡散速度に比べて大きくなるにつれて，しだいに液側抵抗支配からガス側抵抗支配へと移行する。以下ではこの変化に対応して各相におけるA，B両成分の濃度分布がどのように変化するかを検討する。

界面における溶解ガス濃度 C_{Ai} は $N_A \equiv \beta^* k_L C_{Ai}$ の関係を用いてEq.(1·20)から次式で与えられる。

$$C_{Ai}/(p_A/H) = 1/\{1+(\beta^* k_L/Hk_G)\} \qquad (1\cdot21)$$

液側抵抗支配の場合には $\beta^* k_L/Hk_G \ll 1$ であるから C_{Ai} はガス本体における分圧 p_A に平衡な濃度 p_A/H に等しくなる。γ が大きくなるにつれて β^* が増大するからEq.(1·21)によって C_{Ai} が減少することがわかる。またEq.(1·8)から明らかなように γ が大きくなると，液境膜端における溶解ガス濃度 C_{AL} は，C_{Ai} の減少速度よりも大きい速度で減少する。

つぎに界面における反応溶質濃度 C_{Bi} の γ による変化をEq.(1·14)によって検討する。γ が大きくなるにつれて $q \equiv D_B C_{BL}/\nu D_A C_{Ai}$ は増大するから，γ による q の増大は C_{Bi} を増加させるが，一方 γ したがって q の増大とともに β^* は増し C_{Bi} を減少させる。この β^* による C_{Bi} の減少効果の方が，q および C_{AL}/C_{Ai} による増大効果よりも優るので γ が大きくなくにつれて C_{Bi} は減少する。以上の結果を総括すると，気液両相における濃度分布は一般にFig.1·6に示すように拡散速度に比べ反応速度が大きくなるにつれて，(a)の反応抵抗支配の場合から(e)の瞬間反応の場合へと移行する。実線は溶解ガスA，点線は反応溶質Bの濃度分布を示す。瞬間反応の場合には操作条件によって反応面が液境膜内にあるFig.1·6(e−1)の場合と，反応面が界面と一致する同図(e−2)および(e−3)の場合とに分類される。

2．2．2 瞬間反応の種類を規定する条件

従来の瞬間反応を伴うガス吸収理論[1,7]ではFig.1·6(e−1)の場合の解，$N_A=(D_A/x_L)(1+q)C_{Ai}=k_G(p_A-p_{Ai})$ を変形して得られる $C_{Ai}=\{k_G p_A-(D_B C_{BL}/\nu x_L)\}/\{(D_A/x_L)+Hk_G\}$ が正であるという条件から，この場合の実現される条件として $p_A > D_B C_{BL}/\nu x_L k_G$ が求められている。すなわちFig.1·6(e−1)の場合の瞬間反応となるのは，溶解ガスAの液相への最大供給速度 $k_G p_A$ が，反応溶質Bの液境膜内への最大供給速度 $D_B C_{BL}/\nu x_L$ よりも大きいときで

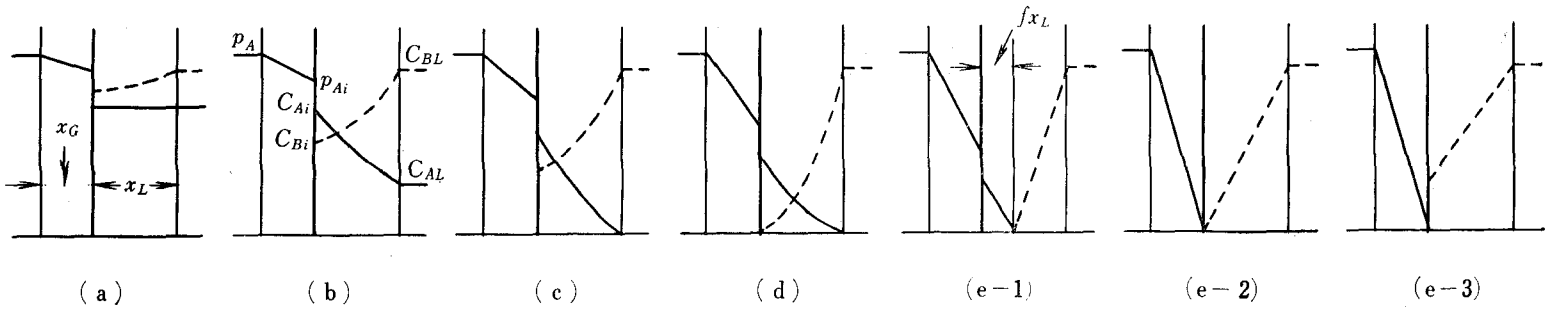


Fig.1·6 Effect of γ on concentration profiles

ある。したがって$p_A \leqq D_B C_{BL}/\nu x_L k_G$のときには$C_{Ai}=0$とならなければならず，等号のときにはFig.1·6(e-2)の場合，不等号のときFig.1·6(e-3)の場合となることが明らかにされている。ここでは瞬間反応はγが無限大のときに実現されるとの観点に立って，先に導出した一般式を検討することにより瞬間反応の種類を規定する条件を誘導した。

液境膜端における濃度C_{AL}が0とみなせるほどγが十分大きいとき，C_{Bi}が0となるγの値ΓはEq.(1·17)においてcosh$\gamma \fallingdotseq$sinhγとみなされ，右辺の第3項は1に比べて無視できるから$\Gamma \fallingdotseq 1+q$で与えられる。$\gamma$が十分大きく，しかも$\gamma<\Gamma \fallingdotseq 1+q$のときには一般式(1·10)ら$\beta^* \fallingdotseq \gamma$となる。ここでさらに$\gamma$を大きくするとき，$C_{Ai}$の減少による$\nu \equiv D_B C_{BL}/\nu D_A C_{Ai}$の増大にもかかわらず$\gamma>\Gamma \fallingdotseq 1+q$となれば，反応溶質Bが液境膜内で反応消失し$\beta^* \fallingdotseq 1+q$となる。したがってこのようなとき$\gamma$を無限に大きくすればFig.1·6(e-1)で示される瞬間反応となる。γを大きくするとき$\gamma>\Gamma \fallingdotseq 1+q$となるためには，$\gamma<\Gamma \fallingdotseq 1+q$のときに$\Gamma$の$\gamma$による増加速度$d\Gamma/d\gamma$が1より小さくなくてはならない。すなわちFig.1·6(e-1)の場合の瞬間反応が実現されるためには，少なくとも$\Gamma \fallingdotseq 1+q$, $\beta^* \fallingdotseq \gamma$が成り立つほど$\gamma$が大きく，かつ$\gamma<\Gamma$のときに$d\Gamma/d\gamma<1$でなければならない。

qをC_{Ai}に変換し，Eq.(1·21)を用いて$d\Gamma/d\gamma$を求めると次式となる。

$$\frac{d\Gamma}{d\gamma} \fallingdotseq \frac{dq}{d\gamma} \fallingdotseq \frac{D_B C_{BL}}{\nu x_L k_G p_A} \cdot \frac{d\beta^*}{d\gamma} = \frac{D_B C_{BL}}{\nu x_L k_G p_A} \qquad (1\cdot22)$$

したがって$d\Gamma/d\gamma<1$すなわち，$p_A>D_B C_{BL}/\nu x_L k_G$のとき$\gamma$が無限大になればFig.1·6(e-1)の場合の瞬間反応となることが導かれる。またこの場合$C_{Ai}/(p_A/H) \ll 1$とみなせるほどγが無限に大きくなればFig.1·6(e-2)の場合に限りなく近づく。

$p_A=D_B C_{BL}/\nu x_L k_G$のときには$d\Gamma/d\gamma=1$となって$\gamma$による$\Gamma$の増加速度と$\gamma$のそれとが等しいから，$\gamma$が十分大きくなると条件$\gamma<\Gamma$で示される$\gamma$と$\Gamma$との差は無視でき$\gamma \fallingdotseq \Gamma$とみなされる。一方$\gamma$が増すにつれて$C_{Ai}$が減少するから，$\gamma$が十分大きいとき$q \equiv D_B C_{BL}/\nu D_A C_{Ai} \gg 1$となって$\Gamma \fallingdotseq 1+q$は$\Gamma \fallingdotseq q$とみなされる。したがって$\gamma=\infty$の瞬間反応の場合には$\gamma=\Gamma=q$が成り立ち，$\gamma=\Gamma$は$C_{Bi}=0$($x>0$において$C_B \neq 0$)を，$\gamma=q=\infty$は$C_{Ai}=0$を意味するからFig.1·6(e-2)に示す濃度分布となる。

$p_A<D_B C_{BL}/\nu x_L k_G$のときには$d\Gamma/d\gamma>1$であるから，$\gamma<\Gamma$のとき$\gamma$が増加するにつれて$\gamma$と$\Gamma$との差はますます大きくなるため，常に$\gamma<\Gamma$であって$C_{Bi}=0$となることは起こり得ない。したがってこの場合の瞬間反応の濃度分布はFig.1·6(e-3)で示される。なお以上の考察から$p_A \leqq D_B C_{BL}/\nu x_L k_G$の操作条件下では，$\gamma$が有限である非瞬間反応領域$\gamma<\Gamma$におい

て$C_{Bi}=0$となることはないから，Fig.1.6(d)の濃度分布を有する非擬1次領域の場合は起こり得ない。反対に$p_A>D_BC_{BL}/\nu x_L k_G$の場合には，$\gamma$が有限であるときにも$\gamma>\Gamma$，すなわち$C_{Bi}=0$ となり得るからFig.1.6(d)の場合が存在する。

2.3 各種総括反応速度式とその成立条件

2.3.1 γに関する3領域

濃度分布を規定するのは厳密にいえばγ，ν/x_Lおよびqの3変数であるが，ν/x_Lおよびqが無限大あるいは無限小でない限り，Fig.1.6 に示すように濃度分布はγの大きさによって著しく特徴づけられる。これに反しν/x_Lおよびqの2因子は，無限大あるいは無限小の値をとるときにのみ濃度分布に大きな影響を及ぼす。

Eq.(1.11) から明らかなようにγが大きい領域では，溶解ガスAが液境膜内で大部分反応消失し，未反応で液本体へ拡散していく量N_A'は無視される。したがって総括反応速度は液量に関する因子ν/x_Lに無関係である。γの小さい領域では，液量が小さくない限り，溶解ガスAの液境膜内における反応量は無視でき，界面を通して液相中へ拡散したAの量N_A の大部分が未反応で液本体へ拡散していく。このようすはN_A'/N_A対γの関係を点綴したFig.1.7 からも明らかである。実際的にはγの大きい領域としては，1%の誤差を許せば，$\gamma>5$を考えてよい。同様にγの小さい領域として$\gamma<0.1$を考えれば$N_A'/N_A=1$とみなせる。したがってγに関して次の三つの領域に区分して総括反応速度を検討するのが合理的である。

1. γの大きい領域($\gamma>5$)で，液境膜内で溶解ガスAが反応消失する場合。
2. γの小さい領域($\gamma<0.1$)で，液境膜内における溶解ガスAの反応量が無視できる場合。
3. γの中間領域($0.1<\gamma<5$)で，液境膜内および液本体における反応量が同程度の場合。

つぎにそれぞれの領域において種々の濃度分布に対応する速度式およびそれらの実現される条件を誘導した。

2.3.2 γの大きい領域($\gamma>5$)における各種速度式

(1) 液境膜内反応および拡散両抵抗支配　液境膜内における反応量(γ)に比して液本体から液境膜内への反応溶質Bの供給量(q)が大きく，$\gamma<q+1$が成り立つ場合には，濃度分布はFig.1.6(c)のようになる。この場合擬1次領域となって速度式は，次のように表わされる。

$$N_A=\sqrt{kD_A}C_{Ai} \qquad (1.23)$$

(2) A，B両成分の拡散抵抗支配　γに比しqが小さく，$\gamma\geqq q+1$の場合には，濃度分布はFig.1.6(d)のようになる。ただしこのような非擬1次領域の場合が起こり得るのは$p_A>D_BC_{BL}/\nu x_L k_G$という操作条件下であることはいうまでもない。速度式は次式で表わされる。

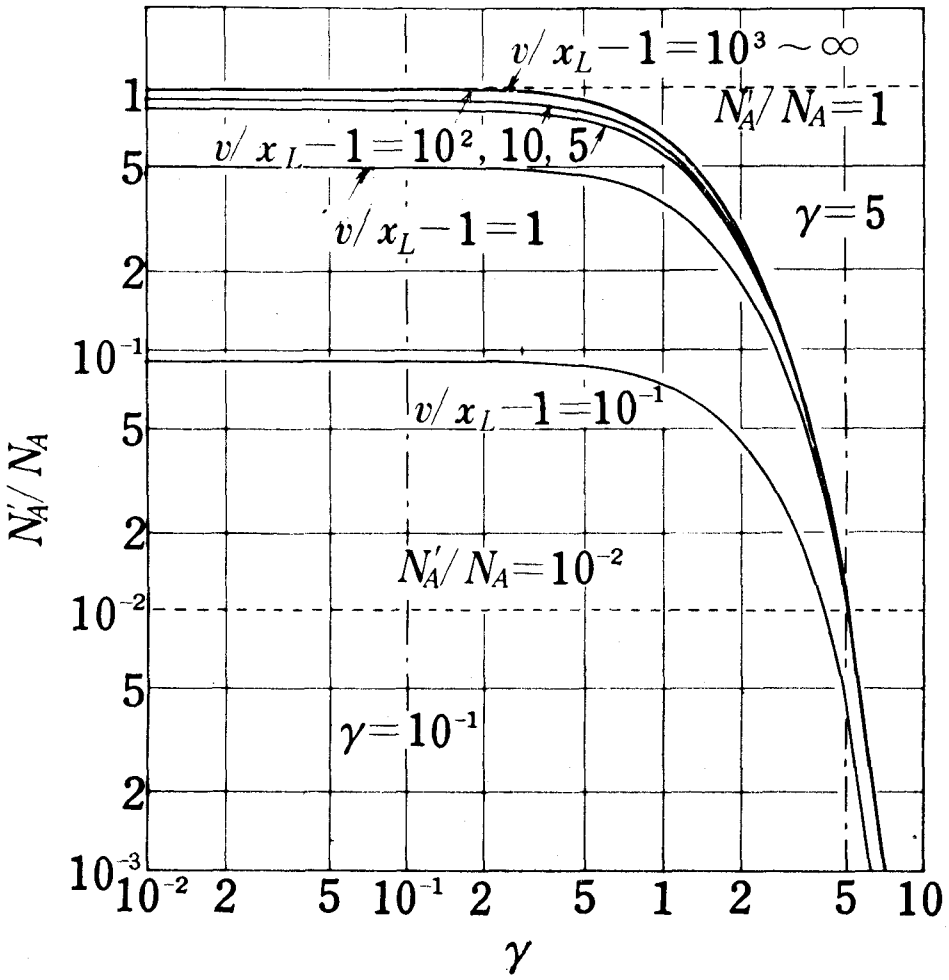


Fig.1-7 Relationships between N_A'/N_A and γ

$$N_A=(D_A/x_L)C_{Ai}+(D_B/\nu x_L)C_{BL}=k_L C_{Ai}(1+q) \qquad (1\cdot24)$$

これは式の形としては八田[15]によって解かれたFig.1·6(e-1)の濃度分布を有する瞬間反応の場合の速度式と全く同一である。

(3) 瞬 間 反 応

(A) $p_A>D_B C_{BL}/\nu x_L k_G$ の場合： 濃度分布はFig.1·6(e-1)のようになり，反応面$x=fx_L$ $(0<f<1)$ は液境膜内に存在する。速度式はEq.(1·24)と全く同形である。この種の瞬間反応は，Fig.1·6(d)で示される濃度分布においてA，B両成分の濃度が等しくなる位置，$x=fx_L$ における濃度が0となる極限の場合に相当する。$x=fx_L$ における溶解ガス濃度C_{Af}は濃度分布式Eq.(1·7)から近似的に次のように表わされる。

$$C_{Af}/C_{Ai}=(C_{AL}/C_{Ai})(\sinh f\gamma/\sinh\gamma)+\cosh f\gamma$$
$$-(\sinh f\gamma/\tanh\gamma)\fallingdotseq\cosh f\gamma-\sinh f\gamma$$
$$=1/(\cosh f\gamma+\sinh f\gamma) \qquad (1\cdot25)$$

また，$x=fx_L$ において$C_A=C_B=C_{Bf}$ であり，Fig.1·6(d)の場合には$\beta^*\fallingdotseq 1+q$であるから，濃度分布式Eq.(1·15)によって$C_{Bf}$ は近似的に次式で与えられる。

$$C_{Bf}\fallingdotseq\{D_B C_{BL}-\nu D_A C_{Ai}(1+q)(1-f)\}/(D_B-\nu D_A) \qquad (1\cdot26)$$

Eq.(1·25)およびEq.(1·26)から$f\gamma>5$かつ$f=1/(1+q)$のとき実質的に$C_{Af}=C_{Bf}=0$となることがわかる。すなわち，求める条件は$\gamma>5(1+q)\fallingdotseq 5\beta^*$となる。したがってFig.1·3の$\beta^*$対$\gamma$線図において，直線$\beta^*=\gamma/5$の下側の部分が瞬間反応となる領域であり，2直線$\beta^*=\gamma$と$\beta^*=\gamma/5$ではさまれた部分は，Fig.1·6(d)で示される状態に対応する擬1次領域から瞬間反応領域へ移行する過渡的領域である。

(B) $p_A\leqq D_B C_{BL}/\nu x_L k_G$ の場合： このときFig.1·6(e-2)および(e-3)に示すように$C_{Ai}=0$となって，ガス側抵抗支配，あるいは反応溶質Bの液境膜内拡散抵抗支配となる。Eq.(1·21)からγが大きいので$\beta^*=\gamma$となって次式を得る。

$$\frac{p_{Ai}}{p_A}=\frac{1}{1+(\beta^* k_L/Hk_G)}=\frac{1}{1+(\gamma k_L/Hk_G)} \qquad (1\cdot27)$$

したがって$\gamma>10^2\,Hk_G/k_L$のとき$p_{Ai}=0$ とみなせるので瞬間反応となり，次の結果が得られる。

$p_A=D_B C_{BL}/\nu x_L k_G$ ならば，

$$N_A=k_G p_A=D_B C_{BL}/\nu x_L \qquad (1\cdot28)$$

$p_A<D_B C_{BL}/\nu x_L k_G$ ならば，

$$N_A = k_G p_A = (D_B/\nu x_L)(C_{BL} - C_{Bi}) \qquad (1\cdot29)$$

2．3．3　γ の小さい領域（$\gamma < 0.1$）における各種速度式

van de Vusse[7,2] は $\gamma \ll 1$ のとき液境膜内拡散速度と液相内反応速度とを等しくおいて，総括抵抗が拡散抵抗と反応抵抗との和になることを示す次式

$$N_A = C_{Ai} / \{(1/k_L) + (1/k\upsilon)\} \qquad (1\cdot30)$$

を得，さらに $(\upsilon/x_L)\gamma^2 \gg 1$，$(k_L C_{Ai} \ll k\upsilon C_{Ai})$ ならば，

$$N_A = k_L C_{Ai} \qquad (1\cdot31)$$

となって拡散抵抗支配となり，$(\upsilon/k_L)\gamma^2 \ll 1$ ならば，

$$N_A = k\upsilon C_{Ai} \qquad (1\cdot32)$$

となって反応抵抗支配となることを導いている。しかし γ の小さい領域において υ/x_L および q と無関係に，常に拡散速度と反応速度とを等置できることは限らないから，van de Vusse が示した条件は完全であるとは言い難い。

(1)　拡散および反応両抵抗支配　　γ の小さい領域においては液境膜内で反応溶質Bが反応消失してしまう場合は，q が非常に小さい場合に相当するので大抵の場合 q の影響を受けないとみなされる。擬1次領域の一般式(1・9)がこの場合の速度式(1・30)の形に還元されるためには，$10^{-2} < (\upsilon/x_L - 1)\gamma^2 < 10^2$ かつ $\upsilon/x_L > 10^2$ でなければならない。そしてこの条件が満たされていれば，たとえ反応溶質Bが液境膜内で反応消失してしまう場合でも速度式はEq.(1・30)で表わされる。

(2)　拡散抵抗支配　　この場合には $C_{AL} = 0$ であるから $(\upsilon/x_L - 1)\gamma^2 > 10^2$ でなければならない。γ は小さいからこの条件は $(\upsilon/x_L)\gamma^2 > 10^2$ となってvan de Vusseの導いた条件と一致する。液境膜内で反応溶質Bが反応消失してしまう場合にも，上の条件が成り立つときには拡散抵抗支配となる。

(3)　反応抵抗支配　　この場合には $C_{AL} = C_{Ai}$ であるから，まず $(\upsilon/x_L - 1)\gamma^2 < 10^{-2}$ が満たされなければならない。

$q < \gamma^2$ の場合には液境膜内で反応溶質Bが反応消失し，速度式は次式となって液本体内反応抵抗支配となる。

$$N_A = kC_{Ai}(\upsilon - x_L) \qquad (1\cdot33)$$

$q > \gamma^2$ の場合には（通常この条件は満たされている）液境膜内における反応量が無視されなく，速度式はEq.(1・32)で表わされる。Eq.(1・32)と(1・33)とは $(\upsilon/x_L)\gamma^2 > 10^2$ のとき q と無関係に等しいとみなされるからvan de Vusseの導いた条件 $(\upsilon/x_L)\gamma^2 \ll 1$ は液量が十分多い

$(\upsilon/x_L > 10^2)$ ことを前提条件としていることになる。

2．3．4　γ の中間領域（$0.1<\gamma<5$）における各種速度式

この領域では液境膜内における反応量と液本体における反応量とが同程度の場合であるから，総括反応速度は一般式 Eq.(1·9) および Eq.(1·18) で与えられる。しかし，次のような場合には，さきに導いた複雑な一般式は簡単化される。

(1)　液量が多い場合　　液量が十分大きくなると未反応の溶解ガスAは，液本体において瞬時に反応消失するから $C_{AL}=0$ となる。擬1次反応を伴うこのような場合は八田[14]によって解かれており，総括反応速度は次式となる。

$$N_A=k_L C_{Ai}\gamma/\tanh\gamma \qquad (1\cdot34)$$

したがって，一般式が Eq.(1·34) の形に簡単化されるためには，$C_{AL}=0$ かつ擬1次領域であるから，$(\upsilon/x_L-1)\gamma\sinh\gamma+\cosh\gamma>10^2$ かつ $q+1>\gamma/\tanh\gamma$ でなければならない。因みに非擬1次領域，$q+1\leqq\gamma/\tanh\gamma$ の場合には次式が得られる。

$$N_A=k_L C_{Ai}(1+q) \qquad (1\cdot24)$$

これは瞬間反応の場合の速度式と全く同じであるが，機構的には異なり2·3·2(2)の場合において液本体内での反応量が無視できない場合に相当する。

(2)　液量の少ない場合　　液量に関しての他の極限である液相が境膜自身からなっている場合について検討する。このとき擬1次領域，$q+1>\gamma\tanh\gamma+1/\cosh\gamma$ の場合には総括反応速度は次式で与えられる。

$$N_A=k_L C_{Ai}\gamma\tanh\gamma \qquad (1\cdot35)$$

また非擬1次領域 $q+1\leqq\gamma\tanh\gamma+1/\cosh\gamma$ の場合には次式が得られる。

$$N_A=k_L C_{Ai}(1+q-1/\cosh\gamma) \qquad (1\cdot36)$$

以上の結果を総括すると各速度式の成立する γ，υ/x_L および q に関する3次元的条件は Table 1·1 のようになる。

2.4　結　　言

本研究では液相内で起こる反応が溶解ガスに関して1次である気液系反応を，二重境膜説に基づいて理論的に解析した。従来擬1次反応吸収理論において，定性的条件下で得られていた種々の速度式を包含する一般的な速度式を導出し，各種速度式の成立する条件を明らかにした。反応溶質Bについて0次である場合に起こる特異な物質移動機構についても詳細に検討し，速度式が $N_A=k_L C_{Ai}(1+q)$ で与えられる場合は，瞬間反応の場合に限らないことなど，気液間物質移動に関する新しい知見を得た。

Table 1·1 Over-all rate equations in various regions

for large values of γ ($\gamma>5$)	region	$\gamma<1+q$	$p_A>D_BC_{BL}/\nu x_L k_G$, $1+q<\gamma<5(1+q)$	$p_A>D_BC_{BL}/\nu x_L k_G$, $\gamma>5(1+q)$	$p_A=D_BC_{BL}/\nu x_L k_G$, $\gamma>10^2 Hk_G/k_L$	$p_A<D_BC_{BL}/\nu x_L k_G$, $\gamma>10^2 Hk_G/k_L$	
	concentration profile	Fig. 6(c)	Fig. 6(d)	Fig. 6(e-1)	Fig. 6(e-2)	Fig. 6(e-3)	
	rate equation	$R_A=a\sqrt{kD_A}\,C_{Ai}$	$R_A=ak_L(1+q)C_{Ai}$	$R_A=ak_L(1+q)C_{Ai}$	$R_A=ak_Gp_A$ $=aD_BC_{BL}/\nu x_L$	$R_A=ak_Gp_A$ $=a(D_B/\nu x_L)$ $(C_{BL}-C_{Bi})$	
for intermediate values of γ ($0.1<\gamma<5$)	region	$(v/x_L-1)\gamma\sinh\gamma$ $+\cosh\gamma<10^2$, $(v/x_L-1)>10^{-2}$, $\gamma<\Gamma$	$p_A>D_BC_{BL}/\nu x_L k_G$, $(v/x_L-1)\gamma\sinh\gamma$ $+\cosh\gamma<10^2$, $(v/x_L-1)>10^{-2}$, $\gamma>\Gamma$	$(v/x_L-1)\gamma\sinh\gamma$ $+\cosh\gamma>10^2$, $1+q>\gamma/\tanh\gamma$	$p_A>D_BC_{BL}/\nu x_L k_G$, $(v/x_L-1)\gamma\sinh\gamma$ $+\cosh\gamma>10^2$, $1+q<\gamma/\tanh\gamma$	$(v/x_L-1)<10^{-2}$, $1+q>$ $\gamma\tanh\gamma+\dfrac{1}{\cosh\gamma}$	$p_A>D_BC_{BL}/\nu x_L k_G$ $(v/x_L-1)<10^{-2}$, $1+q<$ $\gamma\tanh\gamma+\dfrac{1}{\cosh\gamma}$
	concentration profile	Fig. 6(b)	Fig. 6(b), provided that $C_{Bi}=0$	Fig. 6(c)	Fig. 6(d)	Fig. 6(b)	Fig. 6(b), provided that $C_{Bi}=0$
	rate equation	Eq.(9)	Eq.(18)	$R_A=$ $ak_L\dfrac{\gamma}{\tanh\gamma}C_{Ai}$	$R_A=ak_L(1+q)C_{Ai}$	$R_A=a\sqrt{kD_A}$ $\tanh\gamma C_{Ai}$	$R_A=ak_L$ $\left(1+q-\dfrac{1}{\cosh\gamma}\right)C_{Ai}$
for small values of γ ($\gamma<0.1$)	region	$10^{-2}<(v/x_L-1)\gamma^2$ $<10^2$, $v/x_L<10^2$, $q>\dfrac{\gamma^2}{(v/x_L-1)\gamma^2+1}$	$p_A>D_BC_{BL}/\nu x_L k_G$, $10^{-2}<(v/x_L-1)\gamma^2$ $<10^2$, $v/x_L<10^2$, $q<\dfrac{\gamma^2}{(v/x_L-1)\gamma^2+1}$	$10^{-2}<(v/x_L-1)\gamma^2$ $<10^2$, $v/x_L>10^2$	$(v/x_L-1)\gamma^2>10^2$	$(v/x_L-1)\gamma^2<10^{-2}$, $q>\gamma^2$	$p_A>D_BC_{BL}/\nu x_L k_G$, $(v/x_L-1)\gamma^2<10^{-2}$, $q<\gamma^2$
	concentration profile	Fig. 6(b)	Fig. 6(b), provided that $C_{Bi}=0$	Fig. 6(b)	Fig. 6(b), provided that $C_{AL}=0$	Fig. 6(a)	Fig. 6(a), provided that $C_{Bi}=0$
	rate equation	$R_A=$ $\dfrac{C_{Ai}}{(1-x_L/v)/ak_L+1/k}$	$R_A=$ $\dfrac{C_{Ai}}{1/ak_L+(1-x_L/v)/k}$	$R_A=\dfrac{C_{Ai}}{1/ak_L+1/k}$	$R_A=ak_LC_{Ai}$	$R_A=kC_{Ai}$	$R_A=kC_{Ai}(1-x_L/v)$

3. 気液単一不可逆反応系における総括反応速度の解析[44)]

一般に気液系反応の総括反応速度は反応吸収理論に基づいて解析することができる。従来種々の反応系について，反応係数βが反応速度定数と液側物質移動係数の比で定義される無次元項γの関数として求められている。本研究ではこのように定義されてきたγの意義を拡張して，一般化した形でγを表わし，総括反応速度に相当するβをγの関数として求めた。次にこの結果を反応速度が濃度の複雑な関数となる有機物の液相酸化反応の解析に適用した。さらにこのβ vs. γ線図の一般性について検討した。

3.1 単一不可逆反応系における総括反応速度

3.1.1 無次元項γの一般化

従来1次速度定数および液側物質移動係数という2つの速度定数の比として定義されている[16)]γは，それぞれの係数に反応成分の濃度を乗ずると化学反応速度と物理拡散速度との比を表わすことになる。そこで任意の単一不可逆反応$A+\nu B\rightarrow$生成物，$-dC_A/dt=r_A(C_A, C_B)$に対して一般的にγを次のように定義する。

$$\gamma \equiv \frac{\text{基準濃度における液境膜内化学反応速度}}{\text{基準濃度における液境膜内物理拡散速度}}$$

すなわちγは系が潜在的に有する化学反応速度および物理拡散速度の両者の相対比を表わす尺度であり，総括反応速度を第一義的に規定する系固有の因子である。

いま液境膜厚さx_L内で反応溶質濃度C_Bが液本体濃度C_{BL}に等しく一定で，溶解ガス濃度C_Aが界面濃度C_{Ai}から液境膜端濃度$C_{AL}=0$まで直線的に減少する濃度分布を基準として考えると，液境膜内における化学反応速度および物理拡散速度の平均速度はそれぞれ次式

$$x_L \int_0^{C_{Ai}} r_A(C_A, C_{BL})\,dC_A \Big/ \int_0^{C_{Ai}} dC_A$$

および

$$\int_0^{C_{Ai}} (D_A/x_L)\,C_A\,dC_A \Big/ \int_0^{C_{Ai}} dC_A$$

で表わされる。したがってγは一般的に次式によって表示される。

$$\gamma \equiv x_L\sqrt{(2/D_A C_{Ai})\int_0^1 r_A(C_A, C_{BL})\,d(C_A/C_{Ai})} \qquad (1\text{-}37)$$

3.1.2 総括反応速度

液境膜内微小容積dxについてA，B両成分の物質収支をとれば次の基礎式が得られる。

$$D_A(d^2C_A/dx^2)=r_A(C_A,\ C_B) \qquad (0^+<x<x_L^-) \qquad (1\cdot38)$$

$$D_B(d^2C_B/dx^2)=\nu r_A(C_A,\ C_B) \qquad (0^+<x<x_L^-) \qquad (1\cdot39)$$

反応溶質Bが不揮発性で液本体量が多量である場合には次の境界条件(1·40),(1·41)のもとで

$$x=0:\quad C_A=C_{Ai},\ C_B=C_{Bi},\quad dC_B/dx=0 \qquad (1\cdot40)$$

$$x=x_L:\quad C_A=0,\ C_B=C_{BL} \qquad (1\cdot41)$$

基礎式(1·38),(1·39)を解き，次式によって総括反応速度N_Aが求められる。

$$N_A=-D_A(dC_A/dx)_{x=0} \qquad (1\cdot42)$$

得られた結果を反応係数$\beta\equiv x_L N_A/D_A C_{Ai}$の形でTable 1·2に示す。ここで液境膜内で反応溶質Bに濃度分布が存在する場合には液境膜内でBの濃度を界面濃度C_{Bi}に等しい一定濃度とするVan Krevelenら[71]の近似解法を採用した。また未反応のまま液本体へ拡散していく速度N_A'は$N_A'=(D_A/x_L)C_{Ai}\ K$と表わされる。したがってBの濃度が一様で液境膜内でAが反応消失してしまう場合(K=0)には，βはγと一致することがわかる。

3.2 液相酸化における総括反応速度

3．2．1 液相酸化における化学反応速度

一般に炭化水素，アルコール，アルデヒドなどの有機物の液相酸化の化学反応速度(過酸化物生成速度)の濃度依存性は反応条件によって種々異なるが[3,4,38〜41,76]，従来の結果を総括すれば一般に次式で表わされる。

$$r_A=-\frac{d[O_2]}{dt}=\frac{k_1[O_2][RH]^r}{k_2[O_2]+k_3[RH]^s}$$

$$=\frac{[O_2][RH]^r}{[O_2]/k_{0,r}+[RH]^s/k_{1,r-s}} \qquad (1\cdot43)$$

ここで$k_{0,r}\equiv k_1/k_2$，$k_{1,r-s}\equiv k_1/k_3$である。

高酸素濃度および低酸素濃度の場合には，上式はそれぞれ$r_A=k_{0,r}[RH]^r$および$r_A=k_{1,r-s}[O_2][RH]^{r-s}$と簡単化される。前節[55]では$[O_2]$に関して1次，$[RH]$に関して0次とした低酸素濃度の場合について液相内拡散抵抗を考慮した速度論的解析を行なった。ここでは酸素濃度の範囲を拡張し，反応速度が一般的にEq.(1·43)で表わされる場合について検討する。

3．2．2 液境膜内での濃度C_Bが液本体濃度C_{BL}に等しく一定である場合

Table 1·2におけるr_AとしてEq.(1·43)を用いると，この場合のβがつぎのように得られる。

$$\beta=\sqrt{\gamma_{r,s}^2+K}=\sqrt{\gamma_{0,r}^2\{1-\ln(\delta+1)/\delta\}+K} \qquad (1\cdot44)$$

Table 1·2 Overall reaction rate of gas-liquid single irreversible reaction

	Reaction factor, $\beta \equiv x_L N_A / D_A C_{Ai}$	Relation between K and γ
(1) in the case of $C_B = C_{BL}$ within the liquid film	$\beta = \sqrt{\gamma^2 + K}$ $\beta = \beta(\gamma)$	$\int_0^1 \frac{d(C_A/C_{Ai})}{\sqrt{\gamma^2 F(C_A/C_{Ai}) + K}} = 1$ $F(C_A/C_{Ai}) \equiv \frac{\int_0^{C_A/C_{Ai}} r_A(C_A, C_{BL}) d(C_A/C_{Ai})}{\int_0^1 r_A(C_A, C_{BL}) d(C_A/C_{Ai})}$
(2) in the case of $C_B \neq C_{BL}$ within the liquid film	$\beta = \sqrt{\gamma_i^2 + K}$ $\beta = 1 + q(1 - C_{Bi}/C_{BL})$ $q \equiv D_B C_{BL} / \nu D_A C_{Ai}$ $\beta = \beta(\gamma, q)$	$\int_0^1 \frac{d(C_A/C_{Ai})}{\sqrt{\gamma_i^2 F(C_A/C_{Ai}) + K}}$ $F(C_A/C_{Ai}) \equiv \frac{\int_0^{C_A/C_{Ai}} r_A(C_A, C_{Bi}) d(C_A/C_{Ai})}{\int_0^1 r_A(C_A, C_{Bi}) d(C_A/C_{Ai})}$ $\gamma_i \equiv x_L \sqrt{(2/D_A C_{Ai}) \int_0^1 r_A(C_A, C_{Bi}) d(C_A/C_{Ai})}$

ここで　$\gamma_{r,s} \equiv \gamma_{0,r}\sqrt{1-\ln(\delta+1)/\delta}$　(1·45)

$$\gamma_{0,r} \equiv x_L\sqrt{2k_{0,r}C_{BL}^{r}/D_A C_{Ai}},\quad \delta \equiv k_{1,r-s}C_{Ai}/k_{0,r}C_{BL}^{s} \qquad (1\cdot 46)$$

$$\int_0^1 \frac{d(C_A/C_{Ai})}{\sqrt{\gamma_{r,s}^2 F_{r,s}(C_A/C_{Ai})+K}} = 1,$$

$$F_{r,s}(C_A/C_{Ai}) \equiv \frac{(C_A/C_{Ai})-\ln\{\delta(C_A/C_{Ai})+1\}/\delta}{1-\ln(\delta+1)/\delta} \qquad (1\cdot 47)$$

$\gamma_{r,s}$はr_AがEq.(1·43)で表わされる場合にEq.(1·37)によって定義されるγである。また$\delta \gg 1$および$\delta \ll 1$はそれぞれ高酸素濃度および低酸素濃度の場合を表わす。したがって前節[55]の解析は液相酸化反応における$r=s$，$\delta \ll 1$の場合にあたることがわかる。

δを助変数としてβ vs. $\gamma_{0,r}$の形で得られた数値計算結果を$\gamma_{r,s}$を用いて整理するとFig. 1·8のようになる。β vs. $\gamma_{0,r}$線図（省略）と違ってδによる影響はほとんどみられず，ほぼ1本の曲線とみなすことができる。このことはAおよびB成分についてそれぞれm次およびn次の不可逆反応（以下（m，n）次反応と呼ぶ）において，Eq.（1·37）で定義されるγに等しい$\gamma_{m,n} \equiv x_L\sqrt{(2/m+1)k_{m,n}C_{Ai}^{m-1}C_{BL}^{n}/D_A}$を用いて得られる$\beta$ vs. $\gamma_{m,n}$線図が次数mにほとんど影響されないこと[21]と類似しており，しかも両反応系のβ vs. γ線図がほぼ一致している。

3.2.3　液境膜内で有機物Bに濃度分布がある場合

この場合にはTable 1·2から明らかなようにEqs.(1·44),(1·47)における$\gamma_{0,r}$およびδをそれぞれつぎのEq.(1·48)で表わされる$\gamma_{0,ri}$およびδ_iとおいた式と$\beta = 1+q(1-C_{Bi}/C_{BL})$なる関係を用いて，$\beta$が$\gamma_{0,r}$，$\delta$および$q$の関数として得られる。

ここでは計算の比較的簡単な$r=s=1$の場合を扱った。δおよびqを助変数とするβ vs. $\gamma_{0,1}$線図（省略）を$\gamma_{1,1}$を用いて整理するとFig. 1·9のように，δの各値に対する曲線が（0，1）次および（1，0）次反応の場合の2曲線間に位置しβ vs. $\gamma_{0,1}$線図と比べてδの影響が大きく現われなく，線図としての複雑さが避けられる。

3.3　β vs. γ線図の一般性

液境膜内でC_BがC_{BL}に等しく一定である場合には，任意の反応系に対するβは，$0 \leqq K \leqq 1$であるからつぎの範囲内にあることになる。

$$\gamma \leqq \beta = \sqrt{\gamma^2+K} \leqq \sqrt{\gamma^2+1}$$

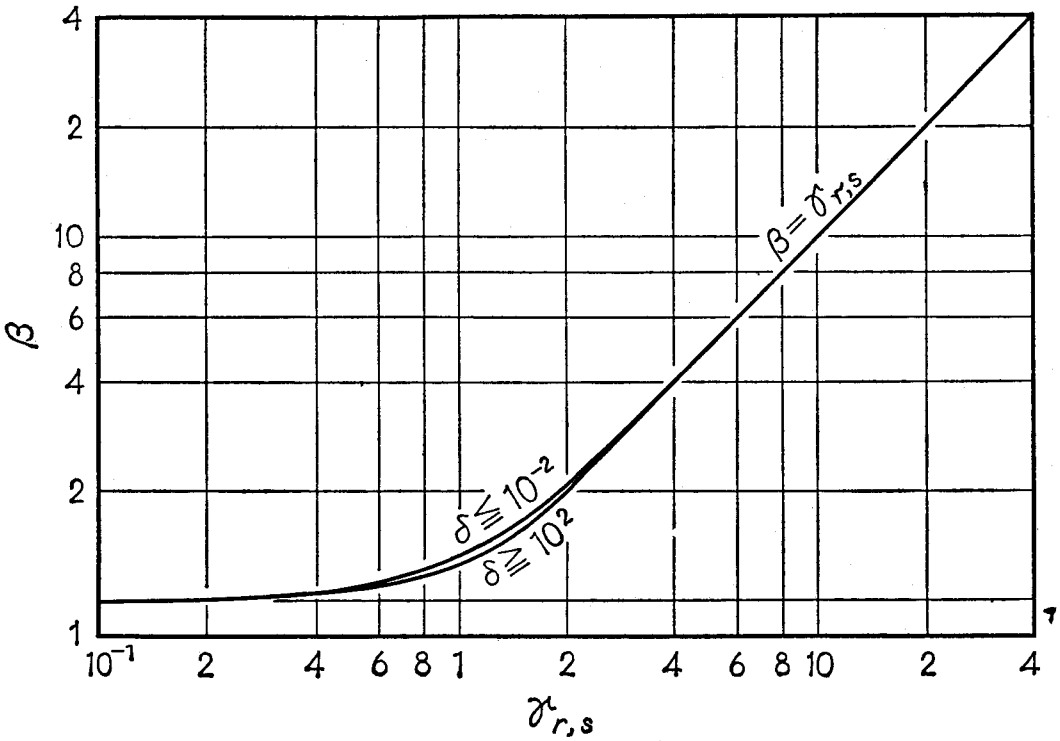


Fig. 1·8 β vs. $\gamma_{r,s}$ diagram ($C_{AL}/C_{Ai}=0$, $C_{Bi}/C_{BL}=1$)

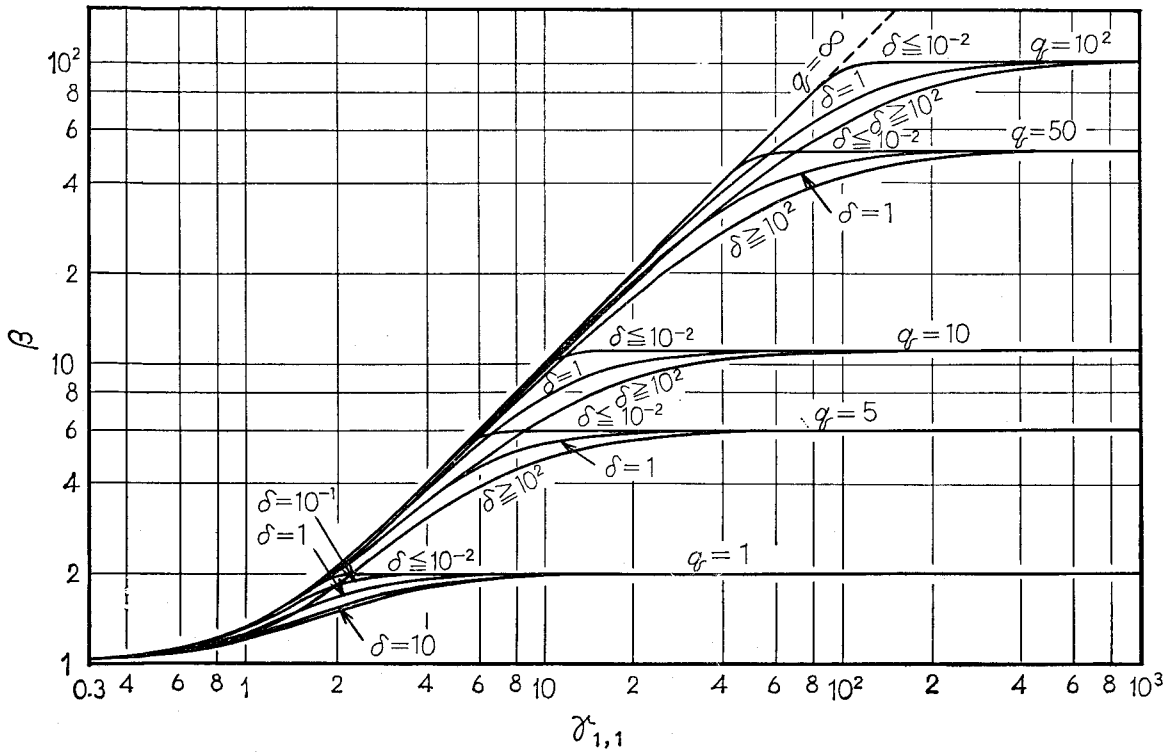


Fig. 1·9 β vs. $\gamma_{1,1}$ diagram ($C_{AL}/C_{Ai}=0$, $C_{Bi}/C_{BL}\neq 1$, $r=s=1$)

一方同じγの値に対しては界面近傍での化学反応速度は0次反応の場合に最も小さくなり，そのため総括反応速度すなわちβが最小になる。したがって任意の反応系に対するβの存在領域はつぎのようになる。

$$\beta_0 \leqq \beta \leqq \sqrt{\gamma^2+1} \qquad (1\cdot49)$$

ここでβ_0は0次反応の場合の値[2,1]である。

βの存在領域を図示するとFig.1・10のようになる。特に擬m次反応の場合にはβの上限$\beta=\sqrt{\gamma^2+1}$はm＝∞の場合に相当し，m＝0～∞の任意の次数に対するβはFig.1・10で示される領域内に位置する。ここではさらに一般的に，任意の単一不可逆反応に対するβ vs. γ関係が互いにほぼ一致して，1次反応の場合の関係$\beta=\gamma/\tanh\gamma$によって近似できることがわかる。

3.4 結　言

本研究では二重境膜説に基づき，γの意義を拡張して任意の単一不可逆反応系に対するβ vs. γの関係式を導びいた。つぎにこの結果を有機物の液相酸化反応における総括反応速度の解析に適用してβ vs. γ線図を作成した。さらにすべての単一不可逆反応に対するβ vs. γ線図が化学反応速度式の差異に拘らず，反応溶質濃度が液相内で一様である場合には，1次反応に対する関係$\beta=\gamma/\tanh\gamma$でよく近似できることを明らかにした。

4. 気泡塔におけるベンズアルデヒドの液相空気酸化[43]

第2節では液相内の反応速度が溶解ガスについて1次である気液系反応を二重境膜説に基づいて理論的に解析し，総括反応速度R_Aに対応する修正反応係数$\beta^*\equiv R_A/ak_LC_{Ai}$が一般に反応速度と拡散速度の比に関する因子$\gamma\equiv x_L\sqrt{k/D_A}$，液量に関する因子$v/x_L$および反応溶質濃度に関する因子$q\equiv D_BC_{BL}/\nu D_AC_{Ai}$の3因子によって影響されることを示した[55]。これら3因子のうち気液系反応を規定する第一義的な因子はγであるが，γを構成する速度定数k，拡散係数D_Aおよび液境膜厚さx_Lまたは液側物質移動係数k_Lなどの基礎定数を直接実験的に求めてγを決定することは困難であることが多い。この困難を避けるために前述の理論的解析の際，γを助変数とするβ^* vs. v/x_L線図またはβ^* vs. q線図を用いてγを決定する方法を提案した。

一方ベンズアルデヒドの液相空気酸化反応に関しては，低酸素濃度の場合には酸素濃度に関して1次である[39,41]。

本研究では液回分式気泡塔においてベンズアルデヒドの液相空気酸化反応を実施した。そして中間体である過安息香酸濃度が無視されるか[40,76]あるいは一定とみなされる[3]

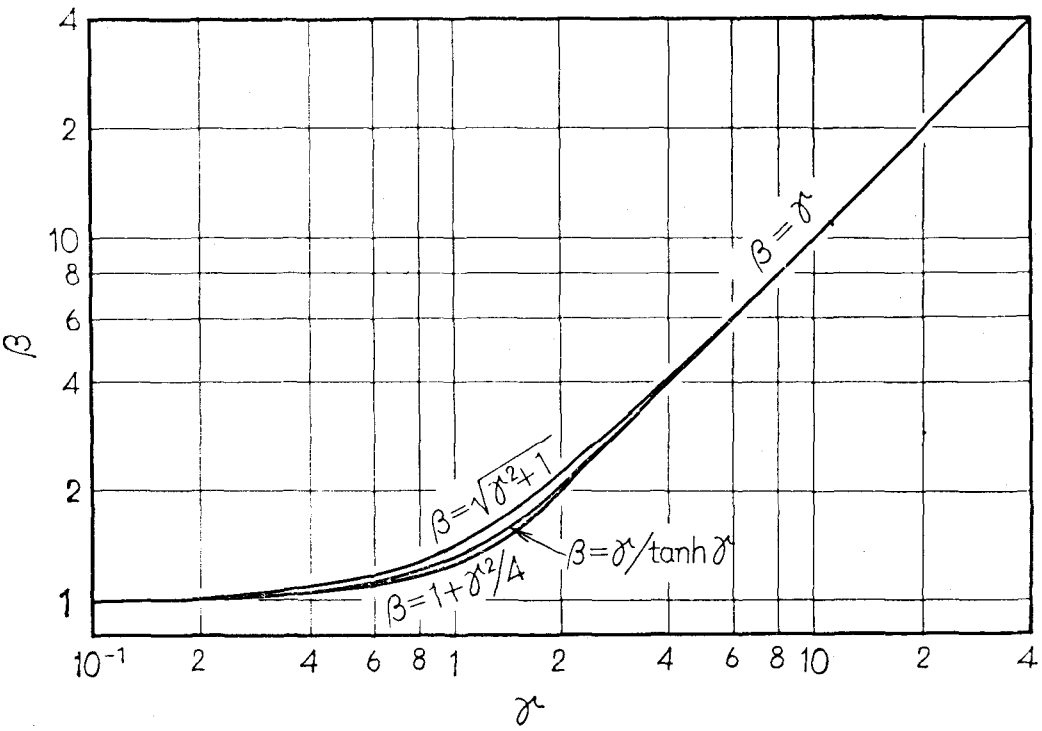


Fig. 1·10 β vs. γ diagram ($C_{AL}/C_{Ai}=0$, $C_{Bi}/C_{BL}=1$)

安息香酸生成段階における総括反応速度 R_A を，種々の温度，ガス流量および酸素分圧の下で測定した。さらにこれら操作変数が総括反応速度に及ぼす影響を考察した。また R_A と β^* および各種操作変数と無次元因子 γ, v/x_L, q との対応関係を用いて，実験的に β^* vs. v/x_L の関係をもとめ γ の値を決定することを試みた。その結果を用いて拡散抵抗の影響の程度が操作条件によってどのように変化するかを定量的に示した。

4.1 実　　験

4．1．1　総括反応速度の測定

実験装置の概略をFig.1·11に示す。反応器は内径3cm，高さ30cmのガラス管製で，ガス分散板として市販のグラスフィルターG 1，G 2およびテフロン製多孔板（孔径0.45 mm，孔数19）の3種類を用いた。空気または窒素で規定の濃度に希釈された酸素はガス溜から出て，濃硫酸，粒状カセイソーダによって乾燥洗浄され，恒温水槽中の銅製蛇管で反応温度となって一定流量で反応器に導入される。反応ガス中の酸素濃度はアルカリ性ピロガロール溶液によって定量分析した。一方ベンズアルデヒド（市販試薬一級）は秤量後，反応温度まで加熱されて反応器に投入される。反応開始後，適時少量の反応液試料をエタノール中へ採取して反応を停止し，生成した安息香酸を0.1Nカセイソーダ水溶液で滴定した。

4．1．2　ガスホールドアップの測定

静止液深 L_0，流動層高Lを測定して次式によって単位液容積あたりのガスホールドアップ H_G を求めた。

$$H_G = (L - L_0)/L_0 \qquad (1\cdot50)$$

ガス空塔速度 u_G が増して H_G が大きくなると，流動層高の上下変動が大きくなるが本実験条件下では，流動層高の平均値からのずれは5～6％であった。

4．1．3　平均気泡径の測定

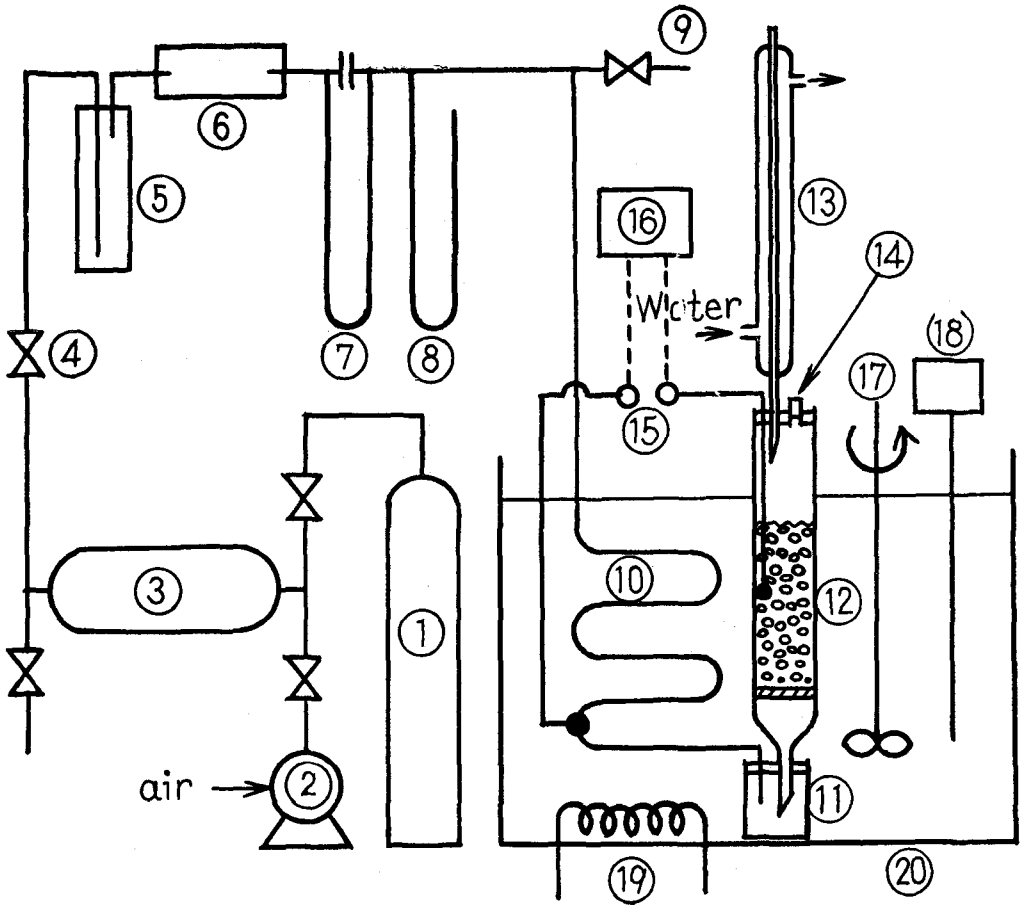
ガス分散板としてテフロン製多孔板を用い，気泡が独立に上昇してしかも写真撮影された気泡の径が容易に測定できるガス流量範囲（H_G= 0.08 ～0.23）で，閃光時間1／3000秒のストロボランプを光源として写真撮影した。フィルムはミニコピーASA 32を使用した。

4.2　実験結果とその考察

4．2．1　ベンズアルデヒド濃度の影響

ベンズアルデヒド濃度の時間的変化の一例をFig.1·12に示す。総括反応速度はベンズアルデヒド濃度に関して0次であるとみなされ，Fig.1·12の直線の傾きからその値がただちに求められる。

本反応操作は気相については連続式，液相については回分式の半回分方式であるから，反応経



① Nitrogen bomb
② Compressor
③ Gas holder
④ Control valve
⑤ Sulfuric acid
⑥ Sodium hydroxide
⑦ Capillary flow meter
⑧ Manometer
⑨ Gas sampling point
⑩ Gas preheater
⑪ Trap
⑫ Reactor
⑬ Condenser
⑭ Liquid sampling point
⑮ Thermo-couple
⑯ Temperature recorder
⑰ Stirrer
⑱ Temperature regulator
⑲ Heater
⑳ Thermostat

Fig. 1·11 Schematic diagram of experimental apparatus

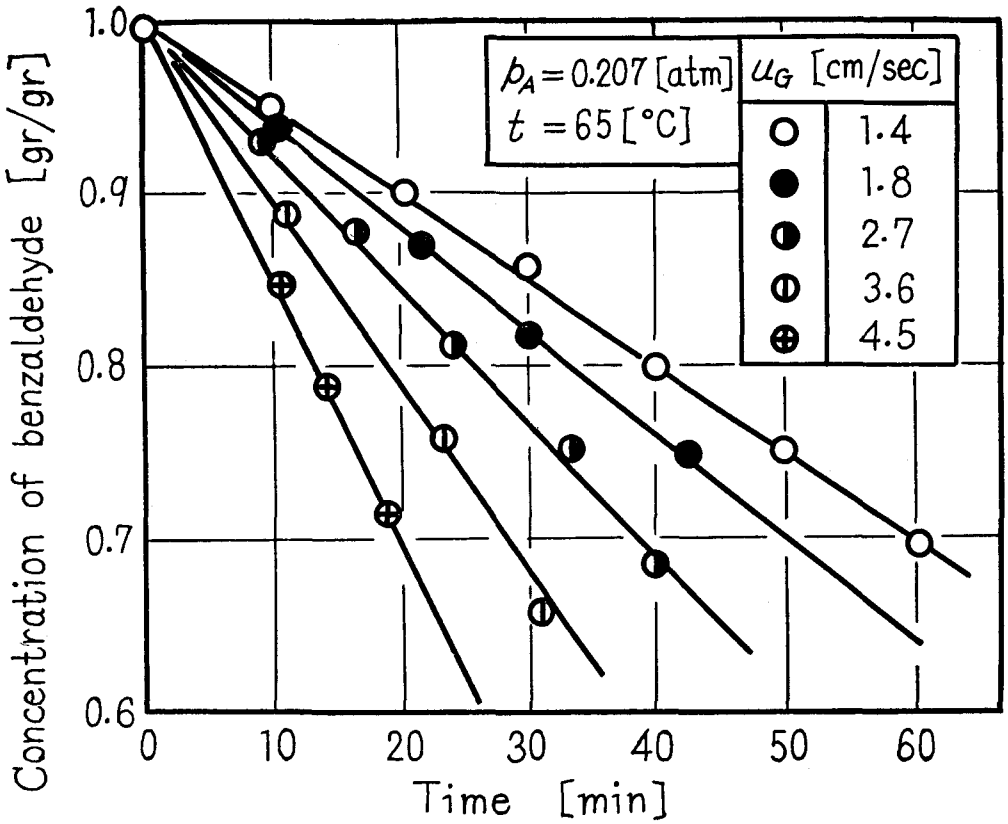


Fig.12 Variation of the concentration of benzaldehyde with time

過時間とともに液相本体のベンズアルデヒド濃度C_{BL}は減少する。しかしベンズアルデヒド濃度C_Bは溶存酸素濃度C_Aに比べてきわめて大きいから，液相内のベンズアルデヒドの濃度分布は一様でその拡散抵抗はない。一方，一般にアルデヒドと酸素の液相中の反応は複雑なラジカル反応で通常アルデヒド濃度に依存するが，本実験条件下のように空気中の酸素分圧以下の低酸素濃度では，液相内における化学反応速度はC_Bに関して0次とみなし得る[39, 41]。したがってFig.1・12に示すように，総括反応速度はベンズアルデヒドに関して0次となるものと考えられる。

4．2．2　酸素分圧の影響

Fig.1・13に総括反応速度に及ぼす酸素濃度の影響を示す。総括反応速度は酸素濃度に関して1次であることがわかる。

一般に気液両相において物質移動抵抗が存在する場合，両抵抗の加成性を仮定すると，気液界面の溶解ガス濃度C_{Ai}は次式で与えられる。

$$C_{Ai} = (p_A/H)/\{1+(\beta^* k_L/Hk_G)\} \qquad (1\cdot51)$$

ここでHはヘンリー定数である。本実験では前述のようにベンズアルデヒド濃度は液相内で一様と考えられるので，β^*に及ぼすqの影響はなくなる。したがってβ^*はγおよびv/x_Lによって規定されるが，温度，ガス流速が一定の場合には両因子ともに一定となるから，上式中$\beta^* k_L/Hk_G$が一定となって界面濃度C_{Ai}はガス本体の分圧p_Aに比例する。一方，本反応系のように液相内において反応溶質濃度が一様で化学反応速度が酸素について1次のとき，総括反応速度R_Aは常にC_{Ai}に比例する[55]。以上のことから総括反応速度R_Aは酸素分圧p_Aに比例するものと考えられる。

4．2．3　ガス空塔速度の影響

ガスホールドアップH_Gおよび総括反応速度R_Aに対する空塔基準ガス流速u_Gの影響をFig.1・14, 1・15に示す。H_Gはu_Gとともに増加し，あるu_G以上になるとu_Gを増してもH_Gは一定である。またこの挙動は温度に影響されないことがわかる。一定温度においてはR_Aもu_Gの増加とともに上とほぼ同様な挙動を示すが，この場合u_GとともにR_Aが一定値に近づくのはH_Gが一定値に近づくためであると同時に，後述するようにu_Gが増加するにつれて反応律速の状態に近づくためであると考えられ，H_GとともにR_Aが増加するものと単純には結論できない。

4．2．4　平均気泡径

撮影された気泡のうち50～100個について短径および長径を測定し，それぞれの算術平均値をもとめて平均短径d_1および平均長径d_2とした。ガス流量，温度（40～60℃）によって次の範囲にあることがわかった。

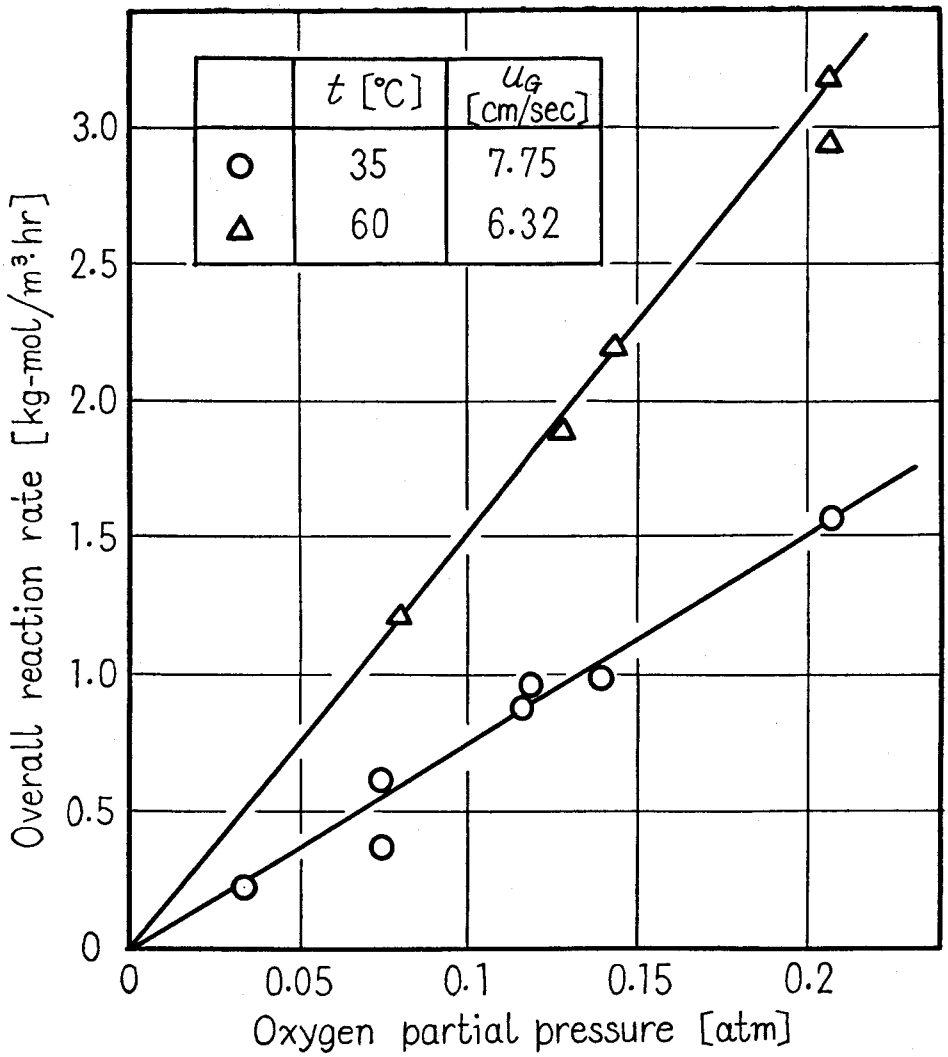


Fig.13 Dependence of overall reaction rate on oxygen partial pressure

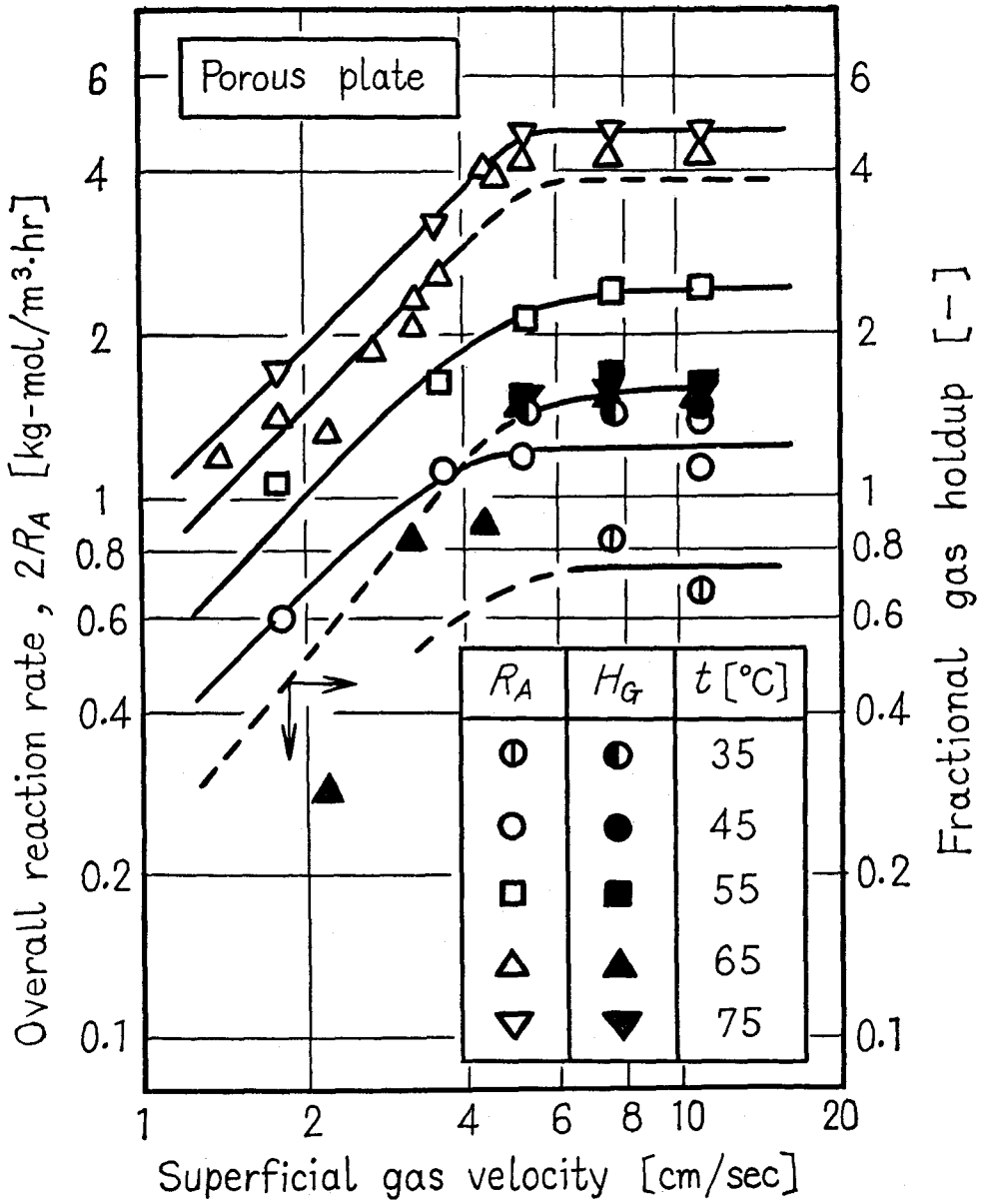


Fig.14 Effect of superficial gas velocity on overall reaction rate and fractional gas holdup with porous plate as gas distributor

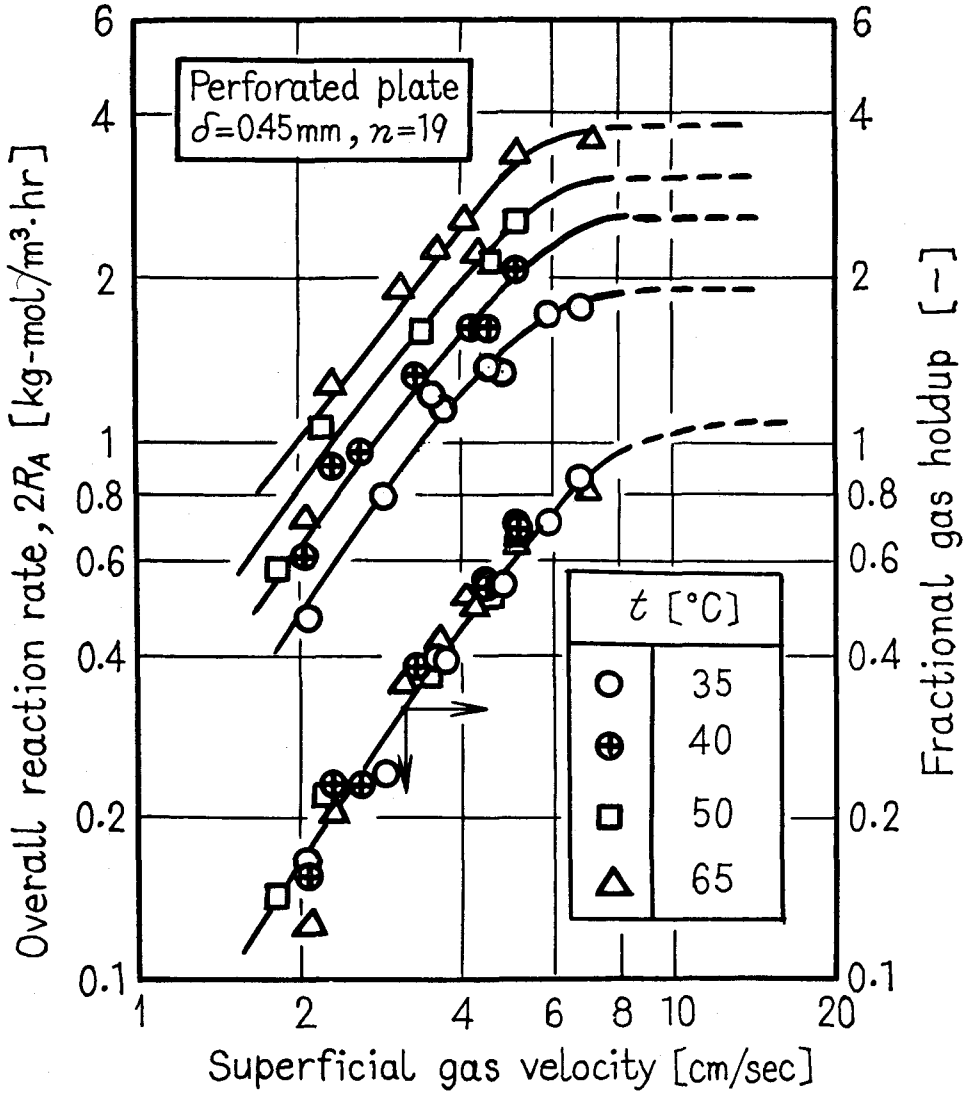


Fig.1·15 Effect of superficial gas velocity on overall reaction rate and fractional gas holdup with perforated plate as gas distributor

$d_1 = 2.73 \sim 3.04$ mm,　$d_2 = 5.13 \sim 5.44$ mm

気泡を偏平な回転楕円体とみなし上のようにして得た平均気泡径d_1およびd_2を用いて単一気泡の表面積Sならびに体積Vを算出した。反応に実質的に有効な流動部においては，気泡径分布は一様とみなされるので流動層全体についての平均の単位ガス容積あたりの気液接触面積a/H_Gは，単一気泡についてのそれS／Vに近似的に等しいと考えられる。すると次の関係が得られる。

$$a/H_G = S/V = 1420 \sim 1560\ (1/m) \qquad (1\cdot52)$$

ここでaは単位液容積あたりの気液接触面積（m^2/m^3）である。次節に述べる実験結果の解析のために本研究ではa/H_Gの値の操作条件による変化を無視してほぼ一定とみなす。すなわち$a/H_G \simeq 1{,}500$とする。

一般に気泡塔においては，aはu_Gとともに直線的に増加しu_Gが大きくなると増加率はしだいに減少する。これはu_Gが大きくなると合体現象など気泡相互の干渉がはげしくなってH_Gがu_Gに比例しなくなるためである[66]。従来の諸研究[28]から，平均気泡径d_Bは一般にu_Gが小さい範囲でu_Gに無関係に一定とみなせる系では，u_Gが増すにつれて幾分大きくなるが，d_Bはほぼ一定とみなすことができる。一方ガスの吹き抜けおよび攪乱流動が顕著でない場合には$a=(6/d_B)H_G$が成り立つから，上のような系ではu_Gに無関係にaはH_Gに比例する。つまりu_Gが大きくなってH_Gの増加率が減少しても，d_Bが著しく変化しなければaはH_Gに比例すると考えてよい。

本研究では写真撮影法によってu_Gの比較的小さい範囲（$H_G = 0.08 \sim 0.23$）で平均気泡径がu_Gならびに温度にも無関係にほぼ一定とみなせることを確かめた。したがってガス流速および温度によらず，すべての実験結果の解析に全く同一のaとH_Gの比例性を適用する。また気泡径の測定には孔径0.45 mmのテフロン製多孔板を用いたが，多孔質板の場合には気泡上昇速度，気泡径は多孔質板の種類にあまり関係なく孔径0.5 mmの多孔板の結果と大体同じであることが知られている[28]。したがってガス分散板としてグラスフィルターを用いた場合の実験結果の解析にも多孔板におけるaとH_Gの比例関係がそのまま適用できる。

4.3　二重境膜説に基づく実験結果の解析

液回分式気泡塔において，反応に実質的に有効な気液混相を，均一の径を有する気泡のまわりに液を等容積ずつ殻状に分配した系から成っていると考える。本実験では定常吸収とみなせるほど十分に気液接触時間が長く，気液両相における反応物質濃度は反応器内で巨視的に一様とみなせるので，系全体は均一に同状態の気泡液殻から構成されていると考えられる。このような気泡液殻の気液界面を通しての物質移動速度すなわち総括反応速度の実験結果の解析に，二重境膜説

に準拠した理論的解析結果[55]を適用してγの値を決定する。

4．3．1　無次元因子γ，υ/x_L，q と各種操作変数との関係

前節[55]の解析によると総括反応速度に対応する修正反応係数β^*は一般に$\gamma \equiv x_L\sqrt{k/D_A}$，$\upsilon/x_L$および$q \equiv D_B C_{BL}/\nu D_A C_{Ai}$の3因子に影響される。すでに述べたように本実験では3因子のうちqの影響は全く無視される。

1）反応速度と拡散速度の比に関する因子γ　速度定数kおよび拡散係数D_Aは温度によって変化するが，その変化の割合が異なる。したがって温度の総括反応速度に及ぼす影響は，γのβ^*に及ぼす影響に対応する。

2）液量に関する因子υ/x_L　気泡塔による物理吸収操作で，u_Gが大きくなるにつれて総括容量係数K_Laが急激に増大するのは，主としてaの増加のためでK_L自身はあまり変化しないことが知られている[66]。また本研究におけるように気泡がかなり大きくて，絶えず変形しながら上昇する場合には，液側物質移動係数k_Lは気泡径に関係なく一定である[7]。これらのことからx_Lはu_Gにほとんど影響されないと考えられる。Fig.1·14および1·15に示すように，H_Gのu_Gに対する依存性が温度に無関係であることから，本実験条件下では流動状態に及ぼす温度の影響は無視されるものと推察される。一方写真撮影法で確認したように平均気泡径はu_Gに関係なくほぼ一定とみなされるから，u_Gが増すにつれて単位液量あたりのガスホールドアップが増大して気泡のまわりの液殻の厚さ（液量）υがしだいに減少する。したがってu_GすなわちH_Gの変化はυ/x_Lの変化に対応する。

4．3．2　β^* vs. υ/x_L線図とR_A/H_G vs. $1/H_G$線図との関係

多量の溶媒が使われる反応吸収と違って気液系反応の場合には，液相が反応物質自体であることが多く，操作温度も比較的高いのが普通である。このような場合には物理吸収速度を実測することは原理的に不可能と考えられる。さらに溶解ガスの反応液中における溶解度C_{Ai}および拡散係数D_Aを推算することも検討を要する問題である。したがって比較的反応性の高い純ベンズアルデヒド中への酸素の物理拡散速度ak_LC_{Ai}を知り，総括反応速度R_Aとの比をとって修正反応係数β^*を直接求めることは，ほとんど不可能と思われる。

ところがβ^*の理論値は定義から実測値R_AおよびH_Gによって次のように表わされる。

$$\beta^* = R_A/ak_LC_{Ai} = (R_A/H_G)\{(a/H_G)k_LC_{Ai}\}$$

あるいは

$$\log\beta^* = \log(R_A/H_G) - \log\{(a/H_G)k_LC_{Ai}\} \qquad (1\cdot53)$$

また単位液容積あたりの気液接触面積a（m^2/m^3）と単位接触面積あたりの液量υ（m^3/m^2）と

はその定義から$a\upsilon=1$の関係にあるから，理論値υ/x_Lと実測値H_Gとは次のような関係にある。

$$\upsilon/x_L=1/ax_L=(1/H_G)/\{(a/H_G)x_L\}$$

あるいは

$$\log(\upsilon/x_L)=\log(1/H_G)-\log\{(a/H_G)x_L\} \qquad (1\cdot54)$$

これらの式から$(a/H_G)k_LC_{Ai}$および$(a/H_G)x_L$が一定のとき，理論値β^*およびυ/x_Lはそれぞれ実測値R_A/H_Gおよび$1/H_G$に対応していることがわかる。したがってFig.6に示すように，γを助変数とするβ^*vs. υ/x_Lの理論線図上で，実験的に得られる曲線R_A/H_G vs. $1/H_G$を平行移動して理論曲線β^*vs. υ/x_Lに一致させることによってγを決定することができるはずである。

4．3，3　反応速度と拡散速度の比に関する因子γの決定

多くの場合，ガス側抵抗は無視されるが，ガス側抵抗が存在しても，これが支配的となるのは通常比較的γの大きい領域であり，この領域ではβ^*に及ぼすυ/x_Lの影響は小さいから[55]，Fig.1·5Dによって溶解ガスAの界面濃度C_{Ai}はυ/x_Lによらずほぼ一定とみなすことができる。さらに本実験では酸素吸収量はあまり大きくない（例えば65℃のとき送入酸素量の9～18％である）ので，反応ガス本体における酸素分圧p_Aの変化も無視してさしつかえない。以上の点から本実験条件下ではυ/x_LすなわちH_Gによる気泡内酸素分圧変化を無視することができて，C_{Ai}は一定とみなせる。また，すでに確認したように，本実験条件下ではa/H_Gは一定とみなされ，さらにx_Lはu_Gに無関係にほぼ一定と考えられるから前節で述べたようにβ^*はR_A/H_Gに，υ/x_Lは$1/H_G$に対応する。したがってβ^*vs. υ/x_Lの関係は実験的にはR_A/H_G vs. $1/H_G$の関係を実測すると得られる。すなわちH_GによるR_Aの変化を実測すればよい。こうして得られた曲線R_A/H_G vs. $1/H_G$を平行移動して，ちょうど一致する曲線β^* vs. υ/x_Lをもとめることによりγが決定される。R_A vs. H_Gの実験データから計算したR_A/H_G vs. $1/H_G$の関係を両対数方眼紙上に点綴するとFig.1·17のようになる。ここで，総括反応速度R_Aは酸素分圧$p_A=0.207$ atmにおける値である。これらの各曲線を平行移動して，よく一致する曲線β^* vs. υ/x_Lを求めるとFig.1·18のように35～65℃におけるγのおおよその値は0.5～0.7と決定された。温度が高くなるにつれてγが大きくなるのは反応(k)の活性化エネルギが拡散(D_A)のそれよりも大きいからである。

ところでR_A/H_G vs. $1/H_G$曲線が決定される実験精度を考慮すると，各γの値に対する曲線β^* vs. υ/x_Lは互いにほぼ合同とみなし得る。そのためR_A/H_G vs. $1/H_G$曲線を平行移動してβ^* vs. υ/x_Lの曲線に一致させてγを決定しようとする場合，移動距離にある程度

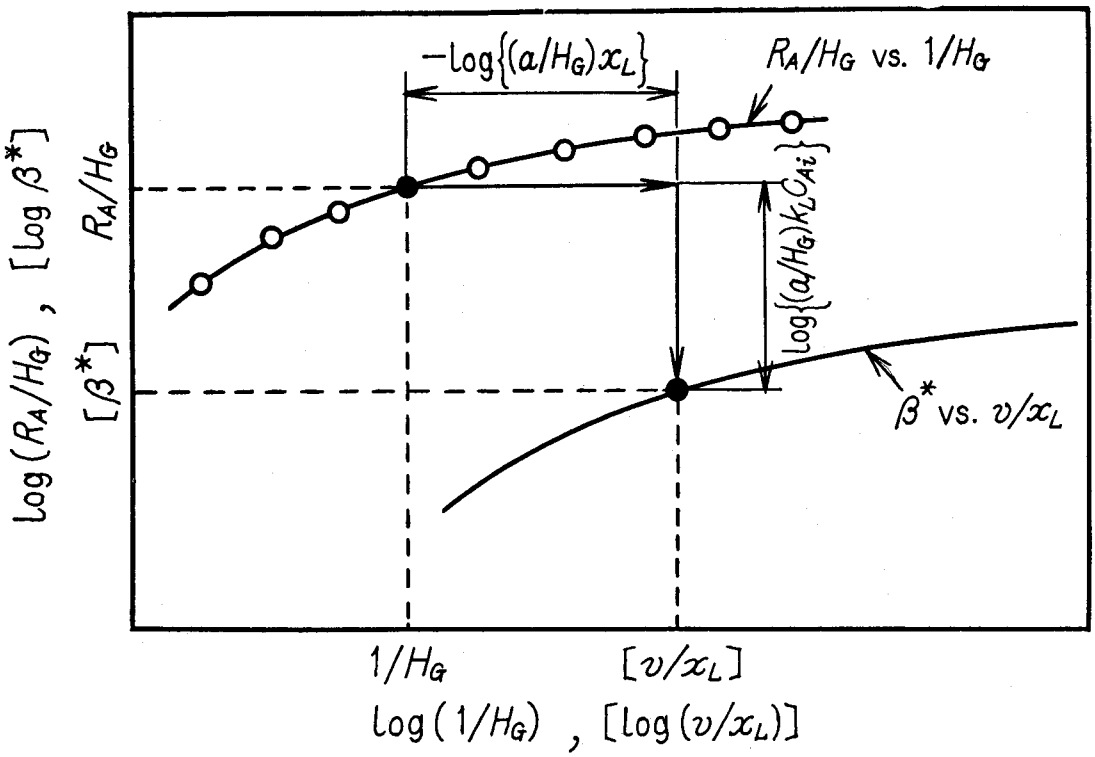


Fig.6 Relation between β^* vs. v/x_L diagram and R_A/H_G vs. $1/H_G$ diagram

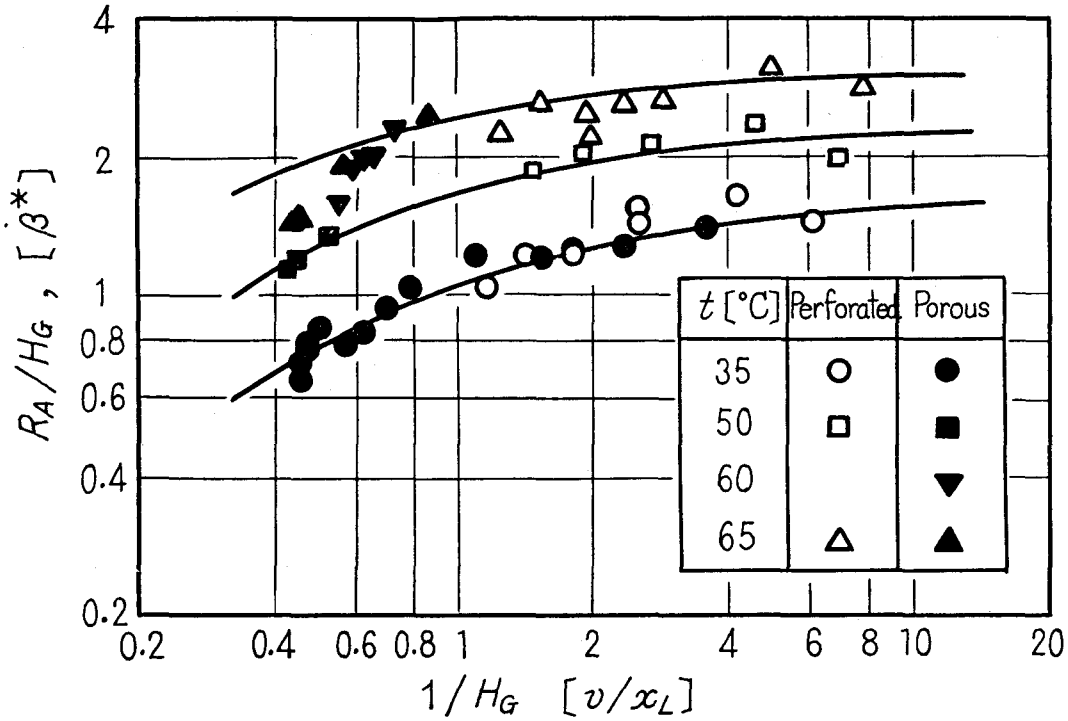


Fig.17 Variation of modified reaction factor with liquid volume per unit interfacial area

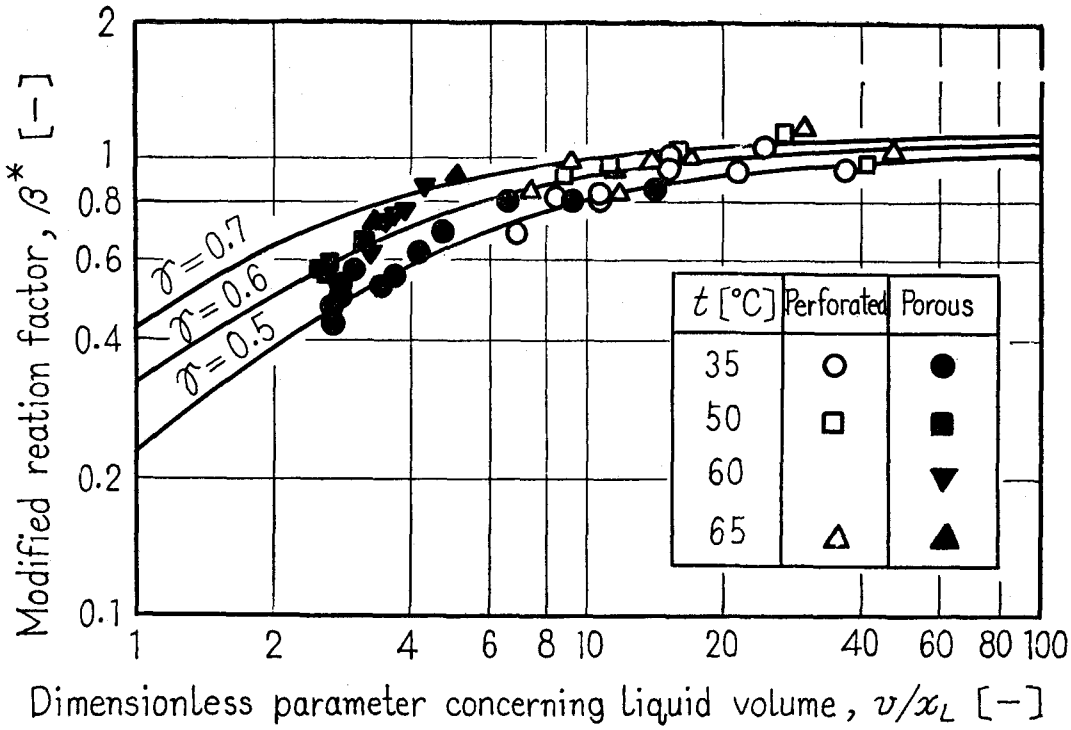


Fig.18 Determination of the values of γ from β^* vs. v/x_L diagram

の任意性が生じて正確なγの値を求めることが困難である。しかし拡散抵抗の影響の程度を定量的に評価するのには十分役立つ精度でγの値を知ることができる点で，ここで提出したγの値の決定方法は実用上有効な簡便法と思われる。

4．3．4　拡散抵抗の総括反応速度に及ぼす影響

反応律速の場合が実現されるのは，γの小さい領域（$\gamma \leqq 0.1$）である[55]。本反応系はγに関してはその中間領域（$0.1<\gamma<5$）に属し，拡散抵抗を無視することはできない。そこで固体触媒の有効係数と同様な考え方に基づいて総括反応速度に及ぼす拡散抵抗の影響を示す尺度として，気液系反応の有効係数E_fを総括反応速度R_Aと化学反応速度$r_A=kC_{Ai}$との比で定義する[22]。このように定義した有効係数は，化学反応速度が液相内の拡散抵抗の存在のために減少する比率を表わす。定義によって有効係数E_fと修正反応係数β^*とは次の関係にある。

$$E_f=\beta^*/\{\gamma^2(v/x_L)\} \qquad (1\cdot55)$$

Fig.1·18にβ^*で示された結果をEq.1·55に基づいてE_fで表わすと，$(a/H_G)x_L$が一定のときEq.1·54によってv/x_LはH_Gと対応するから，Fig.1·19のようにH_GによるE_fの変化として示すことができる。この図からE_fすなわち拡散抵抗の総括反応速度に及ぼす影響の程度は，液量v/x_LすなわちガスホールドアップH_Gによって著しく変化することがわかる。すなわちH_Gが増して気泡のまわりの液殻の厚さvが減少するにつれて，総括反応速度R_Aは反応律速の状態（$E_f=1$）に近づく。また温度が低くなるにつれてE_fが増加しているのは，温度の低下とともに拡散速度に比べて反応速度が小さくなって反応律速の状態に近づくからである。

4.4　結　　言

気泡塔においてベンズアルデヒドの液相空気酸化反応を行ない，無次元化された総括反応速度すなわち修正反応係数β^*が液量v/x_Lによって変化することを確認した。一方写真撮影法によって平均気泡径を測定し，気液接触面積がガスホールドアップに比例することを見い出した。この比例性を基礎にして実験的に得られたR_A/H_G vs. $1/H_G$関係を，これに対応する曲線β^* vs. v/x_Lと比較することによって，反応速度と拡散速度の比に関する因子γの値を決定した。それに基づいて種々の操作条件下の拡散抵抗の影響を定量的に示した。

ここで提出したγの決定方法は，R_A/H_G vs. $1/H_G$曲線が決定される実験精度から考えて平行移動距離にある程度任意性があるため，γの値に幾分誤差を含むことはまぬがれない。しかし物理吸収速度あるいはk，D_Aなどの基礎的定数が実測あるいは推定できなくても，拡散抵抗の影響の程度を知るのには十分な精度でγの値が決定される点で，この方法は実用上有用な簡便法であると考えられる。

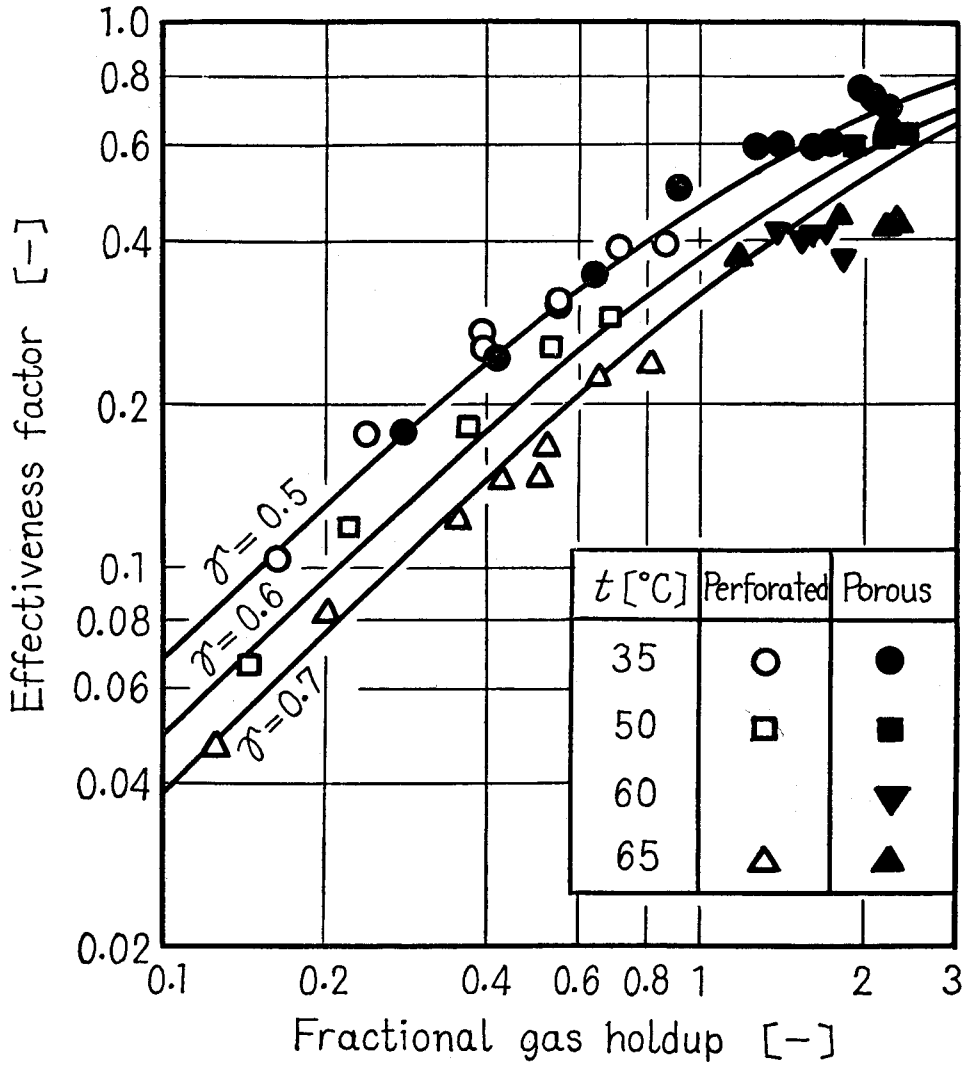


Fig.19 Variation of effectiveness factor with gas holdup and temperature

また，本研究では液相内における反応が溶解ガス成分Aについて1次，反応溶質成分Bについて0次の場合を扱ったが，一般に成分A，Bそれぞれについてm次，n次の反応に対しても，その反応に対するβ^*vs. v/x_L線図またはβ^* vs. q 線図が作成されていれば，ここで提出したγの決定方法をそのまま適用することができる。

5. 結　　論

気液総括反応速度に及ぼす物質移動の影響について解析し，次の結論を得た。

(1) 液相内で起こる反応が溶解ガスに関して1次である気液系反応を二重境膜説に基づいて理論的に解析し，従来得られていた種々の速度式を包含する一般的な速度式を導出し，各種速度式の成立する条件を明らかにした。

(2) 1次反応に対するγの意義を拡張して，任意の単一不可逆反応系に対する総括反応速度を解析し，すべての単一不可逆反応に対するβ対γ線図が，化学反応速度式の差異に拘らず，1次反応に対する関係でよく近似できることを明らかにした。

(3) 気泡塔を用いてベンズアルデヒドの液相空気酸化反応を行い，反応係数βが液量v/x_Lによって変化することを確認し，γをパラメーターとするβ対v/x_L 線図を用いてγを決定した。この結果を用いて種々の操作条件下の物質移動の影響を定量的に示し，理論的解析結果の妥当性を確めた。

第2章　気液系化学反応速度

1. 緒　　言

液相内で起こっている化学反応の速度を知ることは，気液反応装置の合理的な設計のためばかりでなく，反応機構解明の観点からも重要な問題であり，物質移動の影響を分離した形で正確に反応速度を決定する必要がある。ここでは，気液系不均一相反応の一例としてベンズアルデヒドの液相空気酸化反応をとりあげ，気液系化学反応速度の解析法について検討した。

まず，本反応系の速度論的研究を行うための第1歩として第2節においては，ベンゼン中における溶解酸素およびベンズアルデヒドの定量法を検討した。分析法としては，酸素濃度の微小なこと，ベンズアルデヒドの化学分析の困難さなどの点からポーラログラフ分析法を採用した。

つぎに第3節においては，反応物質の物質移動過程の影響を完全に除去するために，新たに考案した微小回分反応器を用いて，ベンゼン溶媒中でベンズアルデヒドとの反応による溶解酸素濃度の経時変化をポーラログラフにより追跡し，本反応系に対する化学反応速度式を決定した。そして，従来物質移動の影響を考慮しないで得られている結果と比較検討した。

上の方法は，液相内で起こっている反応を直接追跡する，いわゆる均相法であるが，一方，拡散と反応の両過程が直列に起こると考えられる場合には，拡散抵抗を知れば，反応抵抗，すなわち反応速度が，総括反応速度から分離決定できることになる。そこで第4節では，この直列過程モデルの妥当性に関して，拡散抵抗と反応抵抗を広範囲に変化させるために，気泡槽と平面接触攪拌槽を用いて実験的検討を行った。ついで拡散抵抗が無視できる操作条件下で反応速度を決定し，前節の均相法で得た結果と比較検討した。さらに，この種の酸化反応機構の複雑さに起因する，本反応系の反応経過に伴う複雑な挙動についても，工学的な観点から簡単な反応モデルに基づいて解析した。

2. ポーラログラフ分析法によるベンゼン中のベンズアルデヒドおよび酸素の定量[45]

ベンゼンを溶媒としたベンズアルデヒドの液相酸化反応について，液相内の溶存酸素の反応消失速度を決定するため，ベンゼン中における溶解酸素およびベンズアルデヒドの定量法の確立を試みた。分析法としては酸素濃度の微小なこと（10^{-3}（mol/l）程度）およびカルボニル化合物と重亜硫酸塩またはヒドロキシルアミンとの反応の複雑さによる化学分析による困難さなどの点からポーラログラフ分析法を採用した。

従来，反応速度のポーラログラフ的研究においては大抵の場合電解セル中に反応液を仕込んで一定の加電圧下で，反応物濃度に相当する電流値の経時変化を連続的に記録する方法が採られている。この方法によれば，その簡便さに加えて希薄溶液(10^{-3}～10^{-5}(mol/l)であるため副反応の影響が少なく，反応物試料が少量ですむなどの利点がある[42,81]。しかし，その反面ポーラログラフ分析時に必要な支持電解質などの添加物の影響あるいは一般の濃厚溶液などに対しては適用できないという欠点がある。したがって一般の液相反応の速度論的研究の場合には，反応器から適時試料を採取して反応停止など適当な前処理を施した後ポーラログラフ分析するという方法が採られる。

ここでは後者の方法にしたがって，ベンゼン溶媒中でベンズアルデヒドの溶解酸素による酸化反応速度を測定する目的で，ベンズアルデヒドの標準試料の調製は空気中で行ない，酸素については空気中の酸素の混入を避ける必要があるため，試料調製から電解セルへの試料送入に至る一連の気密装置を製作使用して，これら反応物質の定量法を確立した。

2.1 実　　験

2．1．1 試　　薬

(1) ベンゼン　　市販試薬一級品を常法によって精製脱水した。

(2) ベンズアルデヒド　　市販試薬一級品を窒素気流中15～20mmHg　で減圧蒸留した。

(3) 酸　　素　　酸素としては空気を硫酸，水酸化ナトリウムで洗浄乾燥して用いた。

(4) 窒　　素　　純度99.995%以上の市販品をピロガロール，硫酸，水酸化ナトリウムで洗浄乾燥して用いた。

(5) エタノール　　アルデヒドさらに微量の過酸化物を除去するために丸山ら[52]の精製法を用いた。

(6) 塩化リチウム，水酸化リチウム，安息香酸などは市販試薬一級品をそのまま使用した。また水としては脱イオン水を用いた。

2．1．2 装　　置

図2・1に酸素定量用実験装置のフローシートを示す。

(1) ポーラログラフ　　ポーラログラフとしては島津製作所製ポーラログラフRP-2型に液抵抗補正のための同社製観察電極電位自動補正装置AIC型を付属させて使用した。

(2) 指示電極　　滴下水銀電極を使用し，定量分析という点から対極として取り扱いの簡単な水銀池を用いた。分析温度は25.0±0.2℃の精度で一定に保った。25℃，0.1NKCl

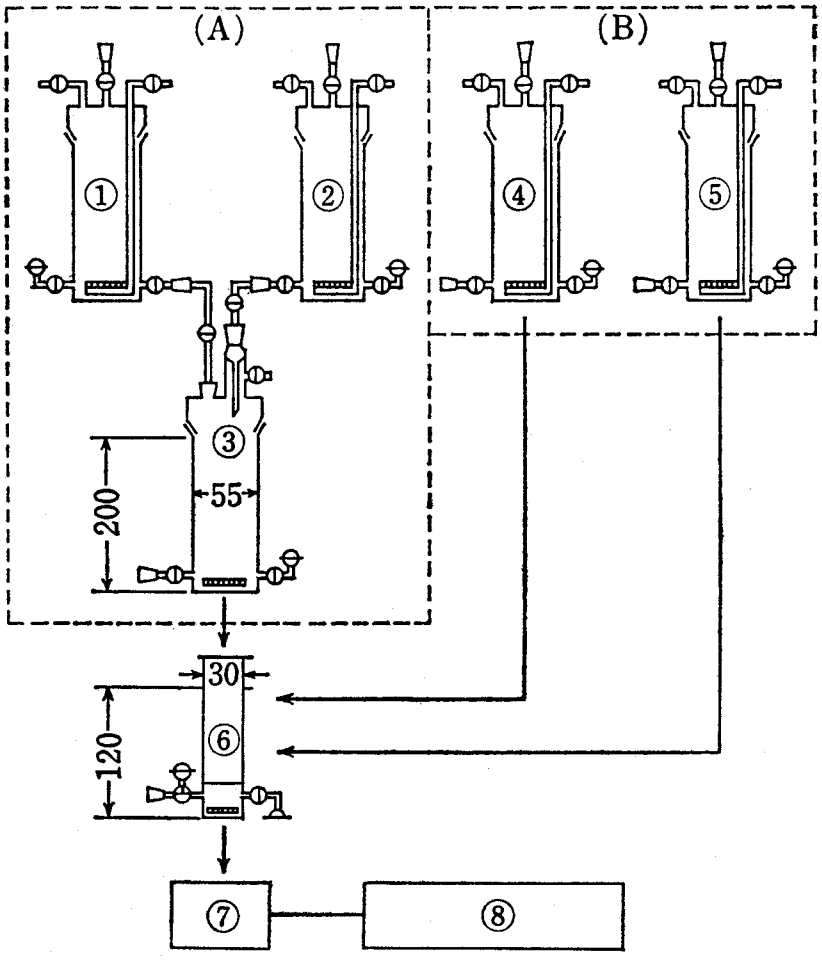


図2·1　酸素定量実験装置フローシート

①：脱酸素水調製貯槽，②：脱酸素エタノール調製貯槽，③：電解基礎液調製貯槽，④：酸素（空気）飽和ベンゼン調製貯槽，⑤：脱酸素ベンゼン調製貯槽，⑥：分析試料液調製管，⑦：電解セル（詳細は図２），⑧：ポーラログラフ

（A）：電解基礎液調製部，（B）：標準試料液調製部

水溶液中無加電下で，使用した滴下極の毛細管恒数P／m（P：水銀柱高さ（cm），m：水銀流出速度（mg／sec））はP＝35～70cmの範囲で40.6±0.7であった。

(3) 酸素定量用電解基礎液の調製　分析される反応試料液が有機物の3成分系（ベンゼン＋ベンズアルデヒド＋安息香酸＋（酸素））であることから，反応停止と同時にポーラログラフ分析ができるようにするために添加する電解基礎液としては（エタノール＋水）混合溶媒を使用し，支持電解質として（塩化リチウム＋水酸化リチウム）を使用した。酸素定量用の電解基礎液はあらかじめ完全に脱酸素されていなければならないため，図2·1-Aに示すような気密装置を用いて調製した。水およびエタノールの脱酸素は真空脱気後窒素ガスを通気して行ない，支持電解質は前もって貯槽①の水の中に溶解させておいた。

(4) 酸素定量標準試料の調製　図2·1－Bに示すように貯槽④，⑤にベンゼンを満たし，一方には空気を，他方には窒素を通気してそれぞれ空気（酸素）飽和ベンゼンおよび脱酸素ベンゼンを調製した。次に貯槽③から電解基礎液を真空排気した分析試料調製管（図2·1-⑥）中へ送入し，上で調製した2種のベンゼンを適当量ずつ採取し，マグネットかきまぜ子でよく混合してポーラログラフ分析に供する試料とした。

(5) 電解セル　図2·2に示すようなH型セルを製作した。ここでは波高測定による定量分析を主眼とし，対極として水銀池を用いるためA部に水銀シールを施して使用した。滴下水銀電極を挿入した状態でB部に水銀溜を，C部に水素ガスラインを連結し，水銀および水素の置換を交互に行なって空気を排除した後，C部のボールジョイント頂点まで水銀を満たした。次に分析供試液を満たした試料調製管（図2·1-⑥）をセルC部に接続し，水銀と試料液の置換によって分析供試液を送入した。

D部はグラスフィルターEを通して脱酸素用水素を通気する側管でベンズアルデヒドの分析時に使用する。

2.2 結果および考察

2．2．1 酸素の定量法

図2·1-Aの装置で調製された（0.05N LiCl＋0.05NLiOH）を含み，エタノールと水との容積混合比が4：1の電解基礎液32mℓを試料調製管（図2·1-⑥）に満たし，これに酸素（空気）飽和ベンゼンと脱酸素ベンゼンとを全量が8mℓになるようにそれぞれ所定量ずつ（0＋8，2＋6，4＋4，6＋2，8＋0）加えて，5種の標準試料を調製した。次に試料調製管の三方コック部から，試料液中で0.01％になるように調製したゼラチン水溶液0.2mℓを内径8mmの注射管で注入し，この分析試料を前述の方法によって電解セル中へ送入してポーラログラムを記録した。また

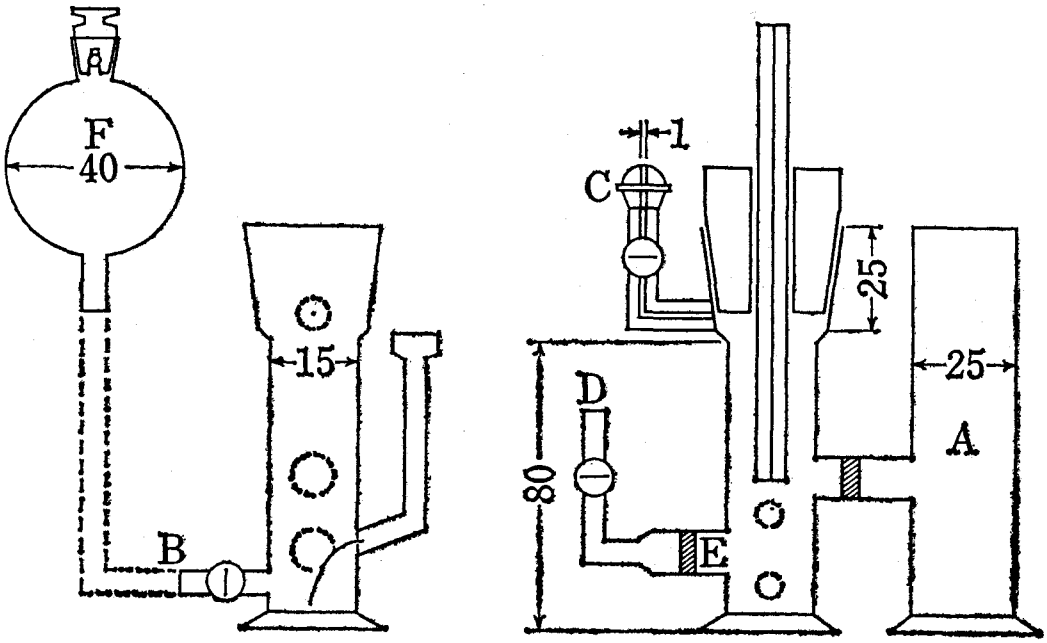


図 2·2 電　解　セ　ル

反応実験の際，試料中に共存するベンズアルデヒドおよび安息香酸の影響を検討するために，ベンズアルデヒドはゼラチン添加と同じ要領で試料中に注入し，安息香酸は電解基礎液を満たす前にあらかじめ試料調製管中に添加しておいた。

2．2．2　ベンズアルデヒドの定量法

0.01 %ゼラチンおよび（0.1N LiCl+0.1N LiOH）を含んだ容積比1：1の（エタノール＋水）混合溶媒 50mℓ にベンズアルデヒド所定濃度のベンゼン溶液 1mℓ を加えてよく混合して均一にした後電解セルに入れ，水素ガスを15～20分間通じて十分脱酸素して分析を行なった。

反応液中のベンズアルデヒド濃度が 0.02（mol/ℓ）以下の低濃度である場合には酸素定量用に調製された分析試料中のベンズアルデヒドも同時に定量できるから，この場合のベンズアルデヒド検量線をも作成した。すなわち，酸素定量用電解基礎液とベンズアルデヒド所定濃度のベンゼン溶液を容積比4：1でよく混合し，0.01%ゼラチンを含ませて上と同条件で分析した。なお分析試料液中に反応生成物である安息香酸を適当量添加し，ベンズアルデヒド波高におよぼす影響を検討した。

2．2．3　ポーラログラム

(1)　波高の測定　　ポーラログラムの波高の測定には交点法を採用した。

酸素の2段還元波とベンズアルデヒドの1段波とは明瞭に分離され同時定量が可能であるが，波高測定の際の作図の困難さのため，ベンズアルデヒド定量の場合には完全に脱酸素してポーラログラムを得た。

酸素の波高測定の場合には，2段波のうち第2波はベンズアルデヒドの還元波の接近によって幾分波高測定の作図が困難になるため，第1波の波高を用いて検量線を作成した。

(2)．安息香酸の影響　　ベンゼン試料中 0.02～0.1 mol/ℓ の安息香酸が共存する試料のポーラログラムには安息香酸に対応する新しい還元波は認められなかった。これは支持電解質（LiCl+LiOH）によって溶液がアルカリ性（みかけのpH=12.8）に緩衝されているため，安息香酸による接触水素波が現われないものと考えられる。

(3)　半波電位および拡散電流定数　　水銀池基準の半波電位は各分析試料液中の酸素およびベンズアルデヒドそれぞれについて次のような結果を得た。（表2・1）

酸素の半波電位のベンズアルデヒド，安息香酸および酸素の濃度に対する規則的な依存性は認められず，各試料中の酸素は概ね下に示した範囲の任意の半波電位を示すことがわかった。ベンズアルデヒドの場合も安息香酸およびベンズアルデヒドの濃度の影響に関して規則性は見出せなかったが，酸素の有無によって半波電位に明らかな差異が認められた。またこの場合にはわずか

表 2·1　半　波　電　位

被　検　物　質	半波電位（対水銀池，-V）
酸　素（第1波）	0.4　±0.02
〃　（第2波）	1.03±0.04
ベンズアルデヒド（脱酸素下）	1.30±0.02 a)
〃　（酸素存在下）	1.42±0.04 a)
〃　（脱酸素下）	1.40±0.03 b)

a）ベンズアルデヒド定量用電解基礎液を用いた場合
b）酸素定量用電解基礎液を用いた場合

表 2·2　拡散電流定数 I_d（概算値）

被検物質	$I_d = 605\ n\sqrt{D}$
ベンズアルデヒド	1.34 a)
〃	1.94 b)
酸　　素	6.83

a）ベンズアルデヒド定量用電解基礎液を用いた場合
b）酸素定量用電解基礎液を用いた場合

二，三例であったが，半波電位が -0.50～-0.55V までずれることがあった。

分析試料液中の被検物質濃度 C を推算して $i_d/(C \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6}) = I_d$ によって計算した拡散電流定数 I_d の値を表 2・2 に示す。

2．2．4　検　量　線

ここでは反応試料液中の濃度と限界電流値について検量線を作成した。これによって電解基礎液の希釈による容積変化や物性の変化等の補正を行なわなくてもよいことになった。

(1)．酸素の検量線　　ここで得られる酸素の限界電流値には試料ベンゼン中の溶存酸素以外に，分析標準試料調製時および電解セルへの試料送入時など器具間のボールジョイント接合の際に混入する酸素によるものが含まれている。したがって各試料の電流値を酸素濃度に対してプロットすれば，縦軸に切片を有する直線関係が得られる。この関係を原点を通るように平行移動して図2·3に示す検量線を得た。空気を飽和させて調製した標準試料中の酸素濃度は Ostwald 溶解度係数[51]を本実験下の値に補正しモル濃度に換算した。なお第2波の波高測定結果には再現性の点で問題があるが，ベンズアルデヒド，安息香酸および酸素濃度に無関係に第2波と第1波の波高比は大体 1.02± 0.04 の範囲にあった。実験操作上避けることのできない酸素混入量（0.6～1.0×10^{-4} mol/l）の不確定性のために，一般的な分析法としては精度は必ずし

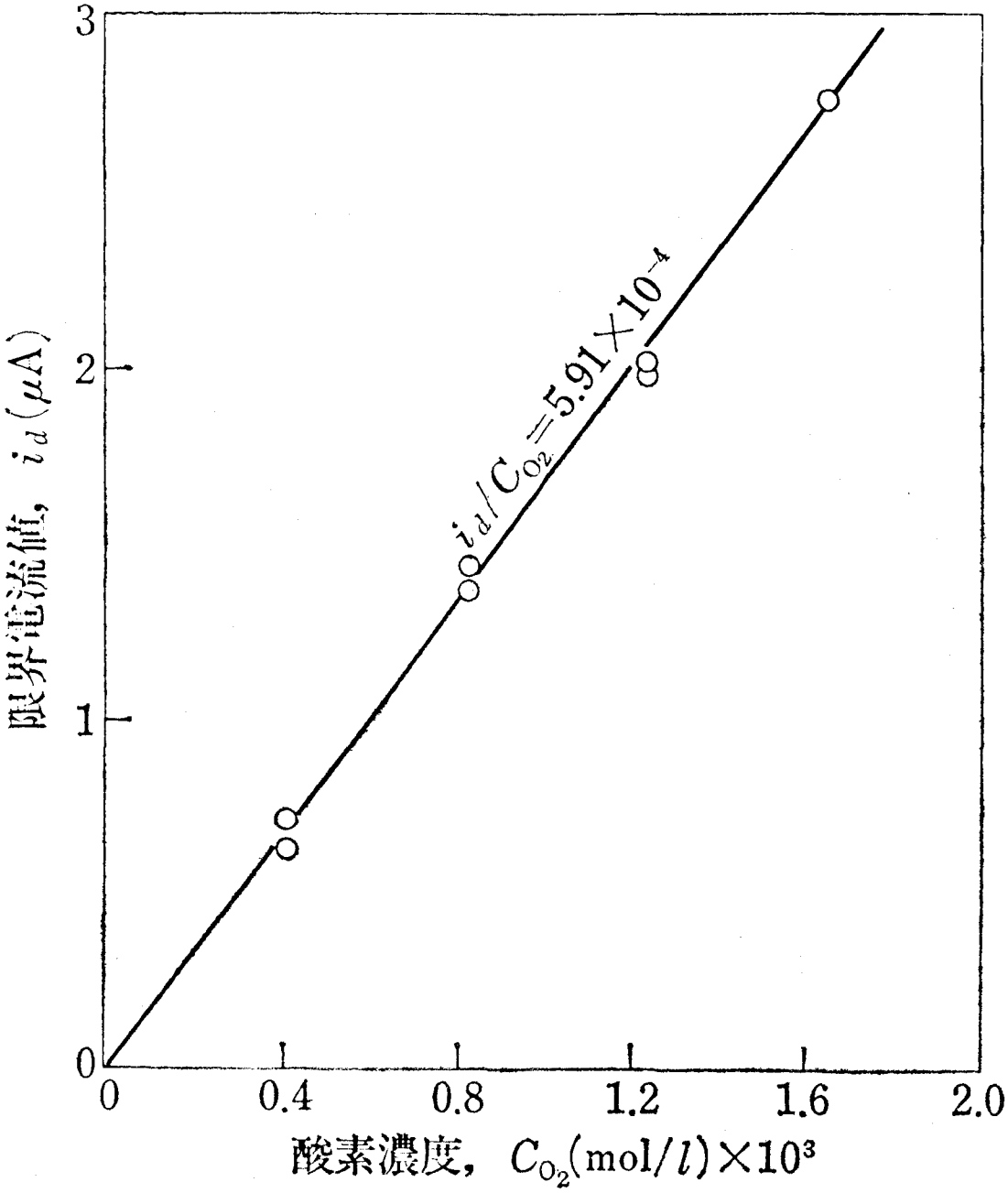


図3 酸素の検量線

○ : Run 1, ● : Run 2

25.0±0.2℃, 水銀柱 42.0±0.1 cm

も十分とはいえないが，安息香酸およびベンズアルデヒドの共存の影響はなく，再現性よく直線関係が成り立ち，本定量法によってベンゼン中におけるベンズアルデヒドとの反応による酸素濃度の減少速度を追跡することができる。

(2) ベンズアルデヒドの検量線

(a) ベンズアルデヒド定量用電解基礎液を用いた場合　ベンズアルデヒド濃度 0.025～0.1 mol/l および 0.1～0.75 mol/l の範囲でそれぞれ図2·4および図2·5のように検量線は原点を通る直線となり両者の傾きはまったく一致している。分析精度は±3％以内でポーラログラフ分析法として十分な精度を有し安息香酸の影響のないことがわかる。0.75～2 mol/l の範囲内では濃度の増加につれて上の直線関係から下方へ偏倚する度合いが増して曲線状になり，2 mol/l 以上では完全なポーラログラフ波を得ることができなかった。これは主としてベンズアルデヒド濃度に比べて支持電解質濃度が不十分になることに基づくものと考えられる。

(b) 酸素定量用電解基礎液を用いた場合　(a)の場合に比べてベンズアルデヒドの定量範囲はより低濃度に限られ，図2·6に示すように 0.01～0.075 mol/l の範囲において±3％の精度で直線関係を得た。

本研究で製作使用した一連の実験装置は空気（酸素）との接触を絶ち，あるいは気密を保持した状態で分析する必要のある反応系例えば亜硫酸ガス，酸化窒素，塩素ガスなどを取り扱う系など広く一般的に有効に利用できるものと考えられ。

2.3 結　　言

ベンゼン溶媒中でのベンズアルデヒドと溶解酸素との酸化反応速度を測定する目的で，ポーラログラフ分析法によるこれら反応物質の定量法を確立した。指示電極，参照電極としてそれぞれ滴下水銀電極，水銀池を用い，分析時に反応試料液に添加する電解基礎液の溶媒として（エタノール＋水）混合溶媒，支持電解質として（塩化リチウム＋水酸化リチウム）を使用した。ベンズアルデヒドの標準試料は空気中で調製できるが，酸素の場合には空気中の酸素の混入をさける必要があるため，試料調製から電解セルへの試料送入に至る一連の気密装置を製作使用した。

検量線は分析試料液（反応液＋電解基礎液）中の被検物質濃度に対して得られる限界電流値 i_d (μA)を，直接反応液中の濃度 C(mol/l)に相関させて作成した。すなわちベンズアルデヒドの場合，組成の異なる2種の電解基礎液に対し，それぞれ濃度範囲 C_{RCHO} ＝0.025～0.75 および 0.01～0.075 において i_d と C_{RCHO} の間に直線関係を得た。一方，酸素の場合には，その実験操作上精度は幾分劣るが C_{O_2} ＝0.4～1.7×10^{-3} の範囲で直線関係を得た。

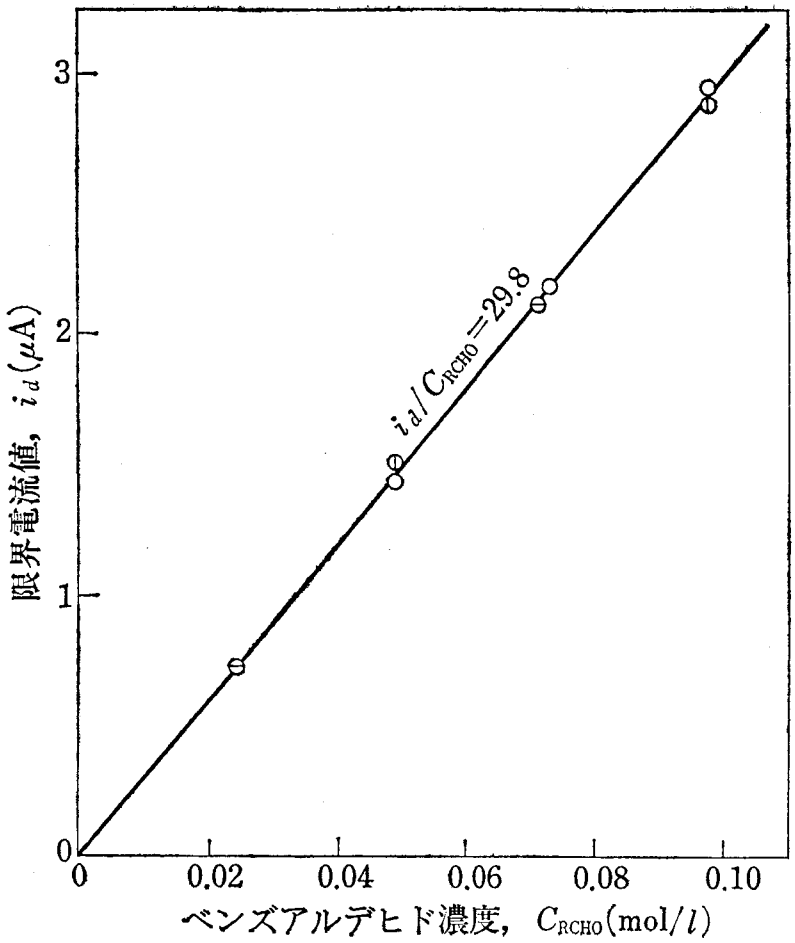


図2-4　ベンズアルデヒドの検量線 (0.01～0.1 mol/l)

○ : Run 7, ⦶ : Run 8, ⊖ : Run 9, ◑ : Run 10 (安息香酸 0.135 mol/l を含む)

25.0±0.2℃, 水銀柱 38.0±0.1 cm

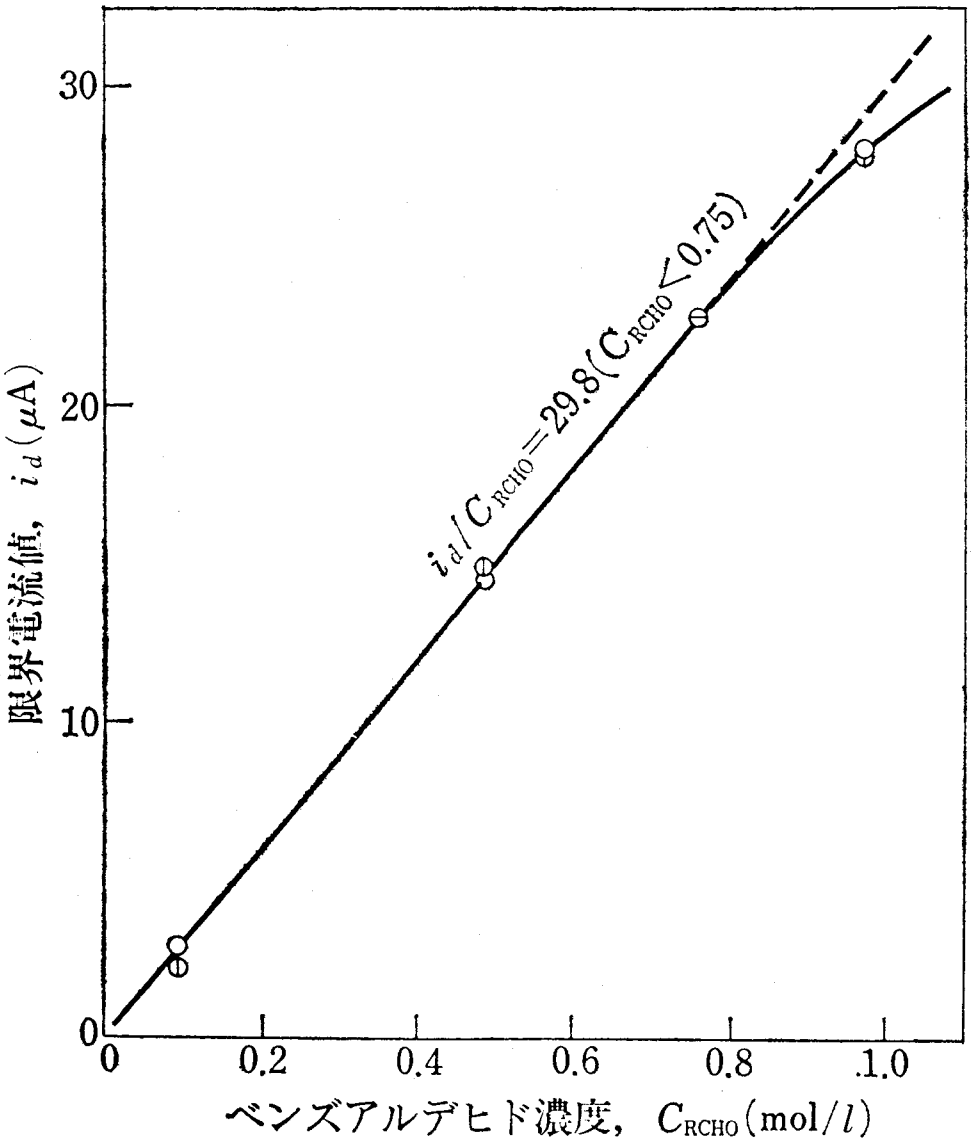


図2.5　ベンズアルデヒドの検量線 (0.1～1.0 mol/l)

○ : Run 11, ⦶ : Run 12, ⊖ : Run 13

25.0±0.2℃,　水銀柱 38.0±0.1 cm

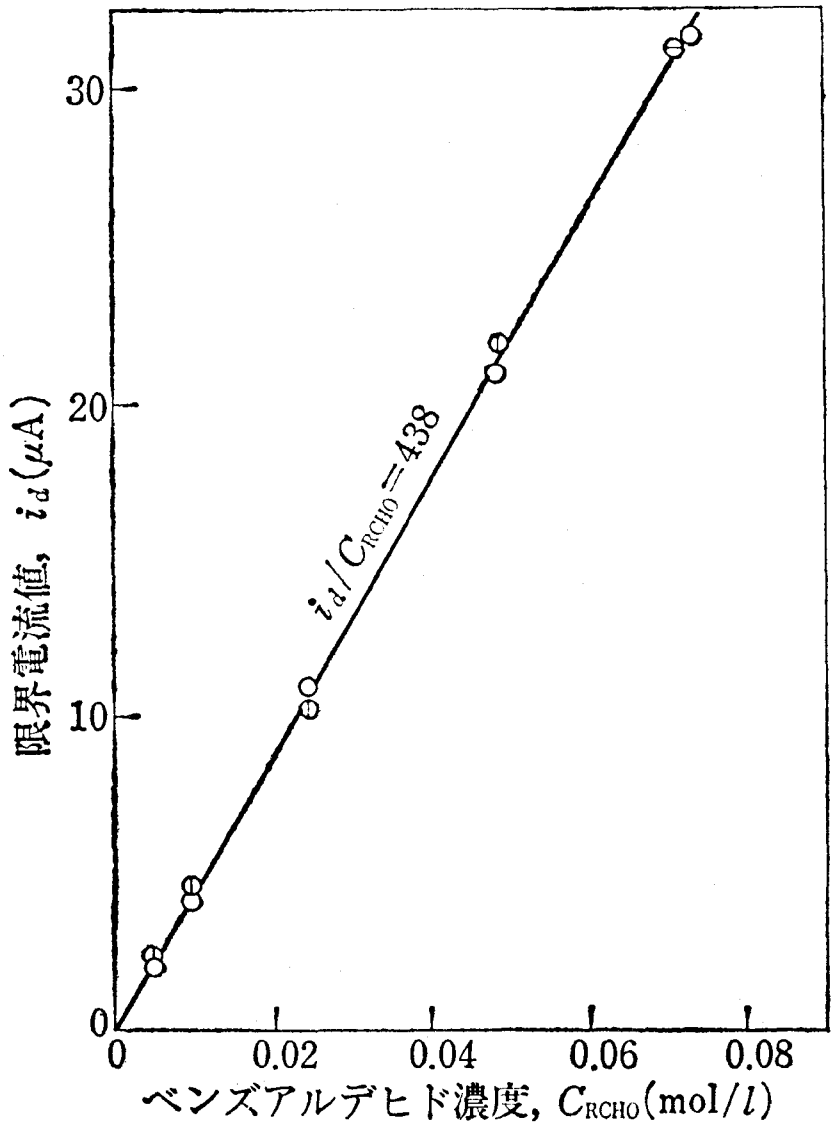


図2-6　ベンズアルデヒド検量線（酸素定量用電解基礎液

3. ベンゼン溶媒中における溶解酸素によるベンズアルデヒドの酸化反応速度[46]

一般に物質移動過程の影響が考えられる気液系不均一相反応の総括反応速度を解析する場合，均一液相系としての反応速度は基礎データとして極めて重要である。従来液相酸化，液相水素化をはじめとするこのような気液不均一相系の化学反応速度は，反応機構解明の立場から多くの有機化学者によって気液を混合かきまぜ，あるいはふりまぜて定圧下でガス吸収量を測定することにより求められている[38,39]。しかしこの測定法では化学反応速度が速い場合には両相間の反応成分の移動速度が律速となる恐れがある。

本研究ではベンズアルデヒドの液相空気酸化をとりあげ，新たに考案した回分反応器を用いて，ベンゼン溶媒中でベンズアルデヒドとの反応による溶解酸素濃度の経時変化をポーラログラフにより追跡し，本反応系における化学反応速度式を決定した。さらに従来の結果との比較検討を行ない，一般に知られている自動酸化反応機構に基づいて，得られた速度式に対応する反応機構を推定した。

3.1 実　　験

3.1.1 試　薬

溶媒のベンゼンは市販試薬1級品を常法によって精製脱水して用いた。ベンズアルデヒドは市販試薬1級品を窒素気流中15～20mmHg で減圧蒸留し，窒素気流下暗所に保存した。

酸素源としては空気を硫酸，水酸化ナトリウムで洗浄乾燥したものを使用した。その他分析用試薬については，ベンゼン中のベンズアルデヒドおよび酸素のポーラログラフ分析法に関する前節のとおりである。

3.1.2 実験装置

図2·7に実験装置の概要を示す。各種試薬調製法，各貯槽および電解セルの形状などの詳細はすでに前節[45]で述べた。ここで電解基礎液とは，反応液はそのままではポーラログラフ的に不活性であるから，試料に添加してポーラログラフ分析ができるようにすると同時にその添加により反応を停止させるためのものである。

図2·8には反応装置の詳細を示す。反応器は内径40mm，容量約200mℓの注射筒型で，反応液送入と試料採取のための2本の側管および熱電対挿入管を有している。

3.1.3 実験方法

まず図2·7の貯槽②から酸素を溶解させたベンゼンを真空排気した反応器中へ送入した。次に反応器を図2·8に示すように恒温水槽中に設置し，マグネチックスターラーによってかきまぜつつ反応温度に保った。一方，所定量のベンズアルデヒドを採取した注射管（図2·8）を反応器に接合し，

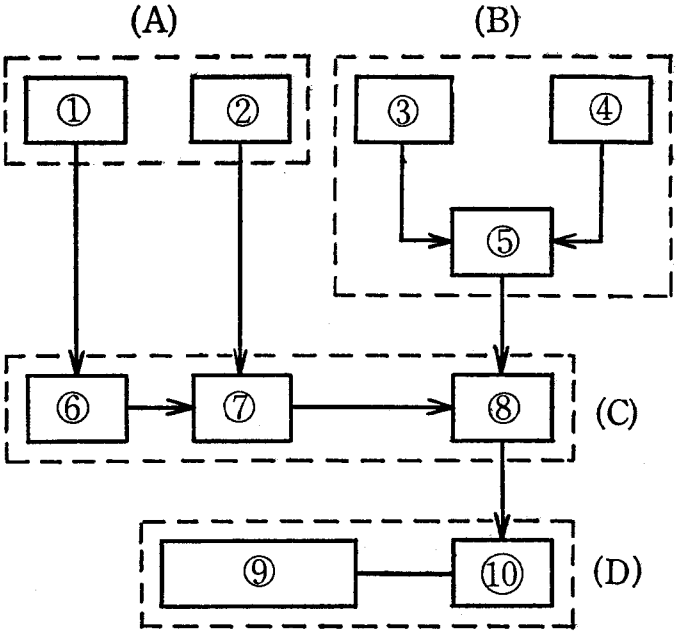


図 2·7 実験装置フローシート

(A)：反応液調製部，(B)：電解基礎液調製部
(C)：反応装置，　(D)：分析装置

①：ベンズアルデヒド貯槽，②：酸素溶解ベンゼン調製貯槽，③：除酸素水調製貯槽，④：除酸素エタノール調製貯槽，⑤：電解基礎液調製貯槽，⑥：ベンズアルデヒド予熱管，⑦：注射筒型回分反応器，⑧：分析試料採取管，⑨：ポーラログラフ，⑩：電解セル

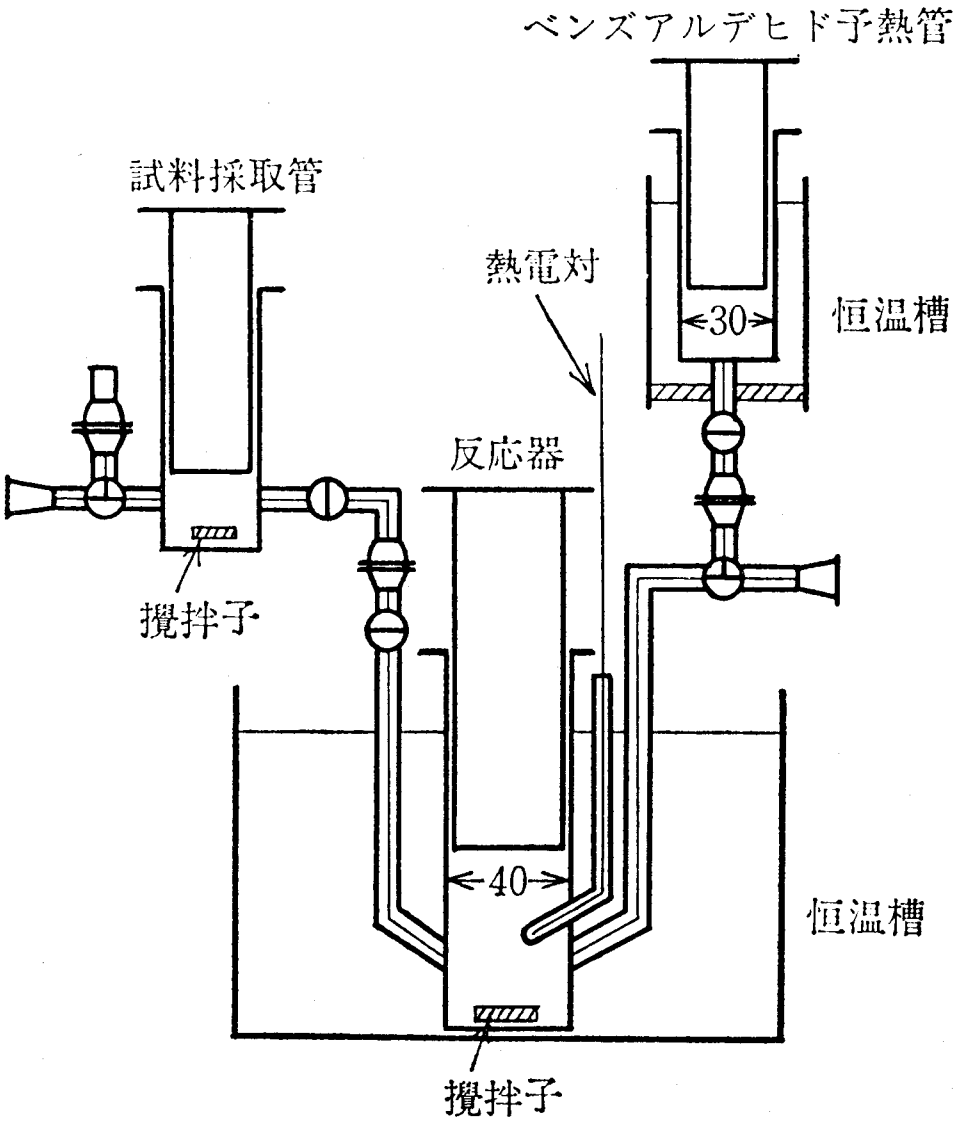


図 2·8 反 応 装 置

反応温度に予熱後注入して反応を開始した。一定時間ごとに電解基礎液28 mℓ をあらかじめ満たした試料採取管（図2·8）に反応後7 mℓ を採取した後，すばやくマグネチックスターラーでよく混合して反応を停止させ分析用試料とし，前節[45]の方法にしたがって酸素濃度を測定した。なお高アルデヒド濃度では，反応速度が大きくなって反応開始時の酸素濃度の測定が困難であるため，最初仕込んだベンゼン中の酸素濃度の値に添加ベンズアルデヒド量による希釈の補正を施して酸素初濃度とした。一方，ベンズアルデヒド濃度の測定については，本研究ではベンズアルデヒドの初濃度が0.1～4 mol/ℓ で，酸素初濃度 2×10^{-3} mol/ℓ に対して大過剰であり，反応経過中一定とみなせるため，反応終了後ベンズアルデヒドの分析を行なった。

3.2 実 験 結 果

3．2．1 酸素濃度の影響

酸素濃度の経時変化を測定した結果の一例を図2・9に示す。

いま反応速度 r_A を次式

$$r_A=-d[O_2]/dt=k[O_2][RH]^n \qquad (2\cdot1)$$

で表わせば，本研究では反応経過中ベンズアルデヒド濃度〔RH〕は一定とみなせるから，(2·1)式は積分できて次式を得る。

$$-\ln[O_2]/[O_2]_0=k[RH]^n t \qquad (2\cdot2)$$

ここで〔O_2〕は反応時間 t における酸素濃度，〔O_2〕$_0$ は酸素初濃度である。

そこで実験結果を $\ln[O_2]/[O_2]_0$ 対時間の形で整理すると，図2·10に示すように直線関係が得られることから，反応速度は酸素濃度について一次であることがわかる。

3．2．2 ベンズアルデヒド濃度の影響

図2·10の直線の傾きから求めた擬1次反応速度定数 $k[RH]^n$ をベンズアルデヒド濃度〔RH〕に対して両対数方眼紙にプロットすると，図2·11に示すように直線の傾きからベンズアルデヒド濃度について2次であることがわかる。

3．2．3 反応速度定数の温度依存性

図2·11の直線から各温度における速度定数 k を求め，これを絶対温度の逆数 1/T に対してプロットすると図2·12のようになる。これから速度定数の温度依存性は次式で表わされる。

$$k=3.39\times10^{11}\exp(-16400/RT)\ \ [1/(mol/\ell)^2\cdot min]$$

3.3 考 察

3．3．1 従来の結果との比較検討

アルデヒド類の液相酸化反応では，ラジカル連鎖反応機構にしたがって中間体としてまず過酸

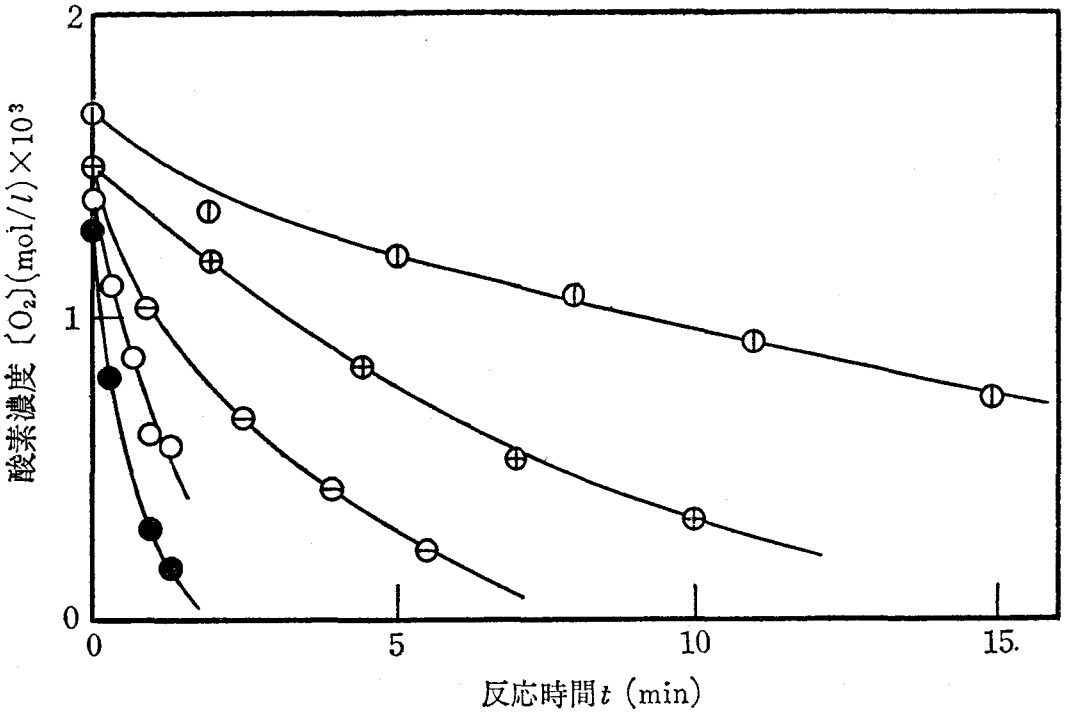


図 2.9 酸素濃度の経時変化

⦶：0.419mol/l, 30.0℃；⊕：0.362mol/l, 39.1℃；⊖：0.532mol/l, 38.5℃；○：1.05mol/l, 34.2℃；●：3.06mol/l, 19.2℃；(各濃度はベンズアルデヒド初濃度を表わす)

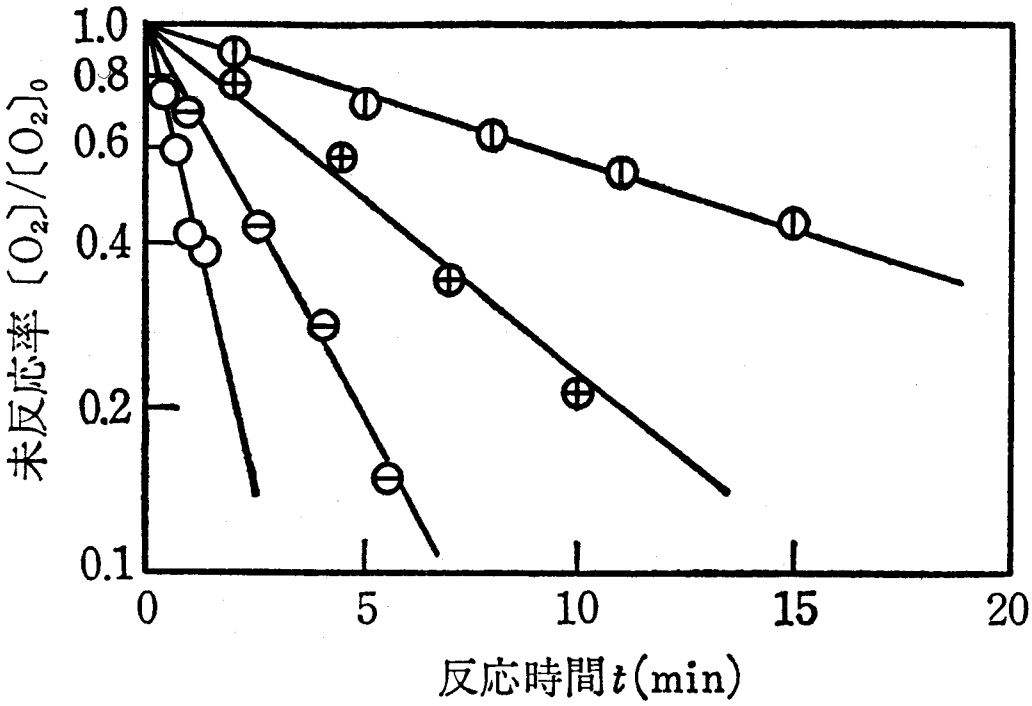


図2·10 酸素濃度の影響

記号は図3と同じ

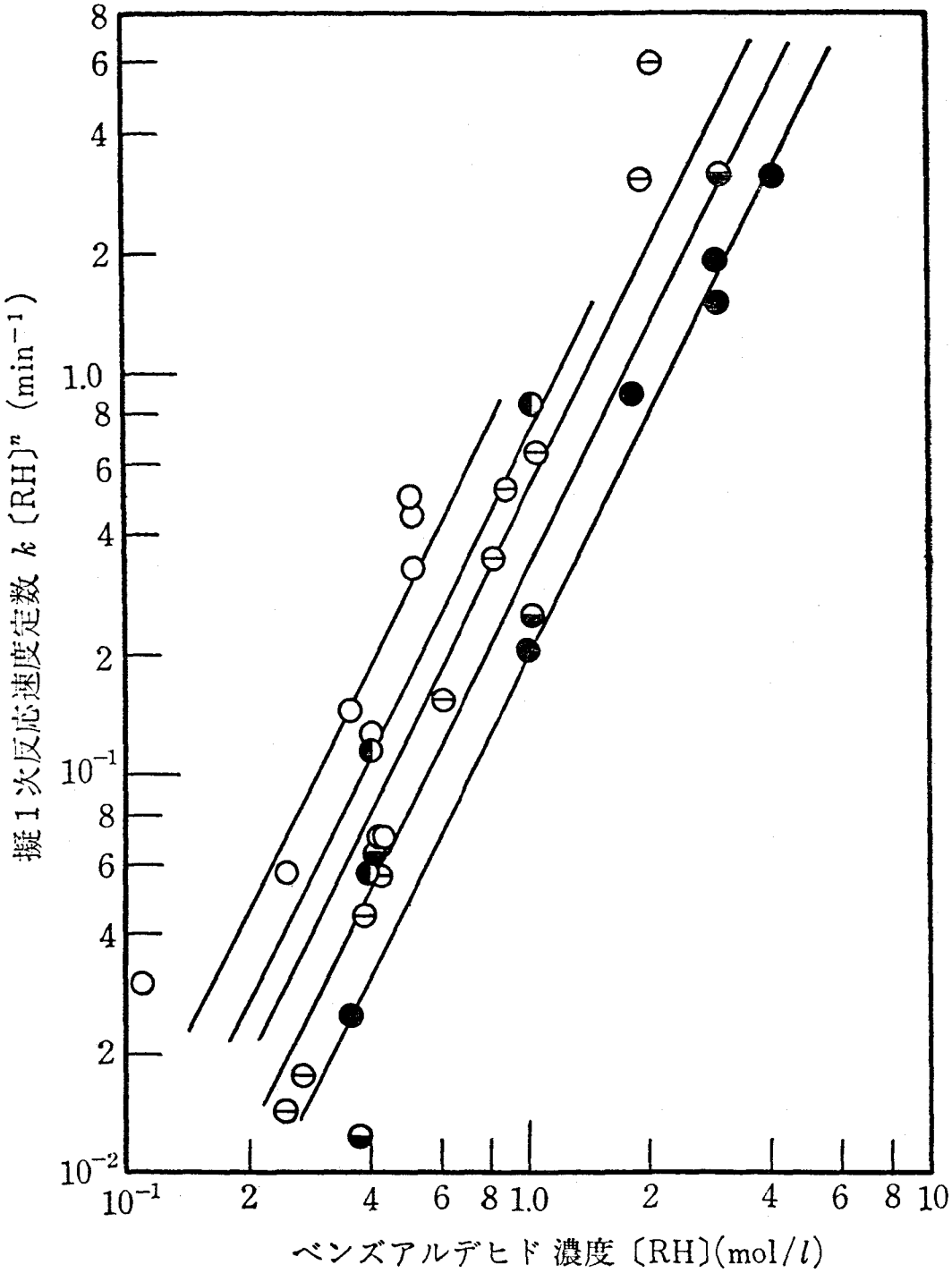


図2·11 ベンズアルデヒド濃度の影響

○：39.0℃，◐：34.4℃，◒：29.7℃，⊖：24.7℃，●：19.4℃

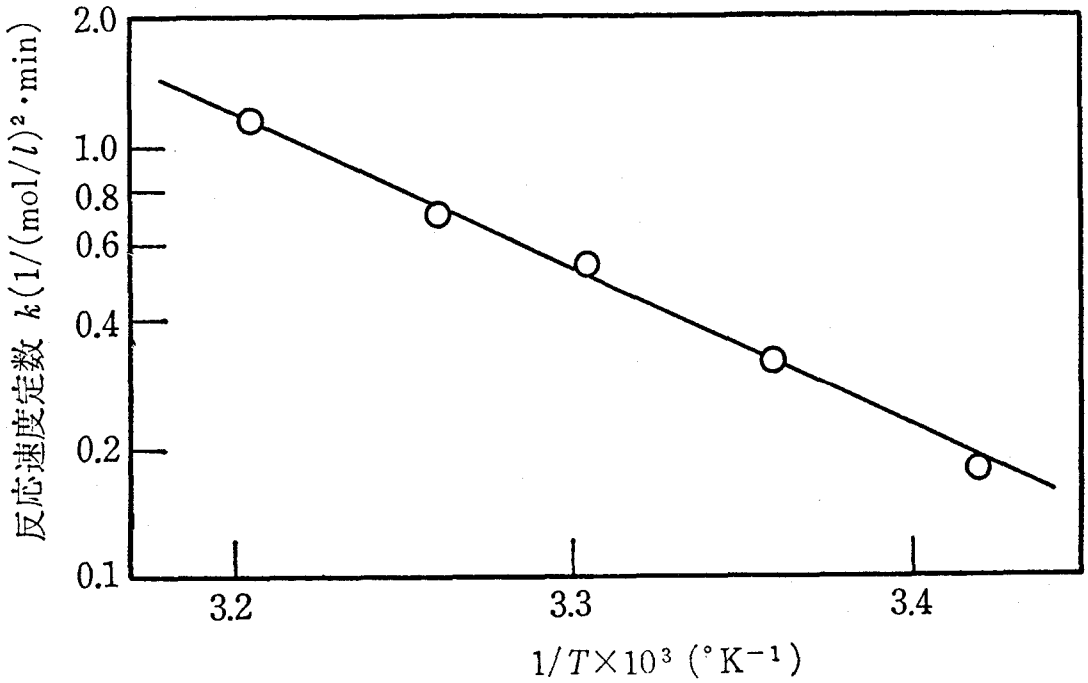


図2·12 反応速度定数の温度依存性

が生成し，ついでこの過酸が未反応のアルデヒドと反応して最終的に酸が生成することが一般に認められている[39]。すなわち反応初期においては，吸収された酸素量に応じて過酸が生成し，過酸がある程度蓄積すると酸が生成しはじめ，それと同時に過酸の生成速度が減少してくる。これまでの速度論的研究は，主として反応初期の過酸生成過程を扱ったものが多く，反応経過の複雑性のため酸生成過程まで含めた速度解析はほとんどなされていない。各研究者によって溶媒の種類，反応物質の濃度および純度，触媒その他添加物の種類など反応条件が互いに異なるため，速度式の詳細な比較検討は困難であるが，酸素および有機物の濃度依存性に着目して従来の結果を整理すると表2・3のようになる。

表 2・3　ベンズアルデヒドの液相自動酸化の初期反応速度の濃度依存性

酸素濃度 $[O_2]$ (mmHg)	有機物濃度 $[RH]$ (mol/l)	反応速度 r_A	活性化エネルギ E (kcal/mol)	研究者
30～600	0.5～3.7	$r_A=\dfrac{[RH]^2[O_2]}{b[RH]^2+c[O_2]}$	$E_{1/b}=6.0\pm0.5$ $E_{1/c}=17.5\pm1.0$	Mulcahyら[40,41]
565～965	10^{-2}～10^{-1}	$r_A\propto[RH]^{3/2}[O_2]^0$	14.7	Bawnら[3]
200～760	5～9.89[a]	$r_A\propto[RH]^2[O_2]^0$	—	Watersら[76]
～159	0.2～4.0	$r_A\propto[RH]^2[O_2]$	16.4	著者ら（本研究）

a）純ベンズアルデヒド

ここでMulcahyら[40,41]は本研究と同様にベンゼン溶媒中での無触媒熱酸化を扱っており，Bawnら[3]は酢酸溶媒中で酢酸コバルトを触媒として使用している。またWatersら[76]は溶媒，開始剤としてそれぞれクロルベンゼン，過酸化ベンゾイルを用いてp－クレゾールによる抑制酸化について研究している。したがって初期反応速度（速度定数）そのものは，溶媒効果，触媒効果などのため各研究者によって当然異なるが，この表から初期反応次数に関しては反応条件の差異にかかわらず，従来の結果は低酸素濃度の場合（後述）を除いてほぼ一致しているものとみなせることがわか。

本研究では過安息香酸および安息香酸の分析は行なわなかったが，本実験条件下での反応経過は従来の吸収法による反応過程の初期段階に相当することから，ここで得た酸素減少速度は過酸生成速度とみなすことができる。

酸素分圧が760mmHg に近い高酸素濃度における研究は多いが，本研究と同条件の低酸素濃度の場合まで扱ったものとしてはMulcahyら[41]の研究以外みあたらなく，しかも両者には次

のような差異がある。すなわち本研究ではMulcahyらとほぼ同じ実験条件を採用しているが，図2·13に示すように酸素濃度159mmHgにおいて両者の反応速度式から計算した反応速度を比較すると，低アルデヒド濃度ではほぼ一致しているが，高アルデヒド濃度では顕著な差異がみられる。いいかえれば，Mulcahy らによるとアルデヒド濃度によって反応速度がアルデヒドに関して2次から0次に遷移するのに対し，本研究によるとアルデヒド濃度に関しつねに2次である。Mulcahy らによる結果がアルデヒド濃度に無関係となっているのは，彼らの気液混合吸収法による反応速度測定法では，液相内反応速度がアルデヒド濃度とともに増大しても酸素の物質移動速度に限界があるために，拡散律速の過程が測定されていることによるものと考えられる。このことは図2·13で20℃よりも30℃の場合の方がより低アルデヒド濃度で反応速度が低下すること，およびこの領域での活性化エネルギーが拡散の場合と同程度であることからも裏付けされる。さらにMulcahyらによって得られた同領域下の反応速度が酸素の拡散速度に等しいとして，彼らの用いた反応器の物質移動容量係数k_Laを推算すれば$k_La \simeq 1\ min^{-1}$程度であり，通常の通気かきまぜ槽，気泡塔での値（$k_La = 1 \sim 10\ min^{-1}$）と比べやや小さいか同程度である。この点からもMulcahy らの吸収法による反応速度測定法では，酸素の物質移動速度が支配的になっていると考えてよいことがわかる。

3．3．2　広い濃度範囲で適用できる酸化反応速度式

本研究によると少なくとも空気中の酸素分圧以下の低酸素濃度では，酸化反応速度r_Aは次式で表わされるものと考えられる。

$$r_A \propto [RH]^2 [O_2] \qquad (2\cdot3)$$

一方，酸素分圧が760 mmHg に近い高酸素濃度においては，2・3から明らかなように，既往の研究の一致した結論として

$$r_A \propto [RH]^2 [O_2]^0 \qquad (2\cdot4)$$

と表わすことができる。

したがって任意の酸素濃度およびアルデヒド濃度における酸化反応速度式は(2·3),(2·4)式から次式で表わされるものと推察される。

$$r_A = -\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{[RH]^2 [O_2]}{\alpha + \beta [O_2]} \qquad (2\cdot5)$$

ところで一般に有機物の液相酸化反応速度は従来の結果を総括すれば，

$$r_A = -\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{[RH]^r [O_2]}{a[RH]^s + b[O_2]} \qquad (2\cdot6)$$

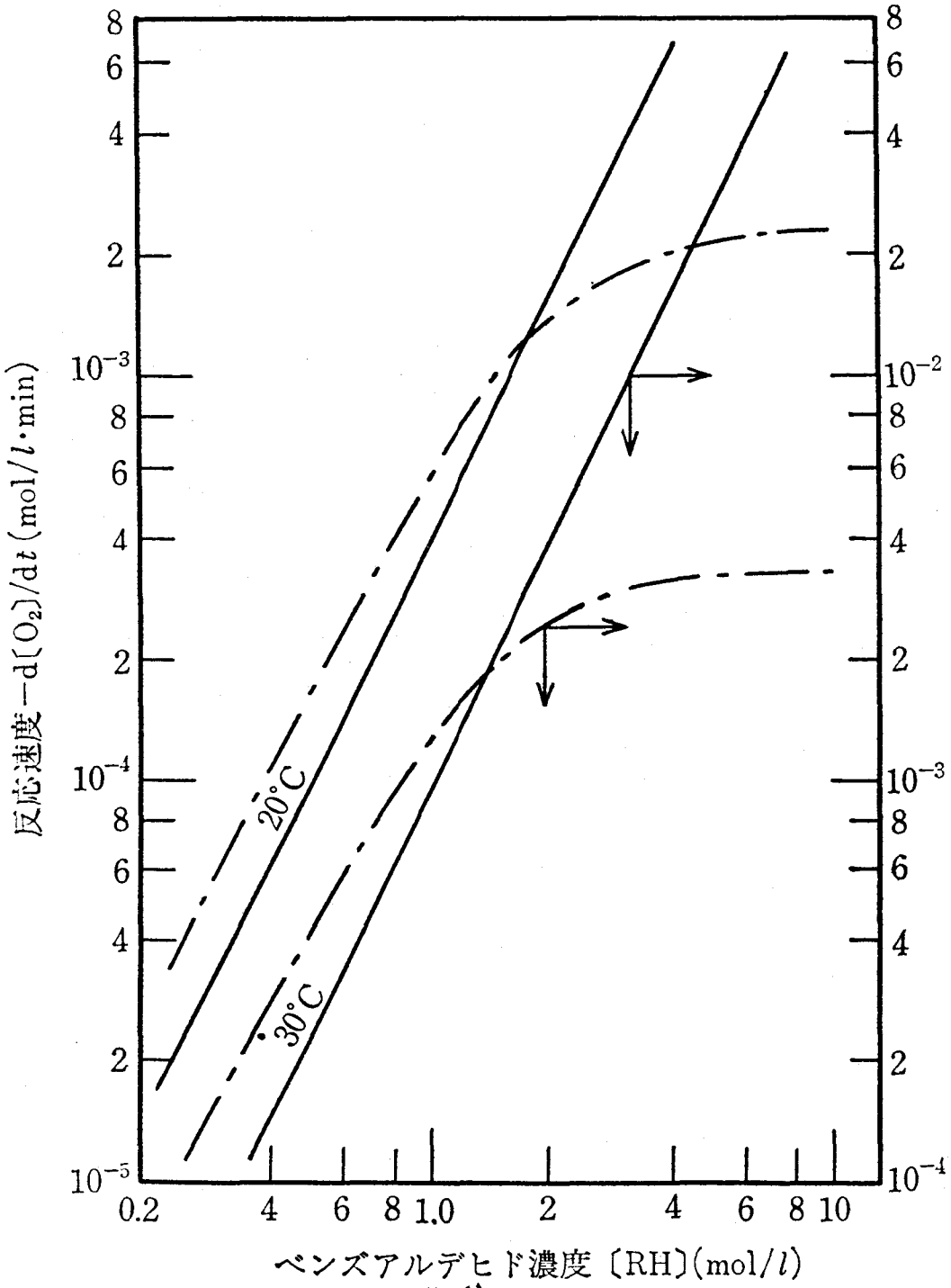


図2·13 Mulcahy ら[40,41]による結果との比較

——：本研究，　—·—：Mulcahy ら

と表わすことができ[44]，ここで導いた速度式(2·5)も(2·6)式の一般形に属することがわかる。

3．3．3　反応機構

一般に金属イオン触媒酸化，過酸化物触媒酸化および光酸化がBollandら[4,5]によって提出されたラジカル連鎖反応機構にしたがうことは従来の諸研究の一致した結論である。一方，無触媒熱酸化についてはIglesら[24]は光酸化と同様の機構で説明できるとしており，Mulcahyら[40,41]は過酸化ベンゾイル触媒酸化もあわせて実施し，この反応はBollandらの機構にしたがうが熱酸化反応はこの機構によって説明できないことを明らかにしている。しかしMulcahyらが新しく提出した熱酸化反応機構も，連鎖担体として構造は不明であるが一般に認められているラジカルとは違ったものを考えている点で相違するだけで従来の連鎖反応機構の一変形にすぎない。

そこで本研究では得られた反応速度の濃度依存性を説明するために，従来の機構に準じて次のような反応機構を推定した。連鎖担体Qの構造については不詳である。

連鎖開始　$RH + RH \xrightarrow{k_1} Q$（連鎖担体）　(i)

連鎖還　$Q + O_2 \xrightarrow{k_2} QO_2$　(ii)

$QO_2 + RH \xrightarrow{k_3} RO_2H + Q$　(iii)

連鎖停止　$Q \xrightarrow{k_4} X$（不活性物質）　(iv)

$QO_2 + RH \xrightarrow{k_5} X$　(v)

上の機構に基づけば，

$$d[Q]/dt = k_1[RH]^2 - k_2[Q][O_2] + k_3[QO_2][RH] - k_4[Q] \quad (2\cdot7)$$

$$d[QO_2]/dt = k_2[Q][O_2] - k_3[QO_2][RH] - k_5[QO_2][RH] \quad (2\cdot8)$$

定常状態法によって$d[Q]/dt = d[QO_2]/dt = 0$とおいて(2·7)，(2·8)式から

$$[Q] = \frac{k_1(k_3+k_5)[RH]^2}{k_4(k_3+k_5)+k_2k_5[O_2]} \quad (2\cdot9)$$

$$[QO_2] = \frac{k_1k_2[RH][O_2]}{k_4(k_3+k_5)+k_2k_5[O_2]} \quad (2\cdot10)$$

したがって酸素減少速度（安息香酸の生成が無視できる反応初期での過安息香酸生成速度）は，

$$-\frac{d[O_2]}{dt}=k_2[Q][Q_2]=\frac{k_1k_2(k_3+k_5)[RH]^2[O_2]}{k_4(k_3+k_5)+k_2k_5[O_2]}$$

$$=\frac{[RH]^2[O_2]}{(k_4/k_1k_2)+\{k_5/k_1(k_3+k_5)\}[O_2]} \qquad (2\cdot11)$$

ここで先に提出した速度式(2・5)における定数α,βは反応速度定数によって，それぞれ次のように表わされる。

$$\alpha=k_4/k_1k_2, \qquad \beta=k_5/k_1(k_3+k_5)$$

本研究によってαは，

$$1/\alpha=3.39\times10^{11}\exp(-16400/RT)$$

となり，一方，βは高酸素濃度におけるMulcahyらの結果から近似的に

$$1/\beta=8\times10^{9}\exp(-17500/RT)$$

となるものと考えられる。

3.4 結　　言

本研究では気液不均一相反応の一例であるベンズアルデヒドの液相酸化の速度論的研究に関して，反応物質の物質移動過程の影響を完全に除去するために注射筒型反応器を製作使用して，液相内の反応経過を追跡するという通常の均一液相反応の速度解析法を採用した。そして空気中の酸素分圧以下に相当する低酸素濃度において，ベンゼン溶媒中における反応速度式として次の結果を得た。

$$-d[O_2]/dt=k[O_2][RH]^2, \quad k=3.39\times10^{11}\exp(-16400/RT)$$

$$[1/(mol/l)^2\cdot min]$$

またこの結果が同条件下におけるMulcahyらの結果と異なるのは，彼らの気液混合吸収法による反応速度測定法では酸素の物質移動過程が支配的になっていることに起因することを示した。

さらに本研究および高酸素濃度下における従来の結果を総合して広い濃度範囲に適用できる速度式として(2・5)式を提出し，Bollandらによるラジカル連鎖反応機構に準じて(2・5)式を説明できる簡単な反応機構を推定した。

4. 液相内化学反応が遅い場合の気液系反応速度の解析[48]

液相内での反応が遅くて，液本体量が多い場合には溶解ガスが液境膜内を物理拡散して液本体内で反応消失し拡散と反応の両過程が直列に起ると考えられる[9,15]。従来このような直列過程

モデルが適用されているが，その妥当性については，いまだ詳細な実験的検討はなされていない[9]。

ここでは拡散抵抗と反応抵抗の大きさの比を広範囲に変化させるために，気泡塔と平面接触攪拌槽を用いてベンズアルデヒドの液相空気酸化を実施した。その結果本実験条件下での総括反応速度は直列抵抗モデルで表示できることがわかった。そこで拡散抵抗が無視できる操作条件下で反応速度式を決定し，先に均相法で得た結果[46]と比較検討した。さらに反応経過に伴う複雑な挙動を工学的な観点から簡単な反応モデルに基づいて解析した。

4.1 総括反応速度式およびその適用条件

溶解ガスAの拡散と反応が直列的に起るためには，(i)液境膜内における反応速度が拡散速度に比べて極めて小さく，かつ(ii)全液量に比べて液境膜量が無視できること，すなわち次の2条件が満たされれば必要かつ十分である[55]。

$$\text{(i)}\quad \gamma^2 \equiv k_1 D_A / k_L^2 \ll 1 \qquad (2\cdot12)$$

$$\text{(ii)}\quad v/x_L \equiv k_L / a D_A \gg 1 \qquad (2\cdot13)$$

ここでk_1は擬1次反応速度定数である。

このような条件下では単位液量あたりの総括反応速度（Aの吸収速度）R_Aは，液境膜内を通してのAの物理拡散速度および液本体内反応速度に等しく次のように表わされる。

$$R_A = k_L a (C_{Ai} - C_{AL}) = k_1 C_{AL} \qquad (2\cdot14)$$

したがってAの液本体濃度C_{AL}およびR_Aは，それぞれ次のようになる。

$$C_{AL}/C_{Ai} = k_L a / (k_L a + k_1) \qquad (2\cdot15)$$

$$R_A = C_{Ai} / (1/k_L a + 1/k_1) \qquad (2\cdot16)$$

Trambouzeら[69]は未反応の溶解ガスが液本体へ拡散していく速度が吸収速度にほぼ等しくなければならないことから$\gamma < 0.2$なる条件を得，x_L，D_Aを一定値としてk_1の上限値を与えている。またDanckwertsら[9]は液境膜内反応量（$x_L k C_{Ai} = (D_A/k_L) k C_{Ai}$）が液相内全反応量（吸収量，$k_L(C_{Ai} - C_{AL})$）に比べて極めて小さくなければならないことから次のような条件式を得ている。

$$D_A k_1 / k_L^2 \ll k_1 / (k_L a + k_1) < 1 \qquad (2\cdot17)$$

これらは何れも条件(2·12)と実質的に一致しているがEq.s.(2·15)，(2·16)が成り立つための必要条件であり，十分条件ではない。

本研究では物質移動係数k_L，反応速度定数k_1を実測して(i)，(ii)の条件そのものを直接的に検討し，Eq.(2·16)の適用性について究明した。ついで直列過程モデルが適用できる場合にのみ，$k_L a \gg k_1$が満たされれば，反応律速となることに着目し，このような操作条件下のデータを

用いて速度解析を行なった。

4.2 実　　験

4．2．1 実験装置および実験方法

実験装置は気液反応操作に対する通常のものとほぼ同様である。

気泡塔反応器はガラス製，槽径40mmφ，槽深さ200mmで，ガス分散板としてグラスフィルターG2を使用した。平面接触攪拌槽反応器はガラス製，4枚邪魔板付，槽径40mmφ，槽深さ160mmで，液面の乱れを防ぐために液相はマグネチックスターラーで攪拌した。両反応器とも液回分式で操作した。

平面接触攪拌槽の場合には，ここで採用した気，液両相の攪拌方式に対して定量的な攪拌強度を規定することが困難なため，気，液両相が十分均一に混合されているとみなせる条件下，すなわちガス側攪拌回転数，ガス流量あるいは液側攪拌強度の総括反応速度に及ぼす影響が無視できる条件下で実験を行なった。

気相側の物質移動抵抗については，本反応系のように遅い反応を伴う吸収の場合には反応係数βはほぼ1に等しく，またベンゼンに対する酸素の溶解度からヘンリー定数を推算すれば$H \simeq 120$〔$l \cdot atm/mol$〕であり，一方一般に気，液相物質移動係数の比k_G/k_Lは少なくとも100以上であるから，液側およびガス側の物質移動抵抗の比$(H/\beta k_L)/(1/k_G) = (k_G/k_L)(H/\beta) \gtrsim 1.2\times10^4$となってガス側抵抗は十分無視できる。

試薬はすべて精製したものを用いた。予熱したベンゼンを反応器に送入し，所定量のベンズアルデヒドを注入した後，送入空気をすばやく所定流量に設定して反応を開始した。適時，試料採取を行ない分析した。

ベンズアルデヒドおよび溶存酸素の分析はポーラログラフによって行なった[45]。過酸および酸の分析はAlmquistら[1]の方法に従った。

物理吸収実験は試料採取法と分析法が異なるだけでほぼ反応実験の場合と同様である。

4．2．2 実験結果

本反応系は量論的には次の2段階からなる逐次併発反応である。

$$RCHO(\text{ベンズアルデヒド}) + O_2 \xrightarrow{k_i} RCO_3H(\text{過安息香酸}) \qquad (i)$$

$$RCO_3H + RCHO \xrightarrow{k_{ii}} 2RCO_2H \ (\text{安息香酸}) \qquad (ii)$$

反応(i)はベンズアルデヒドの酸素による酸化過程であり，反応(ii)は過酸による酸化過程である。

気泡塔における各生成物濃度の経時変化の一例をFig.2·14(a)に示す。ここで酸素の吸収量は生成物の和，すなわち（過酸濃度＋$\frac{1}{2}$酸濃度）から求められる。反応初期において酸素吸収速度が

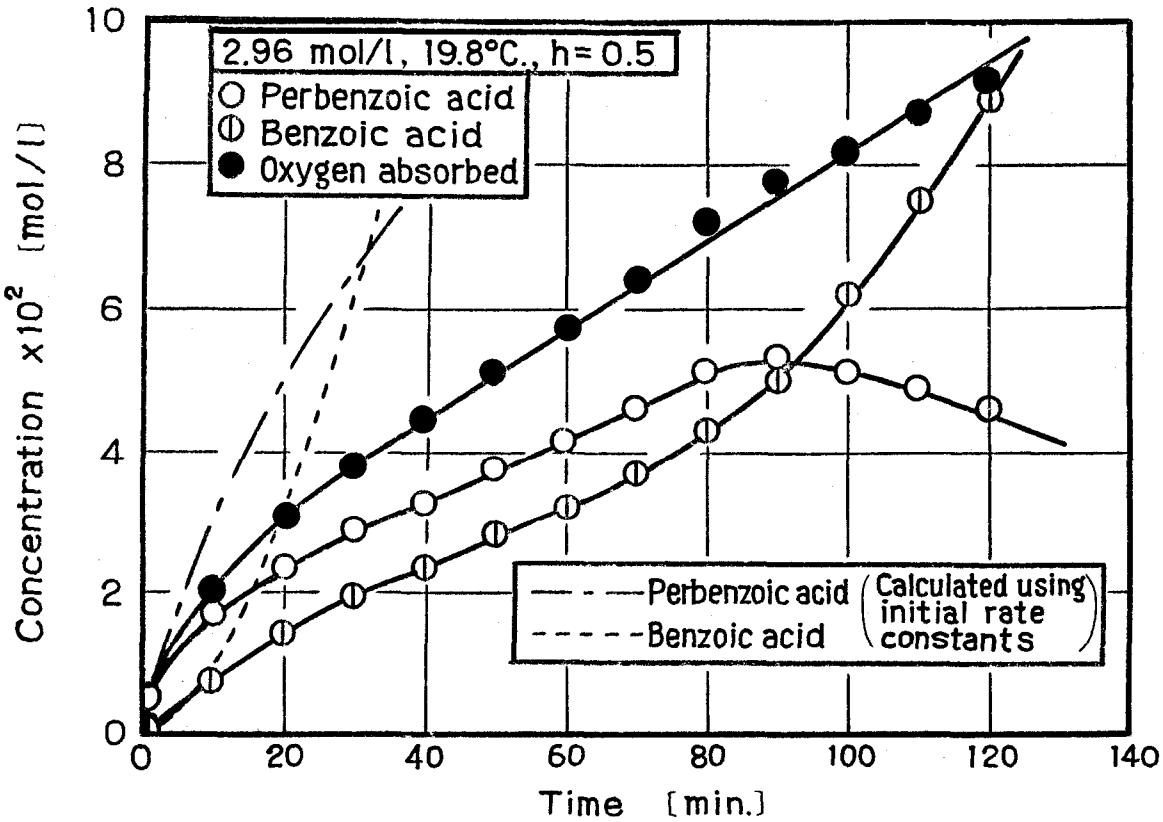


Fig. 2·14 (a). Course of the reaction in the gas bubble column.

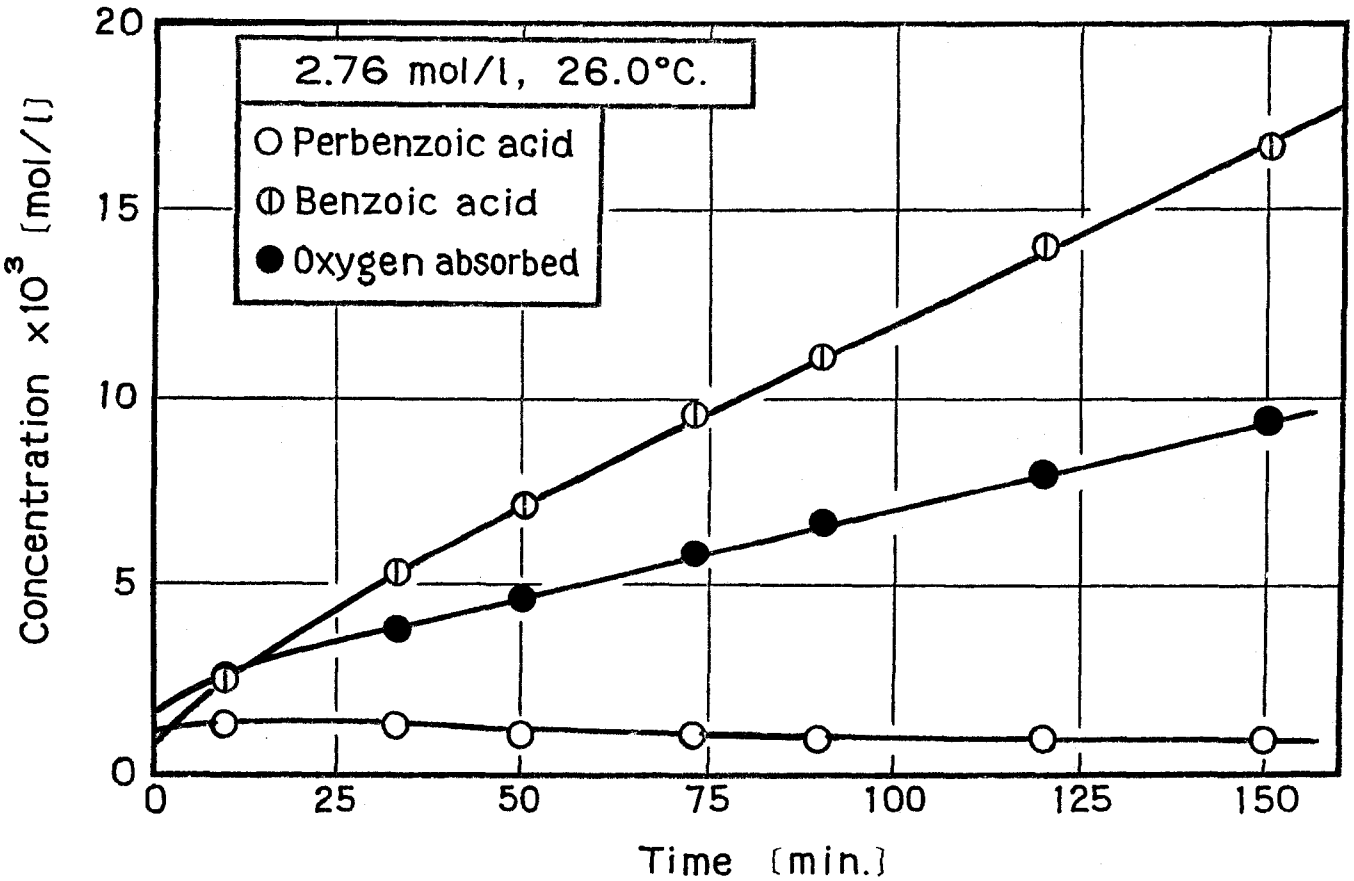


Fig. 2·14 (b) Course of the reaction in the stirred cell with a known interfacial area.

著しく低下し，しだいに定常速度に達する[39,40,41,76]。Fig. 2·14(b)は平面接触攪拌槽における生成物分布の実測結果の一例を示す。

反応消失したベンズアルデヒドの量は，例えばFig.2·14(a)および(b)の場合，それぞれ初濃度の高々6％および0.7％であり，反応経過中アルデヒド濃度はほぼ一定とみなされる。

両反応器での総括反応速度R_Aは次のようにして求めた。気泡槽の場合には，気液の流動状態は比較的激しく，物質移動容量係数も大きいため，反応液中へ空気を送入後，速やかに定常吸収過程が達成され，かつ酸の生成量が小さい反応初期の約5分間は酸素吸収量が時間とともに直線的に増加するから，この直線の傾きから総括反応速度R_Aを求めた。一方，平面接触攪拌槽の場合には，k_Laが極めて小さいため，吸収操作開始後の非定常吸収過程が無視できないこと，反応時間が短いうちは生成物濃度が希薄なため分析誤差が大きくなることなどの理由によって，反応後期の酸素吸収量が時間とともに直線的に増加する状態でのR_Aを採用した。その際，生成物である酸の影響は後述のように考慮した。

4.3 総括反応速度式の実験的検討

4．3．1 直列過程が適用できるための条件の検討

適用条件を検討するための，液側物質移動速度に関する諸定数値は次のようにして求めた。気泡塔の場合には反応の影響がない程度に0.5 mol/lのアルデヒドを添加した溶液について物理吸収実験を行ない，ガス空塔速度u_G＝0.5～5 cm/secの範囲で次の結果を得た。

$$k_La = 4\sim15\,\mathrm{min}^{-1},\qquad a = 1\sim20\,\mathrm{cm}^{-1},\qquad k_L = 4\sim0.7\,\mathrm{cm/min}$$

ここでaは写真撮影して求めた平均気泡径$\bar{d}_B$（ほぼ球形とみなせ，径0.15～0.2cm）とガスホールドアップの値から計算した。平面接触攪拌槽の場合には，純ベンゼンへの物理吸収実験から得た値k_L＝0.290cm/minを反応液中および純ベンゼン中における酸素の拡散係数の比によって補正した値を用いた。酸素の拡散係数D_Aは，反応液の粘度を実測してベンゼン中における酸素の拡散係数からWilkeの式によって推算した。

以上のようにして求めた各操作条件下での定数値と先に求めた反応(i)の速度定数k_i^0の値[46]を用いてγ，v/x_iの値を計算すると，

気泡塔では　$\gamma = 0.25\sim0.3$，　$v/x_L = 30\sim430$

平面接触攪拌槽では　$\gamma = 0.04\sim0.3$，　$v/x_L = 500\sim1200$

すなわち本実験条件下では　$\gamma^2 \ll 1$，$v/x_L \gg 1$となって液境膜内での反応量および液境膜量が十分無視できることがわかる。

4．3．2 反応抵抗分離法による化学反応速度解析

Eq.(2·16)を変形すれば次式が得られる。

$$C_{Ai}/R_A = 1/k_La + 1/k_1 \qquad (2\cdot18)$$

Eq.(2·18)は，総括反応抵抗C_{Ai}/R_Aが拡散抵抗$1/k_La$と反応抵抗$1/k_1$の和になることを示している。

したがってC_{Ai}/R_A対$1/k_La$をプロットすれば，傾き＝1，切片＝$1/k_1$の直線が得られ，反応速度定数が求まることになる。そこでR_Aの実測値と，その条件下におけるk_Laの値を先の結果から求め，C_{Ai}/R_A対$1/k_La$の関係をプロットするとFig.2·15のようになる。ここで酸素の気液界面濃度C_{Ai}は，ベンゼンに対する酸素の溶解度データから反応液の蒸気圧を考慮して推算した。一方先に得た[46]反応速度定数k_i^0の値から計算した切片の値$1/k_1=1/k_i^0 C_{BL}^2$を起点として，傾き＝1の直線を描けばFig.2·15の点線で示した理論直線が得られる。

各定数値の不可避の不確定性および主として本反応系の反応条件に対する敏感さに由来する実験誤差を考慮すれば，直列過程が成立することがわかる。

4.4 化学反応律速条件下の速度解析

さきの方法では反応系に対する容量係数k_Laが既知でなければならず，実際には反応系のk_Laが評価しにくく，また本質的には外挿法であるため実験誤差が拡大される恐れがある。

直列過程の条件が満たされた上に$k_La \gg k_1$が満たされれば反応律速となるから，このような操作条件下の速度解析からk_1が容易に求まる。そこで本研究では，さらに反応律速法によって化学反応過程を検討した。

4.4.1 初期反応過程の解析

反応律速下における生成物分布の一例を示したのがさきのFig.2·14(a)である。反応の初期においては反応の進行に伴う複雑性は無視できるから，ここではまず初期反応速度を解析した。反応(i)，(ii)の初期反応速度定数k_i^0，k_{ii}^0を微分法によって求めた結果をアレニウスプロットの形でFig.2·16に示す。k_i^0については，拡散の影響を完全に除去した状態で液相内の化学反応過程を直接的に追跡して先に得た結果[46]とよく一致している。またk_{ii}^0についても反応(ii)のみを単独に行なったBawnら[3]（酢酸溶媒中）および著者ら[47]の結果とよく一致している。

4.4.2 生成物分布の解析

上の速度パラメーターを用いて求めた各生成物濃度の計算値がFig.2·14(a)の点線であり，反応初期では実測値と良好な一致が得られるが，反応経過とともに単純な速度式の組み合せで表わした逐次併発反応から著しく偏倚してくる。これはベンズアルデヒドの酸素による酸化反応過程(i)がラジカル連鎖反応であり，一方過酸による酸化過程(ii)が酸-塩基触媒反応であること[1,3,10,39,40,41,76]

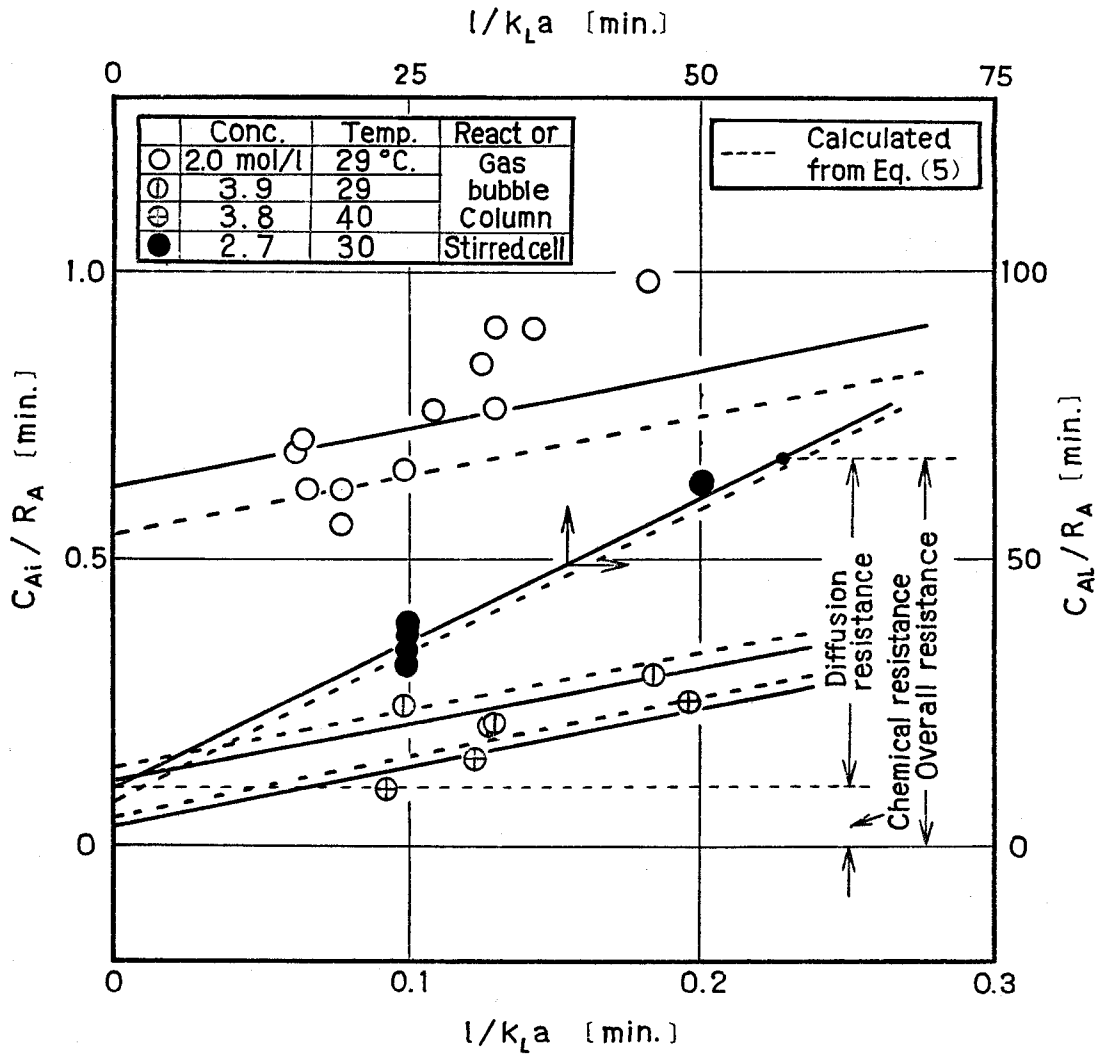


Fig. 2·15 Examination of validity of the overall rate equation (2·16)

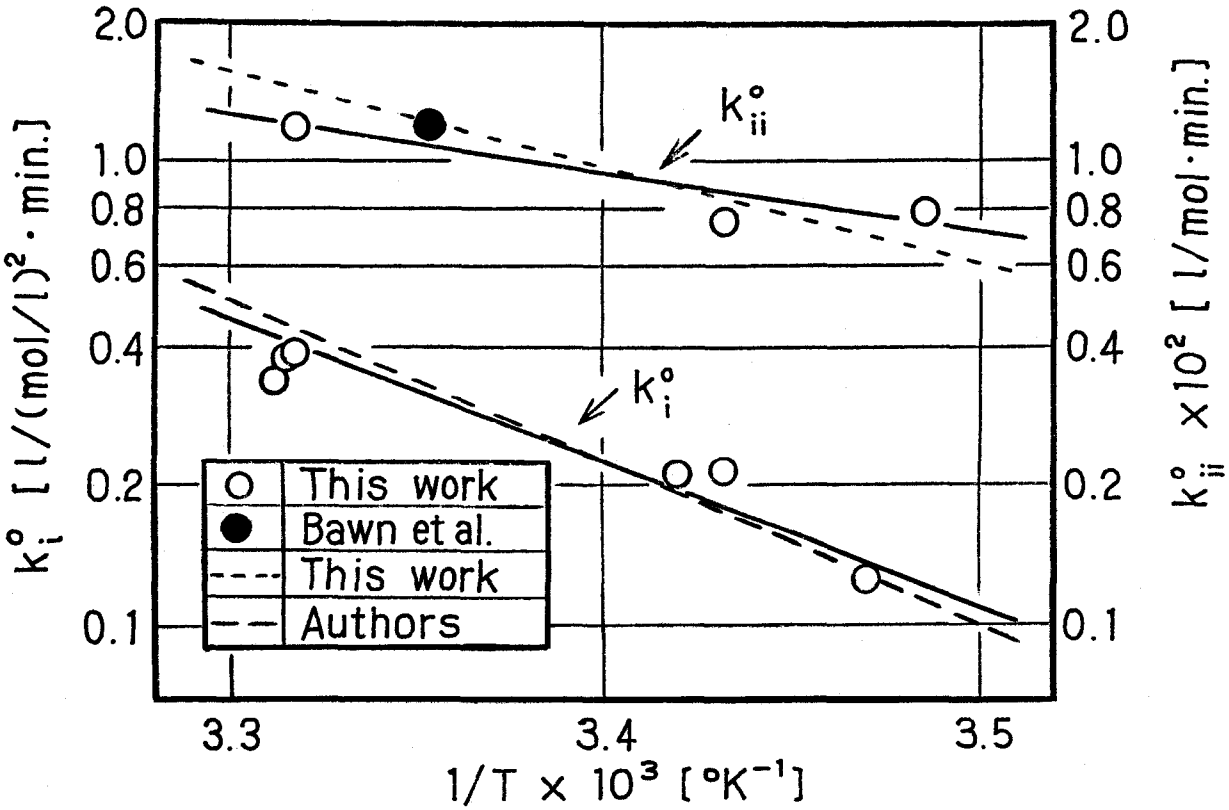


Fig. 2·16 Comparison of the present results with the previous ones on initial rate constants.

に起因している。しかし従来の諸研究では初期反応過程に対して反応機構が解明されているにすぎず，反応経過全般を表わす統一的な反応速度式は提出されていない。この複雑な反応経過を表現するために，ここでは工学的な観点から反応(i)，(ii)の速度定数k_i，k_{ii}の実験的関数を求めた。その際本反応系では生成してくる酸の影響を受けるとされていること[40,41,76]を考慮して，k_i，k_{ii}を$[RCO_2H]/[RCHO]_0$と相関させ，温度15～30℃，$[RCHO]_0=1.3\sim 3.4$ mol/l，$[RCO_2H]/[RCHO]_0=0\sim 2.5\times10^{-2}$の範囲内で，ほぼ反応条件に無関係に次の結果を得た。

$$k_i/k_i^0 = 0.2 + 0.8\exp(-K_1[RCO_2H]/[RCHO]_0) \qquad (2\cdot19)$$

$$k_{ii}/k_{ii}^0 = \exp(-K_2[RCO_2H]/[RCHO]_0) + \exp(-K_3[RCHO]_0^2/[RCO_2H]^2) \qquad (2\cdot20)$$

$$K_1 = 500.0, \qquad K_2 = 220.0, \qquad K_3 = 0.000288$$

Fig.2·17には，Eqs.(2·19)，(2·20)を用いた場合の計算結果(鎖線)の他に，k_iまたはk_{ii}を平均的な一定値とした場合の結果をも示した。なお以上の計算はすべて大阪大学大型電子計算機センターNEAC 2200によった。

4.5 考　　察

4.5.1 操作条件による律速段階の変化

Eq.(2·16)から明らかなように$k_0 \equiv 1/(1/k_La + k_1)$は，みかけの速度定数であり，実際に容易に求められる値である。一般にk_1は$e^{-E/RT}$および$C_{BL}{}^n$に，k_Laはガス空塔速度u_Gまたは撹拌回転数Nに比例するため，操作条件によって拡散，反応両抵抗の占める割合，したがってk_0が変化する。たとえば定温，C_{BL}一定下でu_GまたはNを大きくしていけば，しだいに化学反応律速となりk_0は一定値k_1に等しくなる。しかし気液の相対速度および気泡の細分化の程度，したがってk_Laの増加には限度があるため，k_0あるいはR_Aの，u_GまたはNに対する依存性が無視できても必ずしも反応律速とは限らない。また本研究のようにk_Laのu_G依存性がかなり小さい場合には，拡散律速の場合でも反応律速に近い領域として扱われる恐れがある。

いま本反応系について反応抵抗と拡散抵抗の比k_La/k_1の各種操作条件下の値を計算すると，気泡塔および平面接触撹拌槽の場合に対して，例えばアルデヒド濃度C_{BL}が2 mol/lのときには，それぞれ$k_La/k_1 = 3\sim8$および0.04～0.06となり，後者における物質移動抵抗が極めて大きいことがわかる。したがって反応速度の解析のためには気泡塔が適していることがわかる。

4.5.2 反応経過に及ぼす生成安息香酸の影響

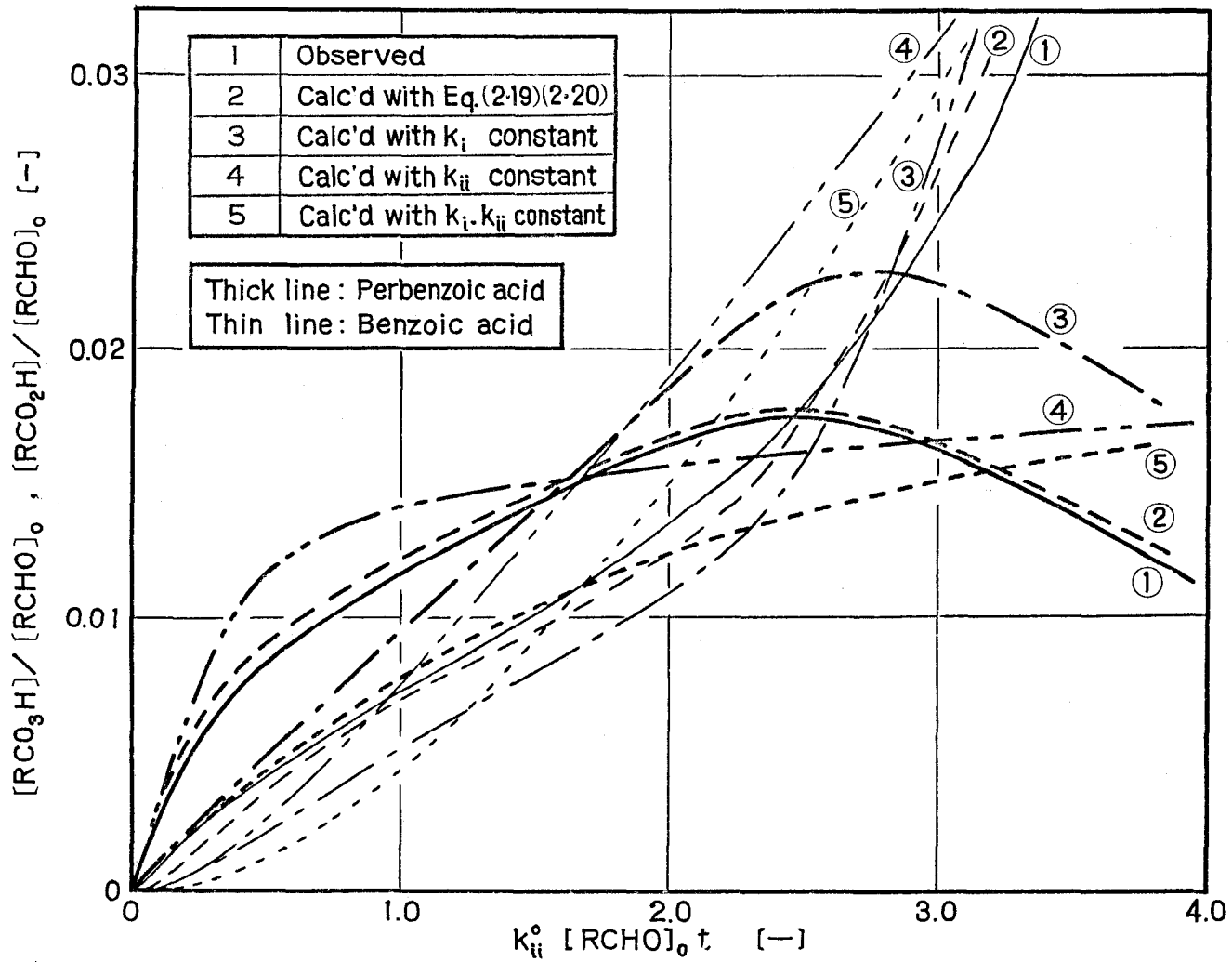


Fig. 2·17 Courses of the reaction calculated with various rate coefficients used.

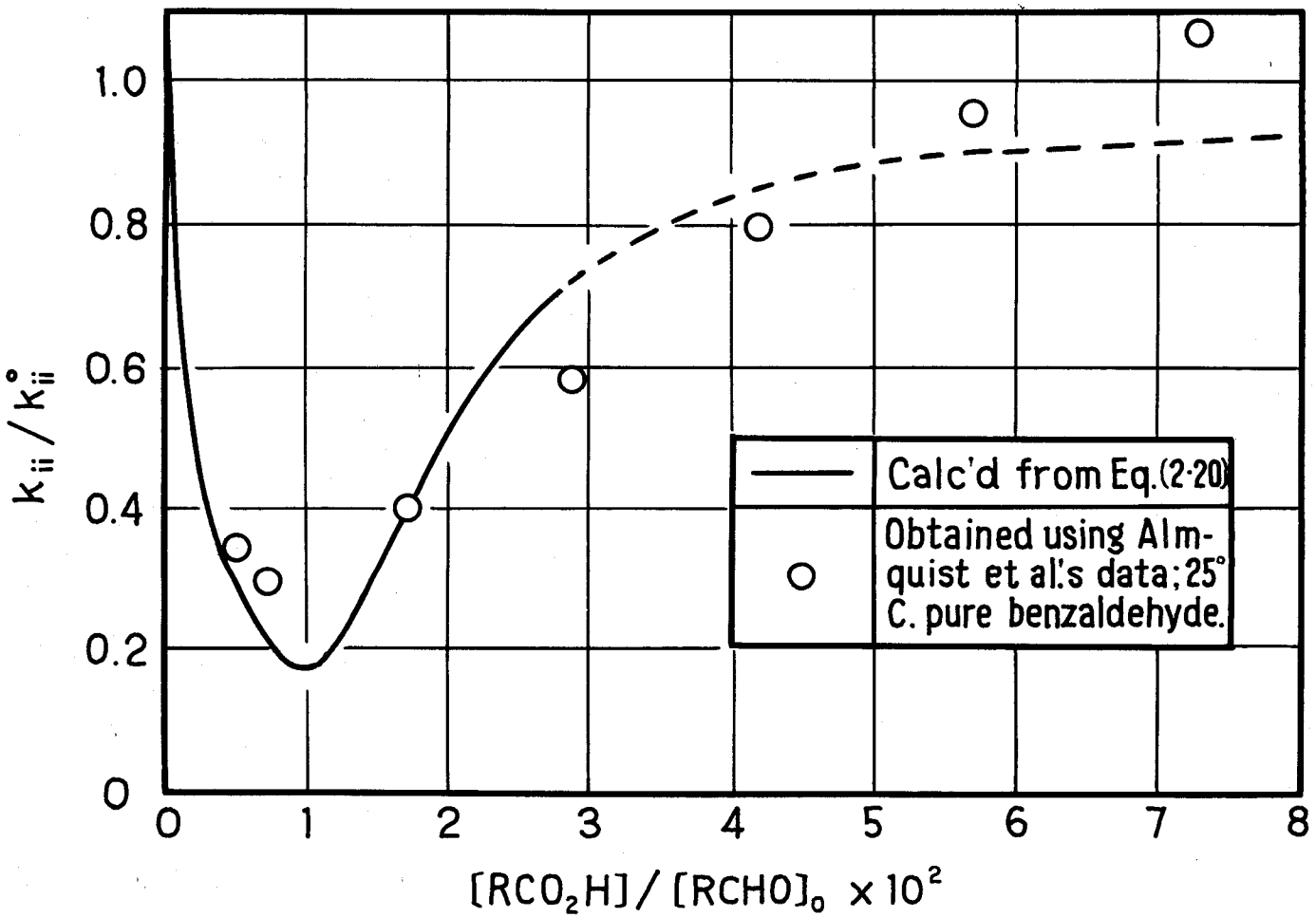


Fig. 2·18 Comparison of the present result with that obtained from previous data on the rate coefficient k_{ii}.

ベンズアルデヒドの液相空気酸化では，酸の蓄積とともに酸素吸収速度が反応初期に著しく低下し，その後ほぼ一定になることが従来の諸研究[10,40,41,76]によって明らかにされており，Eq.(2·19)はこれとよく一致している。

一方酸生成速度に及ぼす酸の影響に関してはAlmquistら[1]によって安息香酸がかなり蓄積するまでの反応経過が追跡されている。彼らのデータを解析したところ，Fig.2·18に示すようにEq.(2·20)は本実験条件の範囲をはるかに越えた場合のk_{ii}の経時変化をも，ほぼ説明していることがわかった。

4.6 結　　言

本研究ではベンズアルデヒドの液相空気酸化反応に対して，直列過程モデルが適用できることがわかった。また反応律速条件下で得た初期反応速度式は既報の結果とよく一致した。さらに複雑な反応経過全般を，生成安息香酸の影響を考慮した実験的速度式で表わした。

5. 結　　論

気液系反応操作の設計のみならず，反応機構解明の見地からも重要な問題である，化学反応速度の決定法について検討し，ベンゼンを溶媒としたベンズアルデヒドの液相空気酸化反応に関して，次のような結論を得た。

(1) ベンゼン溶媒中でのベンズアルデヒドと溶解酸素との酸化反応速度を測定する目的でポーラログラフ分析法による，これら反応物質の定量法を確立した。酸素の定量の場合には，空気中の酸素の混入を避ける必要があるため，試料調製から電解セルへの試料送入に至る一連の気密装置を製作使用した。

(2) 反応物質の物質移動過程の影響を完全に除去するために注射筒型微小回分反応器を製作使用して，液相内の反応経過をポーラログラフにより追跡し，化学反応速度式を決定した。また，この結果が同条件下における既往の結果と異なるのは，従来の気液混合吸収法による反応速度の測定法では，酸素の物質移動過程が支配的になっていることに起因することを明らかにした。

(3) 本反応系における総括反応速度の解析に対して，溶解ガスの液境膜内物理拡散と液本体内反応の直列過程モデルが実際に適用できることを明らかにし，反応抵抗と拡散抵抗を分離した。ついで化学反応律速条件下で速度解析し，初期反応速度については，上の均相法で得た結果とよく一致することを確認し，一方複雑な反応経過全般については，実験式の形で生成安息香酸の影響を考慮した速度式を決定した。

第3章　気液系反応操作

1．緒　　言

実際の反応操作においては，副反応を伴う複雑な反応を扱うことが多く，このような気液系複合反応操作の設計法を確立することは重要である。第3章においては，実際的な見地から，気液系複合反応操作の簡略化した設計法を開発することを目的とした。

そのために，まず第2節では，化学反応特性を第2章，第3節に述べた，均相法による速度解析法に従って把握し，その結果に基づき操作設計の観点から，化学反応の扱いをできる限り簡略化することを試みた。

一方，気液界面近傍の物質移動の影響を評価するために，単一反応の場合のように拡散方程式を解くという手法を，そのまま複合反応の場合に拡張することは，扱いを徒らに複雑化させるだけである。第3節では第1章で明らかにした拡散抵抗と反応抵抗の相対的大きさによる各種律速過程に関する知見に基づいて，総括反応速度を簡単な形で表現することを検討した。この結果を用いて反応装置の特性に適合した簡単な反応器モデルを設定し，装置単位容積あたりについて，各反応成分の物質収支を立てることによって，簡単な設計式を導びくことを検討した。こうして得られた設計式を解き，反応率，収率および生成物分布に及ぼす気液の流量，濃度など各種操作条件ならびに液回分式，流通式（気液並流，向流）など操作方式の差異の影響について解析した。

第4および5節では，それぞれ液回分式および流通式気泡塔を用いてフェノールの塩素化反応実験を行い，実測値と計算値とを比較し，本設計理論式の妥当性を検討した。

2. フェノールの塩素化反応速度の解析[49]

これまでフェノールの塩素化反応の速度論的研究はあまりなされていない。Leeら[34]は緩衝水溶液中で，均相塩素化反応を実施し，反応速度定数が pH によって複雑に影響され，数千倍も変化することを明らかにしている。一方，SOboleVら[64]は，液体フェノール中に塩素ガスを通気して塩素化反応を行い，各生成物濃度の極大値の解析から，速度定数比を求めている。しかし彼等の結果は，極めて迅速な反応を伴う不均一相反応を，反応律速の場合の速度式に基づいて解析し，物質移動の影響を考慮していない点で疑問がある。

ここでは，拡散の影響を除くために四塩化炭素溶液中で均相塩素化反応を行い，総括的な生成物分布の解析から速度定数を決定することは困難であるため，各種の中間生成物を出発物質とした塩素化速度を解析することによって，本反応を構成している各段の速度定数を決定した。

2. 1 実 験

反応器は，第2章，第3節で使用した，容量200ml のガラス製注射筒型回分反応器である。所定濃度のフェノール類の四塩化炭素溶液を，反応器へ所定量注入し，マグネチックスターラーで攪拌しつつ恒温水槽中で反応温度に保った。一方塩素ガスを溶解させて反応温度に予熱した四塩化炭素溶液を送入して反応を開始させた。適時，試料採取し，液組成を分析した。溶解塩素濃度はチオ硫酸ソーダ法で決定し，フェノール類はガスクロマトグラフを用いて分析した[31]。

2. 2 実験結果の解析

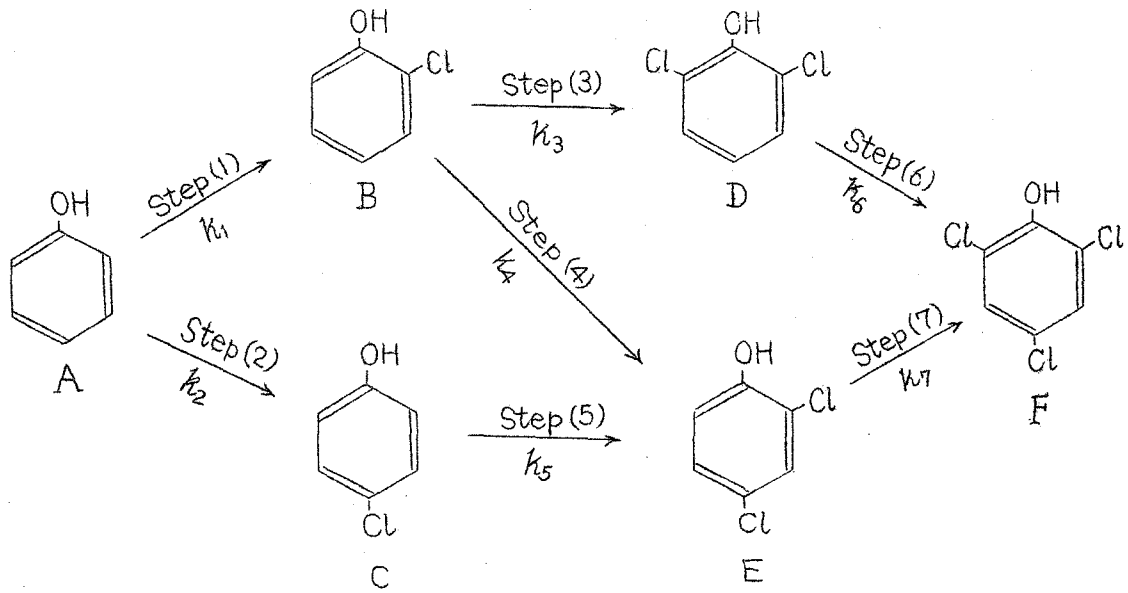
従来報告されている速度定数値の間には，研究者によって大きな差があるが，反応経路がFig. 3.1のように表わされる点では，一致した結論が得られている。一般にフェノール類の塩素化反応は，フェノール類と塩素陽イオンとの置換反応で複雑な反応機構に従うものと考えられるが，ここでは，各段の反応(1)～(7)は塩素 G およびフェノール類 A～E，それぞれについて1次の2次反応とする。すると各反応成分濃度の変化速度は次のように表わされる。

$$-\frac{dA}{dt}=(k_1+k_2)\,AG \quad (3.1), \qquad \frac{dB}{dt}=k_1\,AG-(k_3+k_4)\,BG \quad (3.2)$$

$$\frac{dC}{dt}=k_2\,AG-k_5\,CG \quad (3.3), \qquad \frac{dD}{dt}=k_3\,BG-k_6\,DG \quad (3.4)$$

$$\frac{dE}{dt}=k_4\,BG+k_5\,CG-k_7\,EG \quad (3.5)$$

Fig.3.2には，生成物分布の実測結果の一例を示した。迅速な反応(1)および(2)については，一定時間の間の反応量を解析することによって，速度定数 k_1 および k_2 を次のようにして決定するこ



A : phenol

B : *o*-chlorophenol

C : *p*-chlorophenol

D : 2, 6-dichlorophenol

E : 2, 4-dichlorophenol

F : 2, 4, 6-trichlorophenol

Fig, 3, 1 Reaction scheme for chlorination of phenol

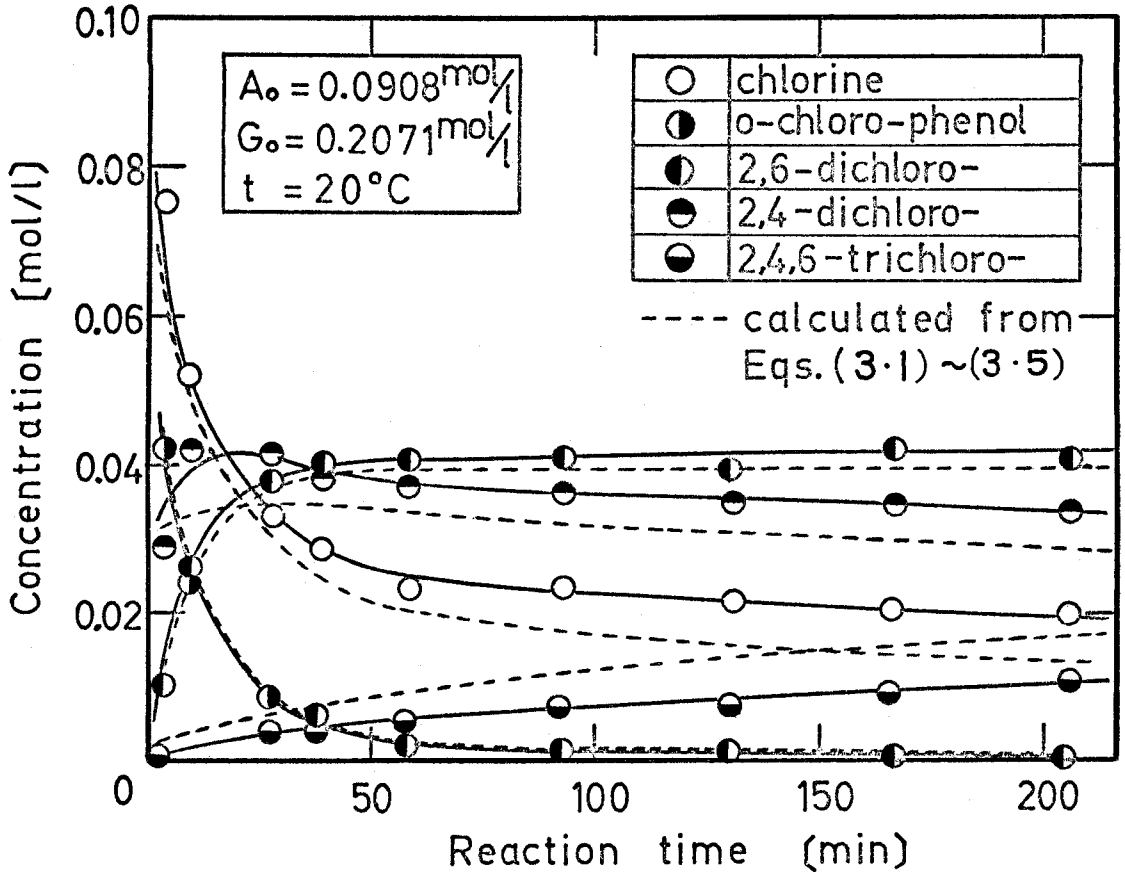
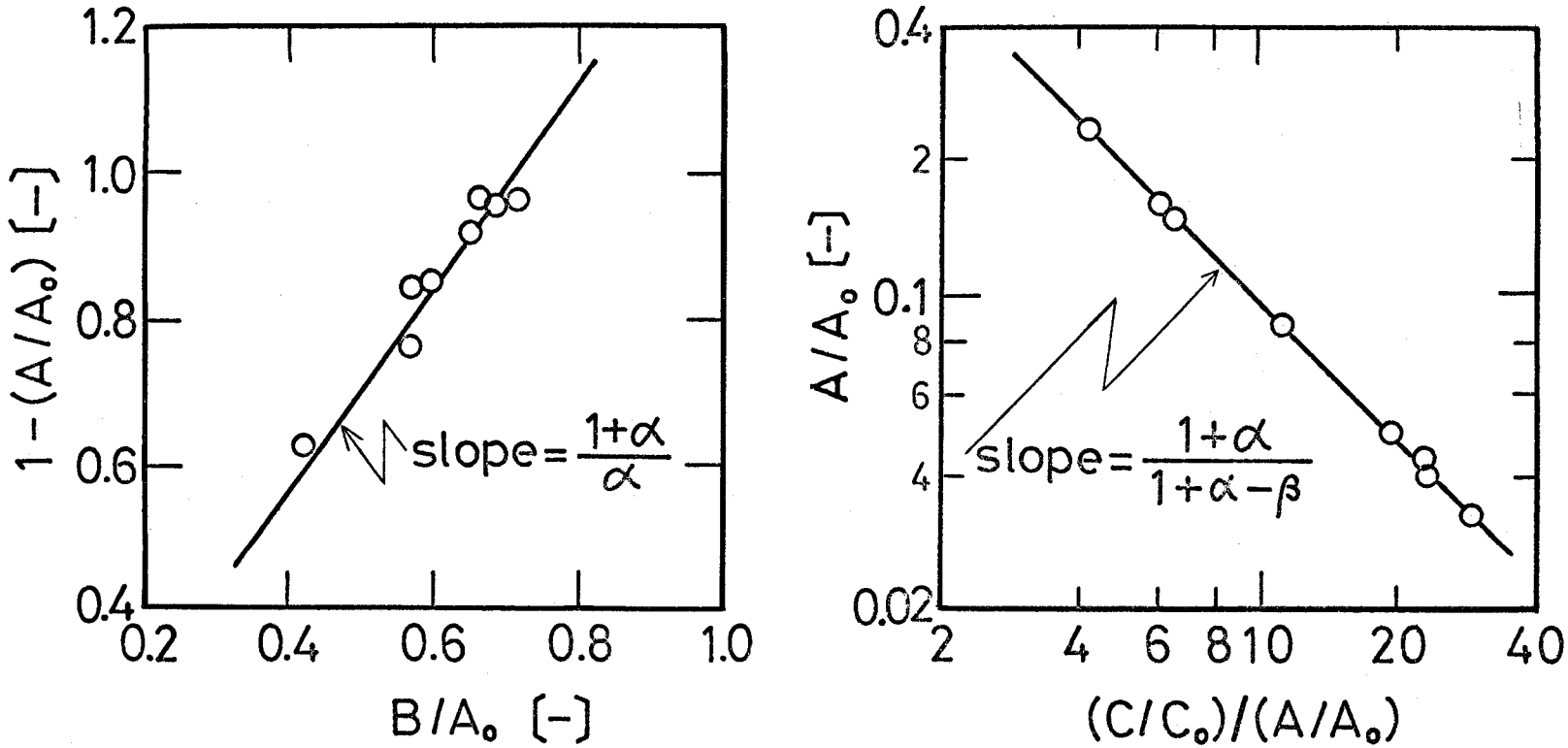


Fig. 3·2 Course of homogeneous chlorination of phenol.



(a) Determination of $\alpha = k_1/k_2$

(b) Determination of $\beta = k_5/k_2$

Fig. 3·3 Determination of k_1 and k_2.

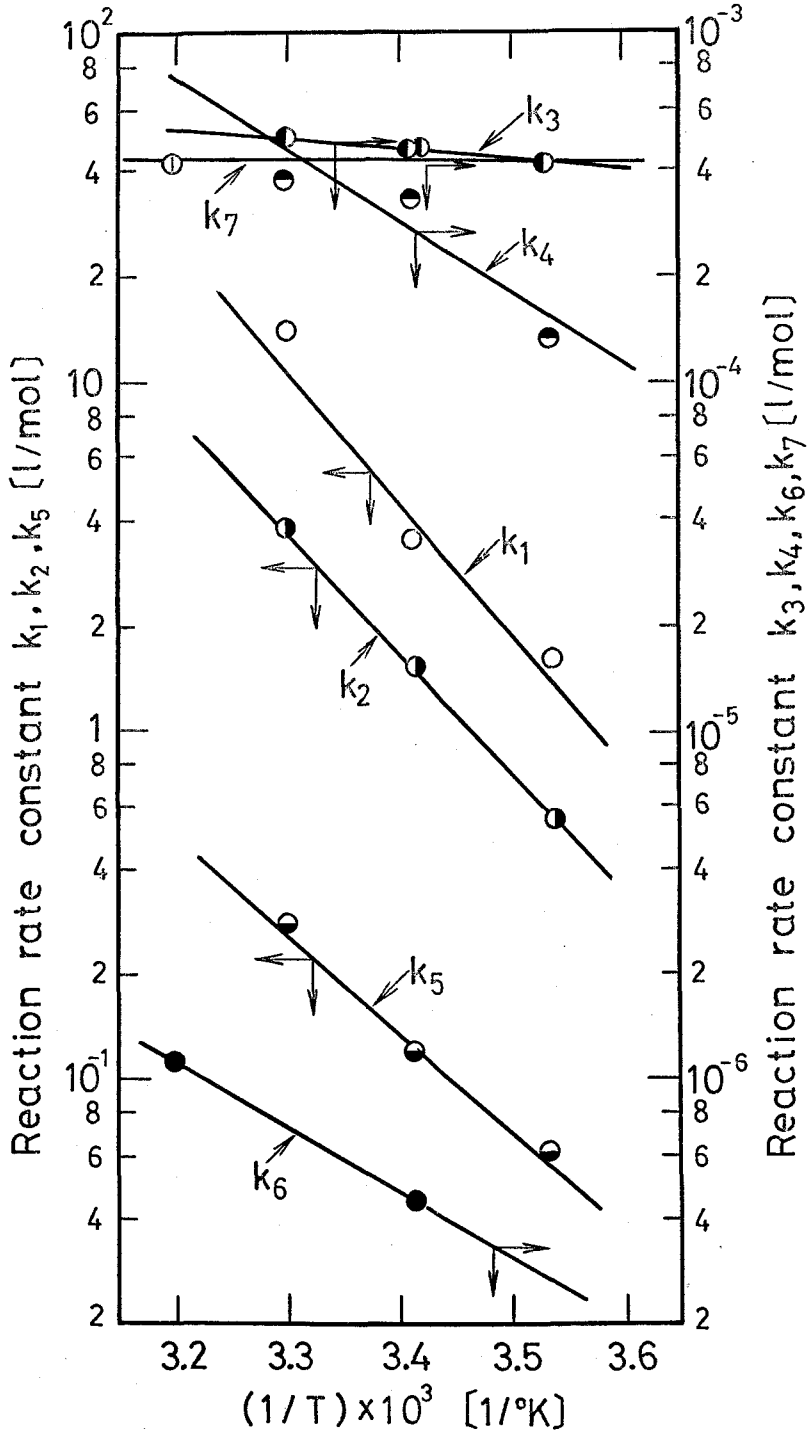


Fig. 3·4 Reaction rate constants for chlorination of phenol.

とができる。

Eqs.(3.1) および (3.2) から時間 t を消去して積分すれば，o－クロルフェノール濃度は，次のようにフェノールの濃度の関数として表わされる。

$$\frac{B}{A_0}=\frac{k_1}{k_1+k_2-(k_3+k_4)}\left\{\left(\frac{A}{A_0}\right)^{\frac{k_3+k_4}{k_1+k_2}}-\left(\frac{A}{A_0}\right)\right\} \qquad (3.6)$$

同様にしてEq.(3.1) および (3.3) から，p－クロルフェノールに対する次式が得られる。

$$ln\left(\frac{A}{A_0}\right)=-\frac{k_1+k_2}{k_1+k_2-k_5}\ ln\ \frac{(C/A)+\{k_2/(k_1+k_2-k_5)\}}{(C_0/A_0)+\{k_2/(k_1+k_2-k_5)\}} \qquad (3.7)$$

ここで A_0 および C_0 は，それぞれフェノールおよび p－クロルフェノールの初濃度を表わす。

$k_1+k_2 \gg k_3+k_4$ の場合には，Eq.(3.6)は次のように簡単化される。

$$\frac{B}{A_0}=\frac{\alpha}{1+\alpha}\left(1-\frac{A}{A_0}\right) \qquad (3.8)$$

また C_0/A_0，$C/A \gg k_2/(k_1+k_2-k_5)$ なる条件下ではEq.(3.7) は次の形に還元される。

$$ln\left(\frac{A}{A_0}\right)=-\frac{1+\alpha}{1+\alpha-\beta}\ ln\ \left(\frac{C/C_0}{A/A_0}\right) \qquad (3.9)$$

ここで $\alpha=k_1/k_2$ および $\beta=k_5/k_2$ である。

Eqs.(3.8) および (3.9) に基づいて実験データを整理した結果をFig.3.3(a)および(b)に示す。別個に求められる k_5 の値を用いて，直線の傾きから k_1，k_2 を決定した。

O－クロルフェノールの塩素化反応（3）および（4）は併発反応である。従って k_3 および k_4 は通常の方法によって決定される。k_5，k_6 および k_7 はそれぞれ反応(5)，(6)および(7) の各塩素化反応実験から得られる。

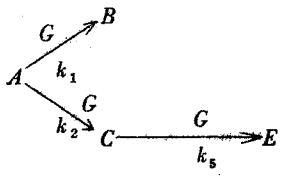
種々の温度で得られた速度定数値 $k_1 \sim k_7$ を，アレニウスプロットの形でFig.3.4に示した。

得られた速度定数値を用いてEqs.(3.1)～(3.5)から計算される生成物分布をFig.3.2に点線で示した。実験誤差および O－クロルフェノール濃度の実測値に基づいた相対的な生成物分布であることを考慮すれば計算値と実測値との一致は満足できる。

以上の解析によって各段の速度定数の間には，次の関係が成り立つことがわかった。

$$k_1,\ k_2 > k_5 \gg k_3,\ k_4,\ k_6,\ k_7$$

したがってフェノールが消失するまでの反応経路は次のように簡単化される。



3. 反応器モデル[49)]

最近，気液系複合反応に関する研究は数多く発表されている。しかし従来の研究では，主として気液界面近傍の物質移動が選択率および総括反応速度に及ぼす影響を検討することに重点が置かれている[13,14,25,67,68,73)]選択率は反応器の特性および操作条件によって影響されるが，このような問題を扱った研究は少なく，拡散の影響がない場合に対して二，三報告されているにすぎない[37,53,65)]。

複合反応操作の設計，解析のためには，実際に適用し易い簡単な反応器モデルを開発することが重要である。

ここでは，律速段階を液境膜内での反応が支配的な場合および液本体内での反応が支配的な場合とに大別して，気泡分散型反応装置を用いる複合反応操作に対するモデル式を提出した。つぎに液回分式気泡塔を用いてフェノールの塩素化反応実験を行い，前節の反応速度の解析結果を基礎データとして本モデル式の妥当性を検討した。

3. 1 基礎式

液回分式気泡塔反応操作を考え，解析にあたり，次の仮定を設ける。

1. 気相は押し出し流れ，液相は完全混合とする。
2. 気液界面近傍の物質移動は二重境膜説に準拠する。
3. 反応液の粘度，液相拡散係数などの物性値は反応経過中一定である。

気相中の反応成分 G の分圧 P_G の減少速度は，気液界面を通しての物質移動速度に等しく，次式が成り立つ。

$$-\left(\frac{v_b}{RT}\right)\left(\frac{dP_G}{dz}\right)=k_G\,a'\,(P_G-HG_i)=N_G\,a' \qquad (3.10)$$

ここで v_b は気泡上昇速度，a' は気相単位容積あたりの気液界面積，G_i は任意の塔高さ z における，液相中に溶解した G の界面濃度，および N_G は任意の位置における，単位界面積あたりの G の吸収速度である。

液側反応成分の液本体濃度 A_l，B_l，C_l および E_l の変化速度は，擬定常状態の仮定の下で

液境膜端での拡散速度と液本体内での反応速度の和で表わされる。したがって各液側反応成分に対する4つの基礎式が導かれる。しかし後述する物質収支によって B_l および E_l は A_l , C_l に依存するので，液側反応成分濃度の経時変化は，A および C に対する次の2つの微分方程式によって表わされる。

$$-(v-x_l)\frac{dA_l}{dt}=D_A\left(\frac{dA}{dx}\right)_{x=x_l}+(k_1+k_2)A_lG_l(v-x_l) \qquad (3.11)$$

$$(v-x_l)\frac{dC_l}{dt}=-D_C\left(\frac{dC}{dx}\right)_{x=x_l}+(k_2A_lG_l-k_5C_lG_l)(v-x_l) \qquad (3.12)$$

ここで v は単位界面積あたりの液量を表わす。

生成物 B および C は並発的に生成し，しかもこれら2つの反応の次数は同一である。したがって液相内での濃度分布とは無関係に，B および C（E に転化されたものを含む）を生成するために消費される出発物質 A の量の比は，速度定数 k_1 および k_2 の比に等しい。また A の反応量は B , C および E の生成量の和に等しい。これらの物質収支から最終生成物 B および E の液本体濃度 B_l , E_l は，A_l および C_l と次のように関係づけられる。

$$B_l=\frac{k_1}{k_1+k_2}(A_l^0-A_l)$$

$$E_l=A_l^0-(A_l+B_l+C_l)$$

初期および境界条件は次のとおりである。

$$t=0 \quad : \quad A_l=A_l^0 \quad B_l=C_l=E_l=0 \qquad (3.13)$$

$$z=0 \quad : \quad p_G=p_G^0 \qquad (3.14)$$

3. 2 近似解析解

設計式(3.10)～(3.12) を解くためには，液境膜端における拡散速度を評価する必要がある。一般に，複合反応系に対して，液境膜内での濃度分布を求めるために拡散方程式を解くことは，電子計算機を用いてもかなり煩雑である。ここでは，単一反応に対する吸収理論に基づいて気液界面近傍の濃度分布を，各律速段階毎に設定することによって，扱いを簡単化した。ここでは次の2つの場合をとりあげた。

(1) 液境膜内での反応が支配的な場合

(2) 液本体内での反応が支配的な場合

それぞれの場合の気液界面近傍の濃度分布を Fig.3.5(a)および(b)に示す。(1)の場合が実現するため

の条件は，$\gamma=\sqrt{(k_1+k_2)A_iD_G}/k_L>>1$，かつ $q\equiv D_AA_i/D_G\overline{G}_i<<\gamma$ であり，(2) の場合に対しては $\gamma<<1$ である[9,55]。

したがって，(1) の場合には，基礎式(3.11) および (3.12) において液本体での反応速度を表わす項が無視でき，(2) の場合には拡散速度項が無視される。

3. 2. 1　液境膜内での反応が支配的な場合

反応面 $x=x_f$ で生成した B および C は，領域 $x_f<x<x_i$ では溶解塩素が存在しないから，この領域を物理拡散して液本体に達する。この場合，C から E への塩素化反応 (5) の反応速度と C の拡散速度の比によって，Fig.3.5(a－1) および (a－2) に示すように，さらに2つの場合に分かれる。これら2つの場合が成り立つための条件は，近似的に，それぞれ，$\sqrt{k_5C_iD_G}/k_L>>1$ および $\sqrt{k_5C_iD_G}/k_L<<1$ で与えられる。したがって，これら2つの場合に，A の同一反応率に対して，それぞれ C の収率の最小値および最大値が得られる。

(1)　C が反応消失する場合(Fig.3.5 (a－1))

簡単化のために，反応面の位置 x_f および溶解ガスの界面濃度 G_i は第1段目の瞬間的な反応によって決まるものとする。すると単一の瞬間反応を伴うガス吸収理論[9]から G_i は次のように表わされる。

$$G_i=\frac{k_G\,p_G-k_L(D_A/D_G)\,A_i}{k_L+k_G\,H} \qquad (3.15)$$

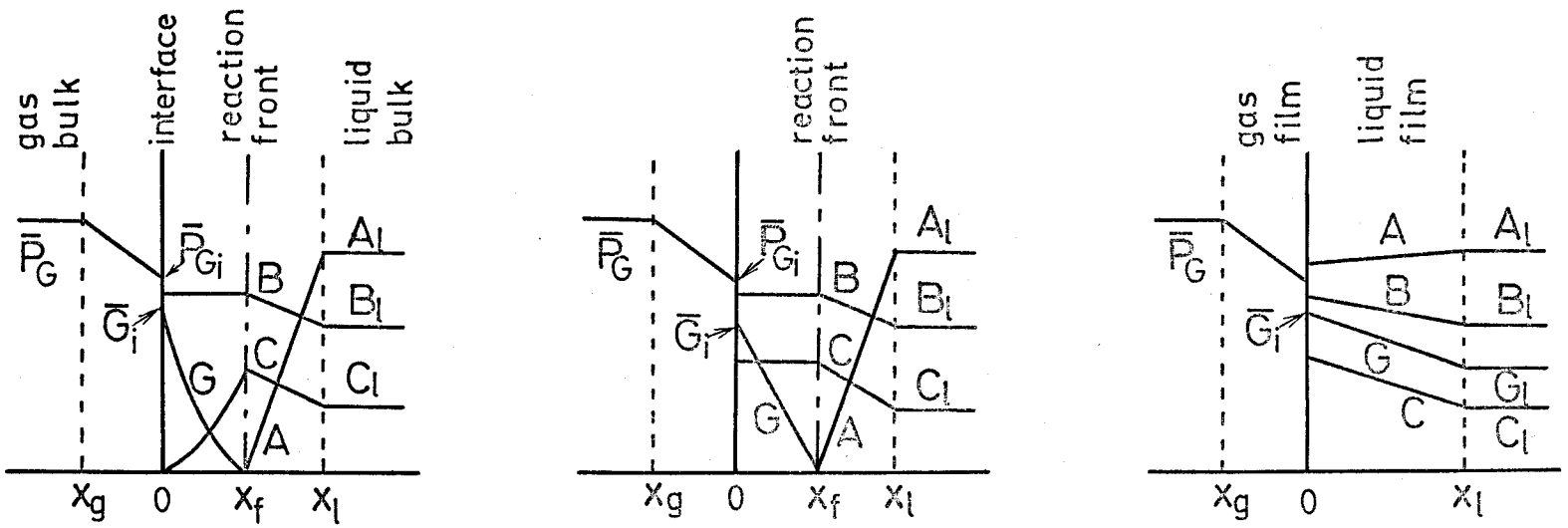
この関係を用いて式(3.10) を積分すると，瞬間反応を伴う場合の塔平均ガス分圧 $\overline{p}_G$ が次のように得られる。

$$\overline{p}_G=\left(\frac{1}{L}\right)\int_0^L p_G\,dz=Up_G^0-(1-U)\left(\frac{D_A}{D_G}\right)HA_i \qquad (3.16)$$

ここで $Q=K_G\,a'\,RTL/v_b$，$K_G=1/\{(1/k_G)+(H/k_L)\}$ および $U=(1-e^{-Q})/Q$ である。

基礎式 (3.11) および (3.12) 中の拡散速度を表わす項，$D_A\,(D_A/dx)_{x=x_i}$ および $D_C\,(dC/dx)_{x=x_i}$ を，それぞれ N_A および N_C とすると，これらは液境膜内での次のような物質収支から求められる。反応面で生成した C の量は，液本体へ物理的に拡散する量と領域 $o<x<x_f$ で反応消費される量との和に等しく，また G の平均吸収速度 $\overline{N_G}$ は，液境膜内で溶解ガス G が A および C と反応する速度に等しい。したがって N_A および N_C は次のように表わされる。

$$N_A=D_A\left(\frac{dA}{dx}\right)_{x=x_i}=k_L\left\{\overline{G}_i+\left(\frac{D_A}{D_G}\right)A_i\right\} \qquad (3.17)$$



(a-1) Diffusion-controlled process with appreciable degradation of C, case (1-1)

(a-2) Diffusion-controlled process with no degradation of C, case (1-2)

(b) Reaction-controlled process, case (2)

Fig. 3·5 Concentration gradients near gas-liquid interface.

$$N_C = -D_C\left(\frac{dC}{dx}\right)_{x=x_l} = D_C\,\frac{C_f - C_l}{x_l - x_f}$$

$$= \left(\frac{k_2}{k_1 + k_2}\right)N_A - (\bar{N}_G - N_A) \qquad (3.18)$$

ここで $\bar{G}_i$ は $\bar{p}_G$ に対応する G の気液界面濃度であり，Eq.(3.15) において p_G の代わりに $\bar{p}_G$ として得られる。

吸収速度 $\bar{N}_G$ は次のように表わされる。

$$\bar{N}_G = \beta_C\, k_L \left\{ \bar{G}_i + \left(\frac{D_A}{D_G}\right)A_l \right\} = \beta_C N_A \qquad (3.19)$$

$$\beta_C = 1 + \frac{D_C\, C_f}{D_G\, \bar{G}_i} = 1 + \frac{\{ k_2 / (k_1 + k_2) \}\, D_A\, A_l + D_C\, C_l}{D_G\, \bar{G}_i + D_A\, A_l} \qquad (3.20)$$

ここで β_C は C の塩素化反応(5)を伴う場合と伴わない場合の吸収速度の比である。Eq.(3.20) の誘導に際して，反応面における C の濃度 C_f は液本体濃度と仮想されている。[55]

このように N_A および N_C は，液側反応物質 A および C の液本体濃度 A_l，C_l およびガス側反応物質 G の平均分圧 $\bar{p}_G$ の関数の形で表わすことができる。これら2つの拡散速度を，反応速度項を無視した基礎式に適用すれば，得られる微分方程式は，与えられた初期条件下で解析的に解くことができる。結果をTable 3.1 に示す。これらは，反応経過に及ぼす操作条件の影響を示している。

(2) C が反応消失しない場合（Fig 3.5(a－2)）

この場合には反応面で生成した C がすべて液本体へ拡散していき，反応経過はみかけ上単純な並発反応とみなされる。したがって B および C の液本体濃度 B_l，C_l は，Table 3.1のように表わされる。

また，A の液本体濃度 A_l の経時変化は Eq.(3.21) によって与えられる。

領域，$o < x < x_f$ においては，C は G と反応しないため，G の吸収速度は A の液本体濃度の変化速度に等しくなる（$\beta_C = 1$）。

Table 3.1 Solutions describing the effects of operating variables on the progressive change of the gas and liquid compositions for various rate-controlling processes

Case 1 The reactions predominant in the liquid film

(1-1) Appreciable degradation of C

(gas and liquid compositions)

$$\frac{\bar{p}_G}{p_G^0} = U - (1-U)\left(\frac{D_A}{D_G}\right)\left(\frac{1}{p}\right)\left(\frac{A_l}{A_l^0}\right) \tag{3.16}$$

$$\frac{A_l}{A_l^0} = \left\{ 1 + \frac{p}{(D_A/D_G)} \right\} e^{-Mt} - \frac{p}{(D_A/D_G)} \tag{3.21}$$

$$\frac{B_l}{A_l^0} = \left(\frac{k_1}{k_1+k_2}\right)\left(1 - \frac{A_l}{A_l^0}\right) \tag{3.22}$$

$$\frac{C_l}{A_l^0} = \frac{N_2}{N_1 - M}\left(e^{-Mt} - e^{-N_1 t}\right) + \frac{N_3}{N_1}\left(1 - e^{-N_1 t}\right) \tag{3.23}$$

(absorption rate)

Eq. (3.19)

(1-2) No degradation of C

(gas and liquid compositions)

Expressions for $\bar{p}_G$, A_l, B_l and E_l are the same equations as in the case (1-1)

$$\frac{C_l}{A_l^0} = \left(\frac{k_2}{k_1+k_2}\right)\left(1 - \frac{A_l}{A_l^0}\right) \tag{3.25}$$

(absorption rate)

Eq. (3.19) with $\beta_C = 1$

Case 2 The reactions predominant in the liquid bulk

(gas and liquid compositions)

$$\frac{\bar{p}_G}{p_G^0} = \left(1 - \frac{HG_l}{p_G^0}\right)U + \left(\frac{HG_l}{p_G^0}\right) \tag{3.28}$$

$$\frac{HG_l}{p_G^0} = \frac{UV}{\left(\frac{S_2}{S_1 - 1}\right)\left\{\left(\frac{A_l}{A_l^0}\right)^{1/S_1} - \frac{A_l}{A_l^0}\right\} + UV + \left(\frac{A_l}{A_l^0}\right)} \tag{3.29}$$

$$PU\,(K_L a t) = \frac{S_1 S_2}{S_1 - 1}\left(\frac{A_l}{A_l^0}\right)^{1/S_1} + \frac{S_1 - 1 - S_2}{S_1 - 1}\left(\frac{A_l}{A_l^0}\right)$$

$$+ UV \ln\left(\frac{A_l}{A_l^0}\right) - (1 + S_2) \tag{3.30}$$

$$\frac{B_l}{A_l^0} = \left(\frac{k_1}{k_1 + k_2}\right)\left(1 - \frac{A_l}{A_l^0}\right) \tag{3.22}$$

$$\frac{C_l}{A_l^0} = \frac{S_1 S_2}{S_1 - 1}\left\{\left(\frac{A_l}{A_l^0}\right)^{1/S_1} - \left(\frac{A_l}{A_l^0}\right)\right\} \tag{3.31}$$

$$\frac{E_l}{A_l^0} \equiv 1 - \left\{\left(\frac{A_l}{A_l^0}\right) + \left(\frac{B_l}{A_l^0}\right) + \left(\frac{C_l}{A_l^0}\right)\right\} \tag{3.24}$$

(absorption rate)

Eq. (3.27)

Where

$$P = \frac{p_G^0}{HA_l^0}, \quad M = \left(\frac{HK_G}{v - x_l}\right)\left(\frac{D_A}{D_G}\right)U, \quad N_1 = \left(\frac{k_L}{v - x_l}\right)\left(\frac{D_G}{D_G}\right),$$

$$N_2 = \frac{k_2}{k_1 + k_2}\left\{M - \left(\frac{k_L}{v - x_l}\right)\left(\frac{D_A}{D_G}\right)\right\}\left\{1 + \frac{P}{(D_A/D_G)}\right\}$$

$$N_3 = \left(\frac{k_2}{k_1 + k_2}\right)\left(\frac{k_L}{v - x_l}\right)P, \quad V = \frac{K_L a}{(k_1 + k_2)A_l^0},$$

$$S_1 = \frac{k_1 + k_2}{k_5}, \quad S_2 = \frac{k_2}{k_1 + k_2}$$

3. 2. 2　液本体内での反応が支配的な場合

溶解ガスが液本体内に存在するため，Eq.(3.10) は次の形に表わすことができる。

$$-\left(\frac{v_b}{RT}\right)\left(\frac{dP_G}{dz}\right)=K_G\,a'\,(P_G-HG_l) \tag{3.26}$$

ここで G_l は溶解ガス G の液本体濃度である。

拡散過程と反応過程が直列に起こるとき，溶解ガスの拡散速度は液本体内での反応消失速度に等しい。従って単位液量あたりの吸収速度 $N_G\,a$ は，次のように表わされる。

$$N_G\,a=K_L\,a\left(\frac{P_G}{H}-G_l\right)=\{(k_1+k_2)A_l+k_5C_l\}G_l \tag{3.27}$$

ここで a は単位液量あたりの気液界面積である。Eq.(3.27)を用いて単純化された基礎式を解くと，Table 3.1のEqs.(3.28)～(3.29) のように，反応経過を表わす解が得られる。

3．3　反応率および収率に及ぼす操作条件の影響

上で展開したモデルは，単純化のために，ある程度その適用性に限界があることは免れない。しかし反応操作設計のためには，簡単な反応器モデルは実用上極めて有力な指針となる。ここでは，2，3の律速段階の場合をとりあげたが，実際上重要な場合は，多くの場合これらに含まれる。

反応系固有のパラメーター，k_1/k_2，k_2/k_5，D_A/D_G および D_C/D_G などの一定値に対して，操作パラメーター $P\equiv P_G^0/HA_l^0$ および $Q\equiv K_G\,a'\,RTL/v_b$ が反応率および収率に及ぼす影響を，それぞれFigs.3.6 (a) および (b) に示した。

3. 3. 1　気液の初濃度比 $P\,(=P_G^0/HA_l^0)$ の影響

Fig.3.6 (a) から，P の値が大きいほど反応時間が短くてすむことがわかる。

C が後続する反応によって消失する場合には，Fig.3.6 (b) からわかるように，P の値が大きいほど C の収率が大きくなっている。これは，P が増大するにつれて，反応面が液本体の方へ移行するためである。

さらに，液本体内での反応が支配的な場合には，反応率と収率の関係は，反応条件に無関係に，反応(2)と反応(5)の速度定数比 $\beta=k_5/k_2$ によって一義的に決定され，しかも均相反応の場合の結果と同一である。液境膜内での反応が無視できない場合には，C の収率は，反応系および反応条件に従って，2つの極限の場合の中間値をとっており，条件によっては均相反応の場合よりも高くなることがわかる。

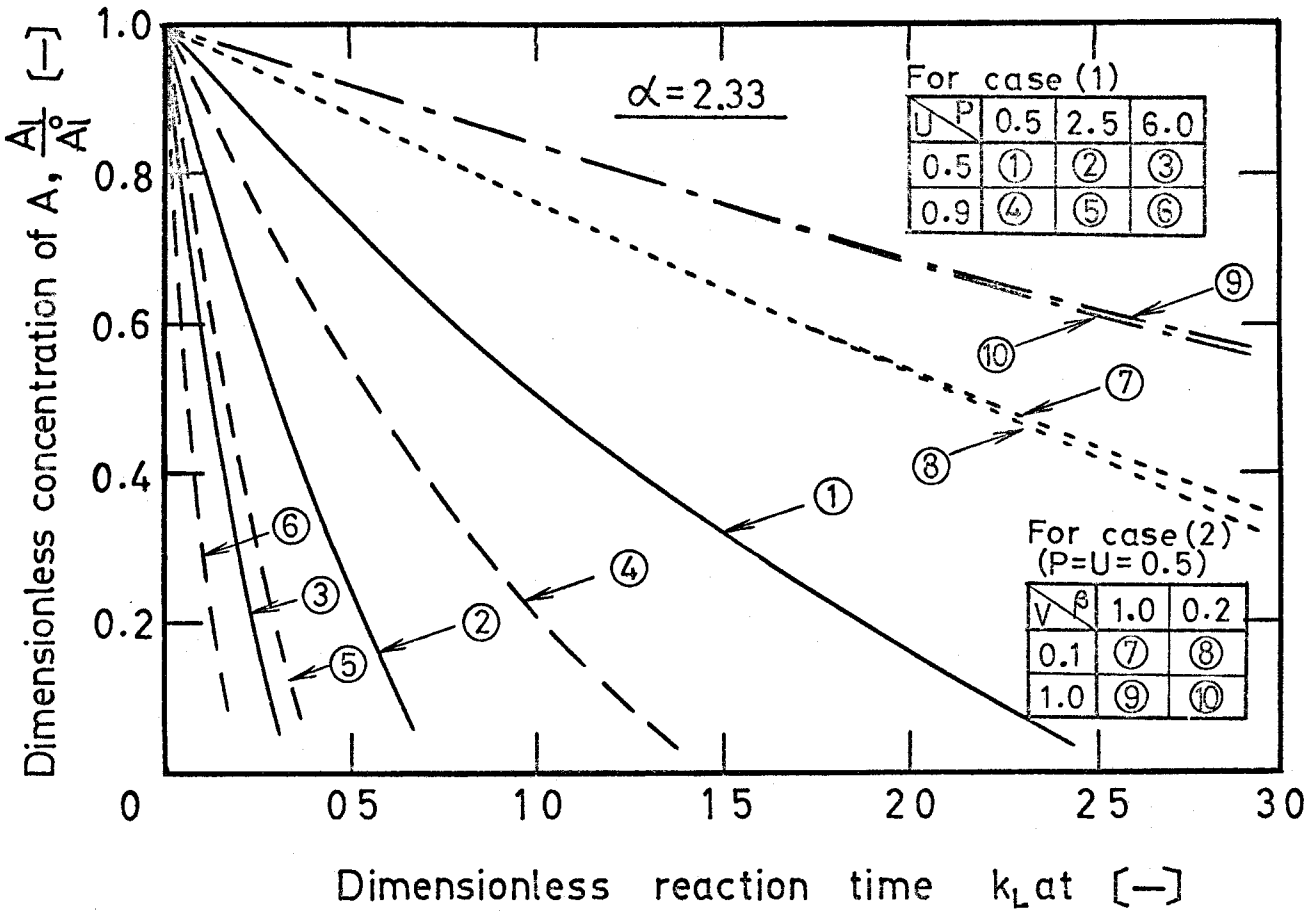


Fig. 3·6(a) Effect of P and U on conversion.

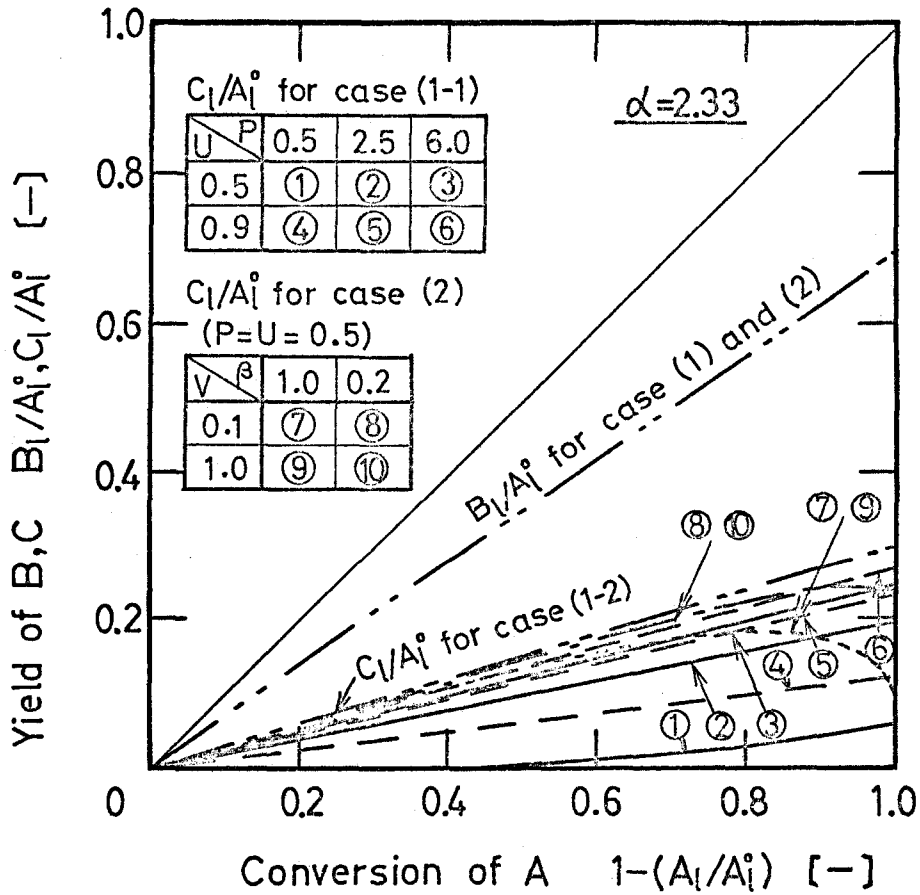


Fig. 3·6 (b) Effect of P and U on yield.

3. 3. 2　気相平均滞留時間 Q ($= K_G a' RTL/v_b$) の影響

Eqs.(3.16) および (3.28) から明らかなように，このパラメーターは，主として気相中の反応成分の平均分圧 $\bar{P}_C$ を規定する。

Fig.3.6には $U = (1 - e^{-Q})/Q$ の反応率および収率に及ぼす影響を示した。Uの増加につれて $\bar{p}_C$ が増大し，したがって所要反応時間が小さくなっている。それとともに反応面が液本体の方へ移動するため，Cの収率が高くなることがわかる。

一方，液本体内での反応が律速のときには，Fig.3.6(a) に示されているように，拡散速度と反応速度の比を表わすパラメーターVの減少とともに，この場合の結果が，拡散律速の場合，すなわちcase (1) に対する結果に近づいている。

3. 4　液回分式気泡塔におけるフェノールの塩素化反応

3. 4. 1　実　験

反応器は内径4cmφ，高さ60cmのガラス製気泡塔である。ガス分散板はテフロン製多孔板で，孔径0.05cmφ 孔数19個である。所定塩素分圧の反応ガスは，塩素ガスと窒素ガスを所定流量比で混合させて調製した。

所定濃度のフェノールの四塩化炭素溶液を，窒素ガスを通気しつつ，反応器へ送入した。反応液が所定温度に達すると，窒素ガスを（塩素十窒素）混合ガスに切り換えて反応を開始させた。適時，反応液を試料採取し，均相反応速度解析の場合と全く同一条件下でガスクロマトグラフによって，液組成を分析定量した。

実験はすべて20°Cで行った。反応温度の上昇は高々3°Cで，その影響は無視できた。平均気泡径を写真撮影法で測定し，また各実験の終了時に，飽和器中の溶存塩素濃度を実測してヘンリーの定数Hを求めた。結果はそれぞれ次のとおりである。

$$d_B = 0.3cm, \quad H = 0.7\ atm.l/mol \qquad (20°C)$$

総括物質移動係数 K_G を決定するために，四塩化炭素液への塩素ガスの物理吸収実験を行った。

ここでは，次の操作条件下で実験を行った。

供給塩素ガス分圧 $P_C^0 = 0.2 \sim 1.0\ atm$

フェノールの初濃度 $A_l^0 = 0.2 \sim 4.3\ mol/l$

反応ガス空塔速度 $u_G = 1 \sim 2cm/sec$

仕込み液高さ $L_0 = 20$および$40cm$

3. 4. 2　実験結果および考察

(1)　総括物質移動係数

溶解ガスの液本体濃度 G_l の経時変化は次のように表わされる。

$$\frac{dG_l}{dt} = K_L a \left(\frac{\bar{p}_G}{H} - G_l\right) \qquad (3.32)$$

Eq.(3.26) を用いて上式を積分すると

$$\frac{HG_l}{p_G^0} = 1 - e^{-Wt} \qquad (3.33)$$

ここで $W = K_L aU = HK_G aU$ である。

$\{1-(HG_l/p_G^0)\}$ と t の関係を片対数プロットとすると直線が得られ，その傾きから K_G を決定した。得られた K_G の値，$0.5 \sim 1.2 \times 10^{-6}$ $mol/atm.cm^2 sec$ は，通常のガス側境膜物質移動係数 k_G の値，$10^{-4} \sim 10^{-5}$ $mol/atm.cm^2 sec$[26] に比べて極めて小さい。したがってガス側物質移動抵抗は無視でき，液側境膜物質移動係数 k_L は $1/K_G \simeq H/k_L$ の関係から計算される。液高 $L_0 = 40cm$ の場合の k_L の実測値は $L_0 = 20cm$ の場合に比べて，かなり小さいことが認められた。これは後者においては，液の乱れが激しいためと考えられる。実測した k_L の値，$3.3 \sim 8.4 \times 10^{-4}$ cm/sec は，通常，水溶液系で得られている値，$\sim 10^{-2}$ cm/sec に比べて小さい。有機溶液系では，一般にこの程度の値になるものと考えられる。例えば，ベンゼン[63] および p ークレゾール[25] の塩素化反応に関する実験データから，k_L の値は $10^{-3} \sim 10^{-4}$ cm/sec 程度となることがわかる。

(2) 律速段階の決定

各反応成分濃度の経時変化を実測した結果の一例を Fig 3.7 に示す。p ークロルフェノール C の塩素化反応(5)の速度定数 k_5 が液側境膜物質移動係数 k_L に比べて小さいため，最終生成物 2，4 ージクロルフェノール E の生成は殆んど認められず，反応経過は，みかけ上単純な並発反応と同一となる。

先に得られた k_1，k_2 および k_L の値から，フェノールが完全に転化される領域の近傍を除いて，次に示すように瞬間反応領域となる条件が満たされていることがわかった。すなわち本実験条件下では，

$$r = 10 \sim 50 \quad かつ \quad r/q = 15 \sim 70$$

このような事実から，本反応は液境膜内で反応面を形成する瞬間反応領域に属し，反応面で生生した中間生成物 C が反応消失することなく，すべて液本体へ拡散していく case (1−2) に相当すると結論される。したがって Eqs.(3.21)，(3.22) および (3.25) を実験結果の解析に適用す

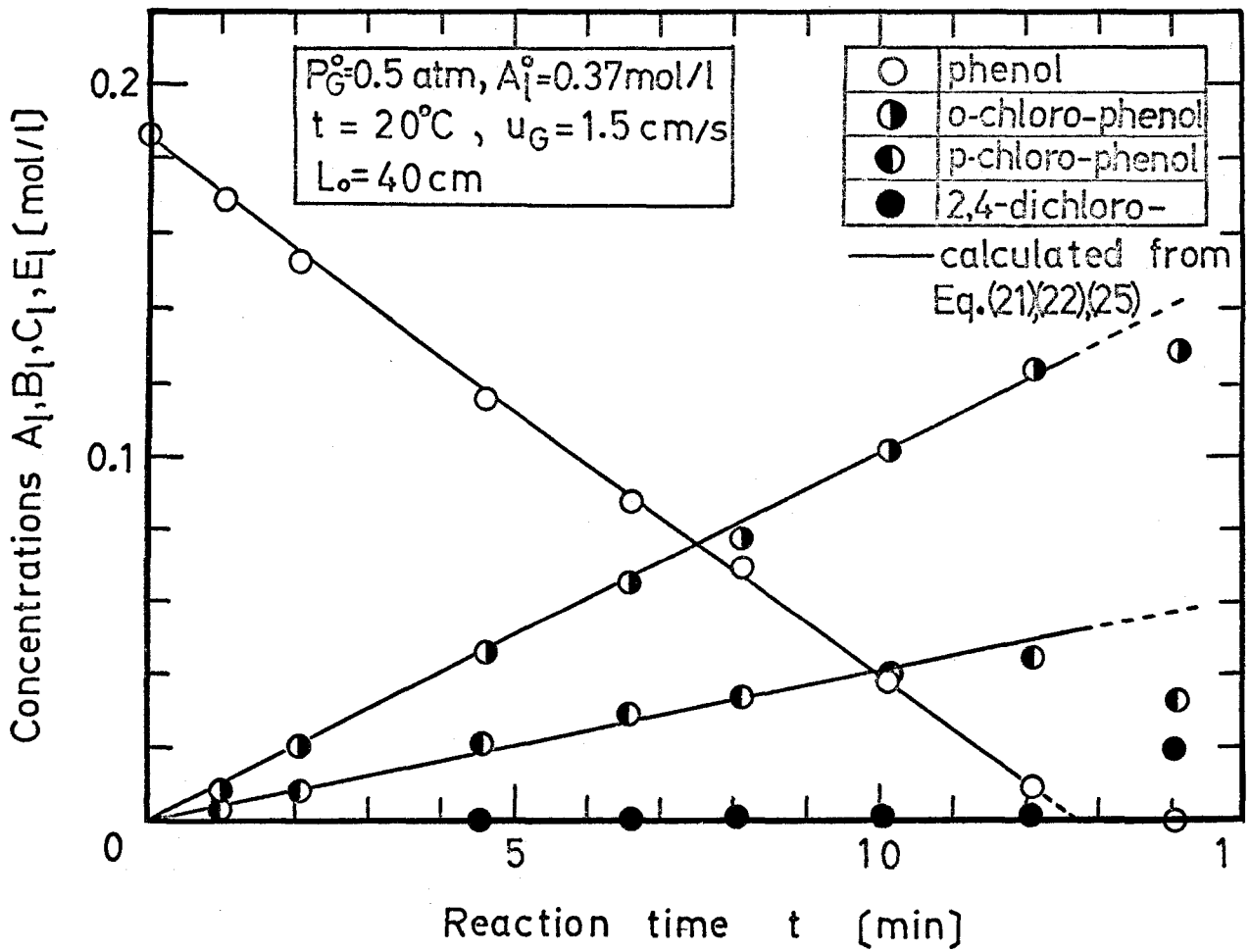


Fig. 3·7 Typical kinetic curves for heterogeneous chlorination of phenol in a bubble column.

ることができる。Eq.(3.21)を変形すると次のようになる。

$$ln\frac{\left(\frac{A_l}{A_l^0}\right)+\left(\frac{p}{D_A/D_G}\right)}{1+\left(\frac{p}{D_A/D_G}\right)}=-Mt$$

上式に従って片対数プロットして得られる直線の傾きMからK_Gを決定した。拡散係数の値は推算値を採用した[77]。本反応吸収実験から得たK_Gの値0.4～1.3×10^{-6} $mol/atm\cdot cm^2 sec$ は，先に物理吸収実験で得た値とよく一致している。

3. 4. 3 実測値と計算値の比較

実測された反応経過を，Eqs.(3.21)，(3.22)および(3.25)から計算される結果と比較するために，実験データを無次元化した形でFig.3.8(a)および(b)に示した。

本実験条件下では，Eq.(3.21)中のMは1に比べて十分小さいため，Eq.(3.21)は次のように簡単化される。

$$\frac{A_l}{A_l^0}=\left\{1+\left(\frac{p}{D_A/D_G}\right)\right\}(1-Mt)-\left(\frac{p}{D_A/D_G}\right)$$

これは，Fig.3.8(a)に示すように，反応率と時間の直線関係を表わしている。

Fig.3.8(b)から明らかなように，Cの収率はQによっては影響されていないが，Pに依存している。しかし，ここで提出したモデルによれば，収率はPおよびQの何れによっても影響されないはずである。このことは，速度定数比k_1/k_2がPの関数であることを示唆している。ところで同一次数の反応から成る並発反応においては，k_1/k_2は，物質移動の影響とは無関係に，2つの生成物の生成量の比に等しい。したがってk_1/k_2は，BおよびCの生成量の経時変化を表わす曲線の$t=0$における接線の傾きから求められる。Fig.3.9に示すように，生成物分布から得られるk_1/k_2は，均相および不均一相での塩素化の如何に拘らず，pによって良く相関できることがわかった。

上のようにして決定したk_1/k_2の値を用いて，Eqs.(3.21)，(3.22)および(3.25)から計算される結果をFig.3.8に示す。実験値は計算値とよく一致している。しかし，フェノールの反応率が1の近傍では，反応経過および収率は，計算結果から偏倚している。これは，この段階では，p－クロルフェノールの塩素化反応および液本体内での反応が無視できなくなるためである。Fig.3.8(b)には，比較のために，他の律速段階の場合に対する結果をも併せて示した。

P_G^0，A_l^0，L_0およびu_Gなど種々の操作変数が塩素ガス吸収速度$\overline{N}_G$に及ぼす影響について

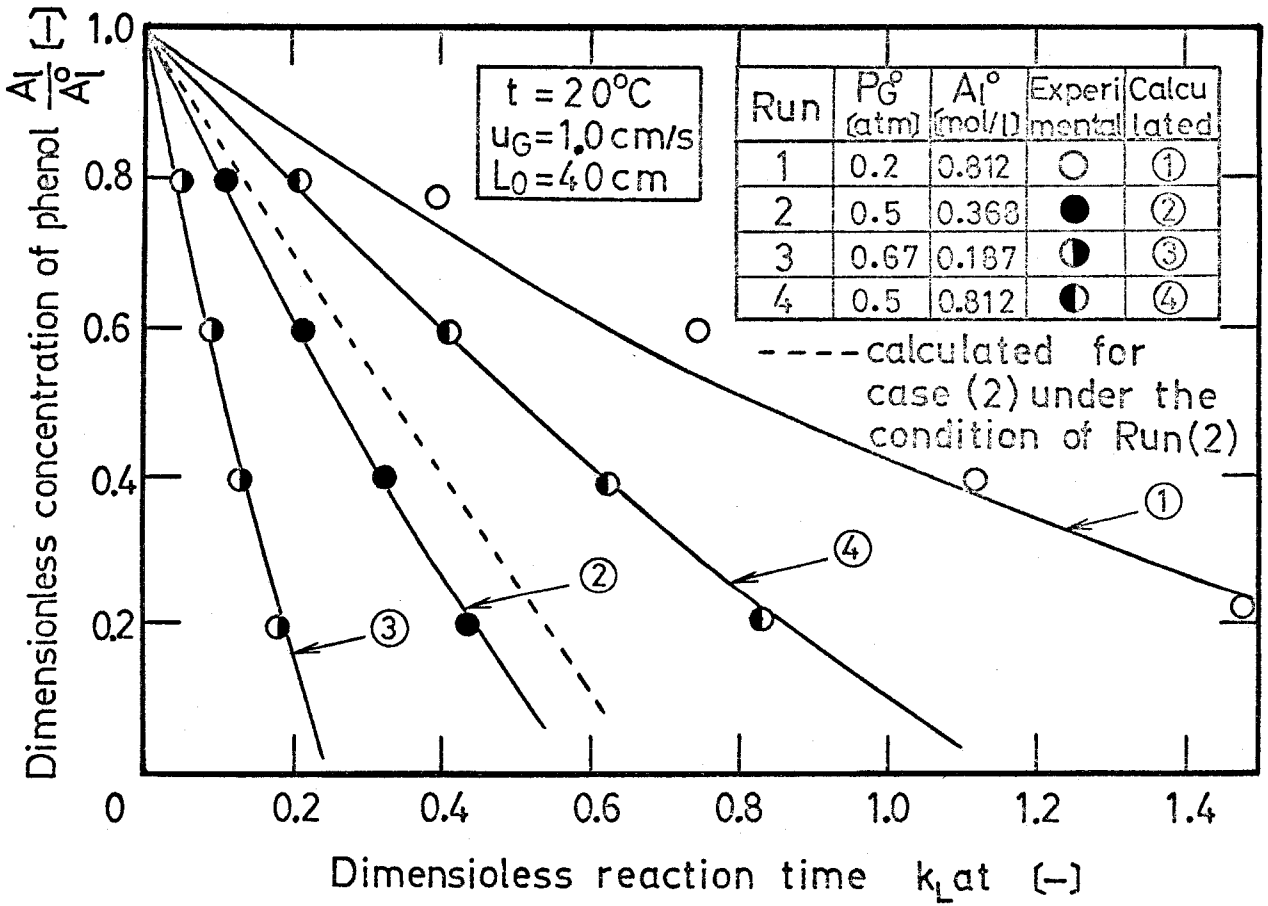


Fig. 3·8 (a) Effect of operating variables on conversion in the chlorination of phenol.

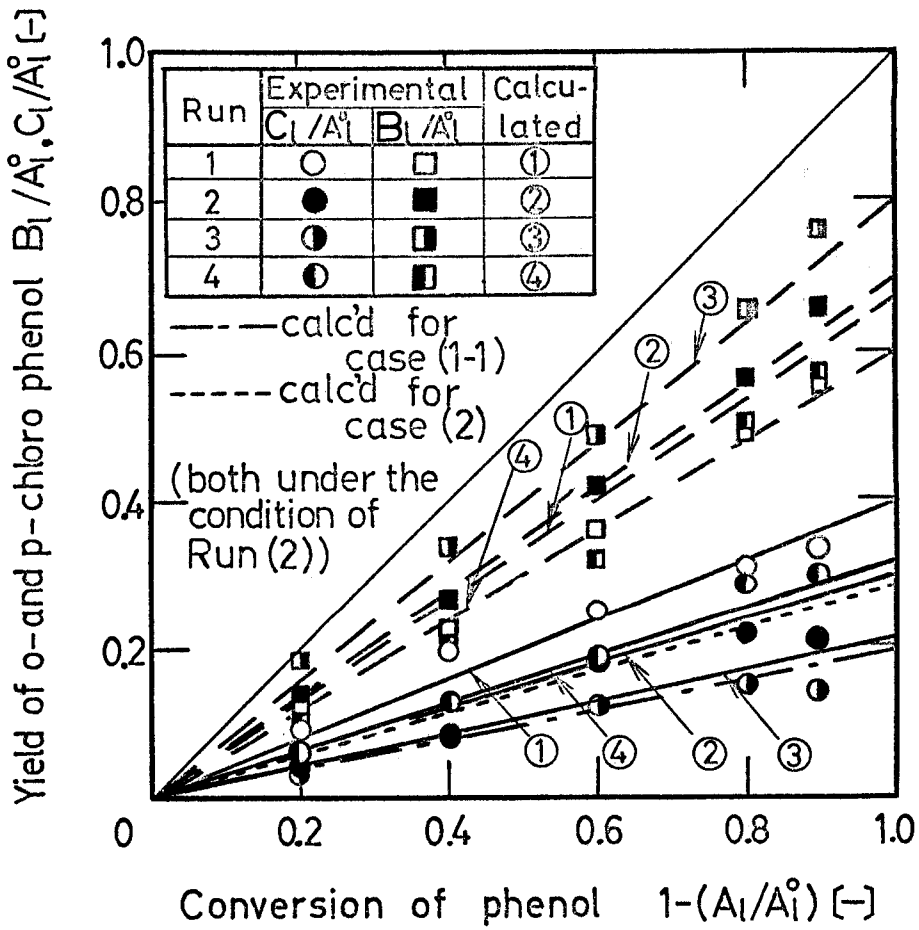


Fig. 3·8 (b) Effect of operating variables on yield in the chlorination of phenol.

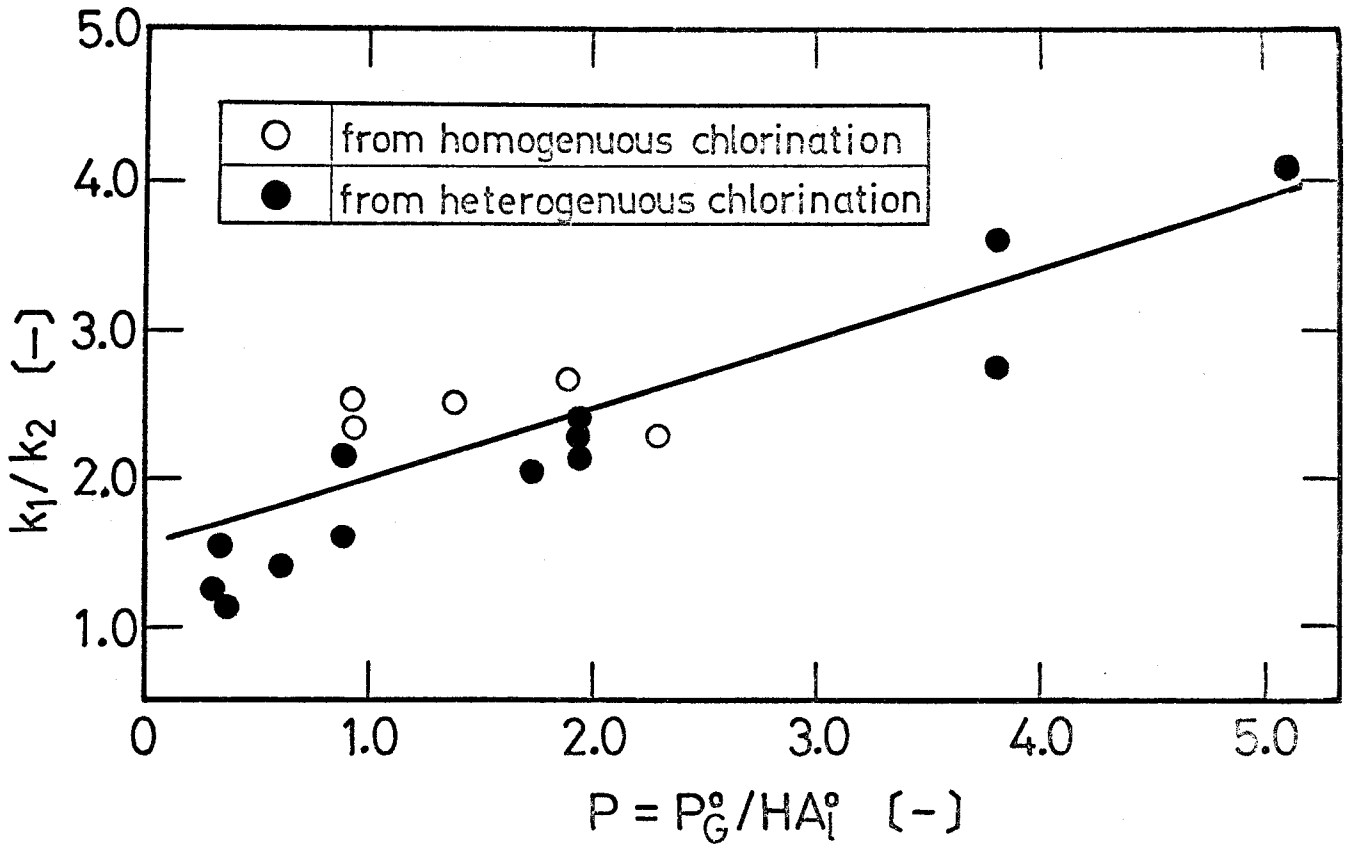


Fig. 3·9 Dependency of k_1/k_2 on P.

も，$\beta_c = 1$ とした，Eg.(3.19)による計算値とよく一致した。

3．5 本モデルによる既往のデータの検討

Fig3.10には，定界面積型攪拌槽[67]および気泡槽[68]を用いて得られた，p－クレゾールの逐次塩素化反応の実験結果の一例を示した。Fig.3.10(a)において，p－クレゾールの初濃度が増加するにつれて，中間生成物のモノクロール－p－クレゾールの収率が減少している。p－クレゾール初濃度の増大に起因する，反応液の粘度の増加は，液側物質移動係数を減少させる。そのため，生成した中間生成物は，低初濃度の場合の方が，液本体へ速やかに拡散しやすく，後続の塩素化反応で消失する割合が少なくなる。したがって，初濃度が増すにつれて，収率がしだいに減少していき，しかも本モデルによって予測される最大値と最小値の間で変化していることがわかる。

Fig.3.10(b)に示した気泡槽での実験結果から明らかなように，p－クレゾールが完全に反応消失する近傍を除けば，気泡槽での k_L が大きいため，収率は殆んど気泡径の影響を受けずに，ほぼ最大収率に近い値をとっている。

ベンゼンの塩素化反応に関して，塩素ガス分圧が増すにつれて，中間生成物のモノクロルベンゼンの収率が減少することが報告されている[18]。この原因の一つとして，ガス分圧の増加につれて，収率を高める作用を及ぼすガス側物質移動抵抗が減少して，中間生成物と溶解ガスとの，気液界面近傍の反応が促進されることが考えられる。

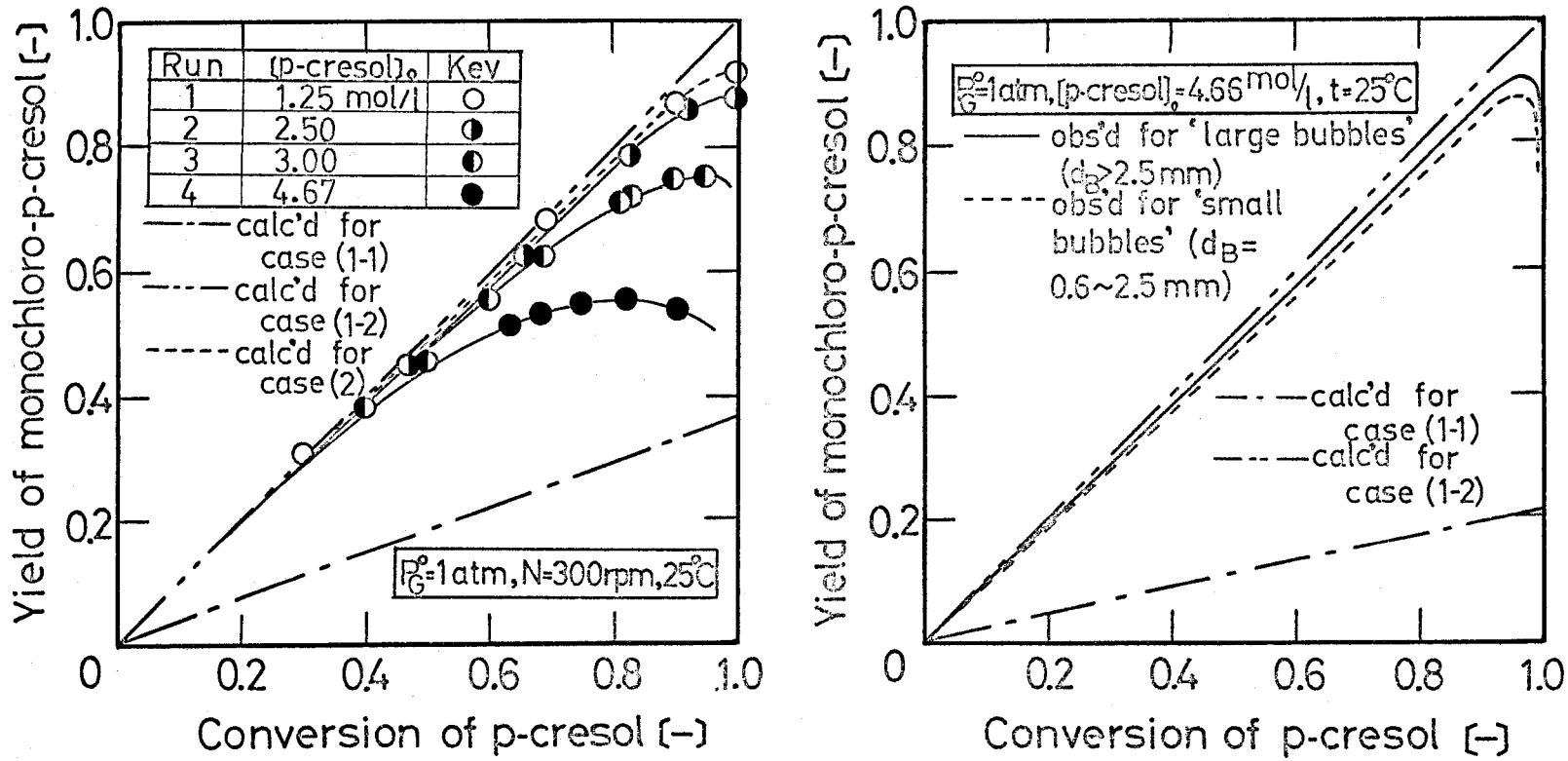
3．6 結 言

ここでは，気液系複合反応操作の設計のために，簡単な反応器モデルを提出し，その妥当性を気泡塔を用いた，フェノールの塩素化反応実験によって確めた。

気液界面近傍の濃度分布を，複合反応系に対する拡散方程式を解いて求めることは煩雑であるため，各律速段階毎の界面近傍の濃度分布に基づき単一反応に対する吸収理論を用いて，基礎式中の拡散速度項を評価した。このようにして，反応経過に及ぼす各種操作条件の影響を表わす解析解を得た。

ついで，液回分式気泡塔を用いて，フェノールの塩素化反応実験を行った。それぞれ，別個に決定した，反応速度定数および総括物質移動係数に基づいて，ガス側物質移動抵抗が無視できること，および本反応は瞬間反応領域にあり，反応面で生成した中間生成物のp－クロルフェノールが，すべて液本体へ拡散していくため，出発物質のフェノールが反応消失してしまう近傍を除いて，みかけ上反応経過は，単純な並発反応とみなされることがわかった。

種々の反応条件下におけるフェノールの反応率，o－およびp－クロルフェノールの収率，塩素ガス吸収速度の実測結果は，本モデルによって良く説明できることがわかった。



(a) In a stirred vessel with a constant gas-liquid contacting area.

(b) In a bubble column

Fig. 3·10 Chlorination of *p*-cresol in a stirred vessel[67] and in a bubble column.

4．流通式気泡塔におけるフェノールの塩素化反応[50]

従来，気液系複合反応操作において，反応率あるいは収率に及ぼす，液回分式，流通式（気液並，向流，押し出し流れ，完全混合）など各種操作方式の影響については，物質移動の影響が無視できる，反応律速の場合に対して理論的に解析されているにすぎず，[53,73] 実際上しばしば問題となる物質移動の影響を考慮した扱いは，殆んどみあたらない。しかもこれら理論的解析の実験的検討に至っては皆無といってよい現状である。

ここでは，フェノールの塩素化反応に関して，前節で半回分式気泡塔反応操作の解析の際に提出した総括反応速度式に基づき，塔内での気液の流れとして押し出し流れと完全混合の両極を考えた簡単な場合について流通操作における反応率や収率に及ぼす各種操作条件の影響について理論的に検討し，前節の半回分式操作の結果と併せて，各種操作方式（半回分，流通，気液向，並流）における反応率および収率を比較検討した。さらに流通式気泡塔を用いて，気液の流れが押し出し流れとみなせる操作条件下でフェノールの塩素化反応実験を行い，本設計理論式の妥当性を検討した。

4．1 設計式

フェノールの塩素化の反応速度解析の結果[49]，出発物質のフェノールが消失するまでの反応経路はFig.3.11のように簡略化して扱うことができる。液回分操作の解析の場合[49]と同様に，設計式中の速度項を簡単に表現するために，拡散の影響がある場合の両極端として次の２つの場合を考えた。

(1) 反応速度が拡散速度に比べて大きく，瞬間反応となる拡散律速の場合。

(2) 反応速度が遅く，液本体内で反応が進行する液本体内反応律速の場合。

ここで(1)の場合には，反応面で生成した中間生成物 C が液境膜内で反応消失する場合（１－１）と反応消失しないで，すべて液本体へ拡散していく場合（1-2）に分けて考える。

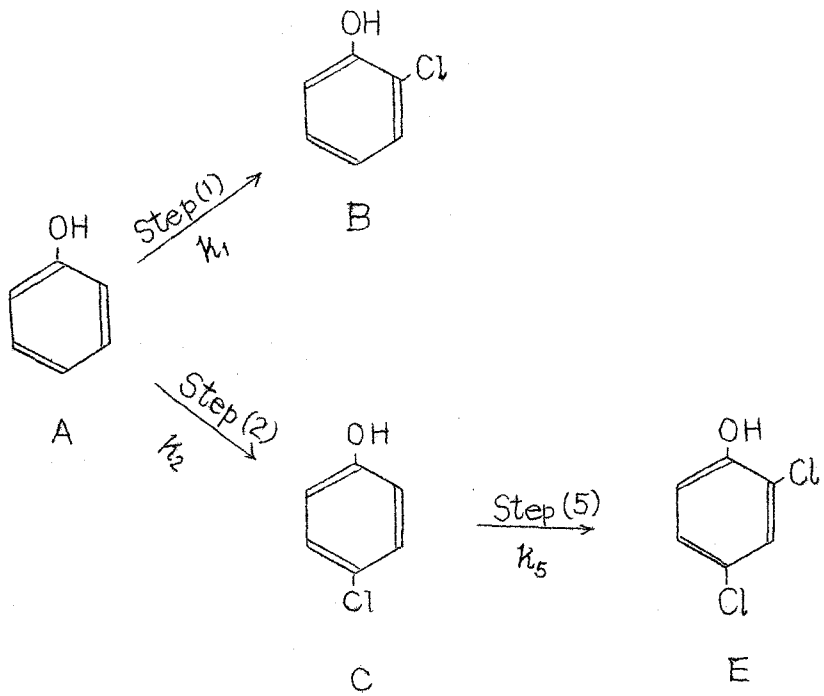
例えば（１－１）の場合には，反応器内の任意の位置におけるフェノールＡの消失速度 N_A および p－クロルフェノールＣの生成速度 N_C は，それぞれ次のように表わされる。

$$N_A = k_L \left\{ G_i + \left(\frac{D_A}{D_C}\right) A_i \right\} \qquad (3.34)$$

$$N_C = \left(\frac{k_1}{k_1 + k_2}\right) N_A - (\beta_C - 1) N_A \qquad (3.35)$$

ここで G_i は反応器の任意の点における溶解塩素ガスの気液界面濃度，β_C は反応(5)を伴う場合と伴わない場合の塩素ガス吸収速度の比であり，それぞれ次のように表わされる。

$$G_i = \frac{k_G P_G - k_L (D_A / D_C) A_i}{k_L + k_G H} \qquad (3.36)$$



A : phenol　　B : *o*-chlorophenol

C : *p*-chlorophenol　　E : 2, 4-dichlorophenol

Fig. 3.11 Reaction scheme for chlorination of phenol until phenol is consumed

$$\beta_C = 1 + \frac{\{ k_2/(k_1+k_2) \} D_A A_i + D_C C_i}{D_C G_i + D_A A_i} \qquad (3.37)$$

ここで$\beta_C = 1$のときには，中間生成物Cが反応消失しないですべて液本体へ拡散していく（1－2）の場合に還元される。

ここでは反応率や収率に及ぼす各種操作方式の影響を検討する目的で，上の各律速過程について，気相を押し出し流れ，液相を完全混合および押し出し流れとした，2種の理想的な流れ状態の流通式反応器を用いた気液系複合反応操作の解析を行った。このような理想流れを仮定した扱いは，実際の反応装置の性能の限界を与え，また現実に理想流れで近似できる場合が多いため，実用的には極めて有用である。

上の2種の反応器モデルに対して，各律速過程毎に反応器単位容積あたり，各反応成分の物質収支をとれば，それぞれの場合の操作方程式がTable 3.2のように得られる。なお，成分BおよびEについては，両者とも最終生成物であるから，反応器全体についての総括収支から，何れの反応器モデルに対しても，次のように表わされる。

$$B_i = \frac{k_1}{k_1+k_2} (A_i^0 - A_i) \qquad (3.51)$$

$$E_i = A_i^0 - (A_i + B_i + C_i) \qquad (3.52)$$

4．2　設計式の解法

液相完全混合の場合には，気相反応成分の分圧p_Gの平均値 $\bar{p}_G = \frac{1}{L}\int_0^L p_G \, dz$ を用いることによって解が容易に得られるが，液相が押し流れの場合には，反応器内で気液両相に濃度分布が生じ，気液間の物質移動速度が両相の反応成分の濃度に依存するため，解法が複雑化される。

フェノールの塩素化反応操作では，拡散律速とみなせること，および液本体内反応律速の場合の設計式はほぼ均相反応操作の設計式と類似であることから，ここでは拡散律速の場合の解を求める。

4．2．1　気相押し出し流れ，液相完全混合の場合

Table 3.2，Eqs．(3.38)～(3.40) を整理すると，成分AおよびCの液平均滞留時間θ_Lによる変化は無次元化した次式で与えられる。

$$k_L a \theta_L = \frac{1 - A}{\frac{1-e^{-Q}}{Q} \left\{ \left(\frac{D_A}{D_G} \right) A + \Pi \right\}} \qquad (3.53)$$

Table 3.2 Design equations for the ideal flow gas-liquid reactors

gas	Plug flow	
liquid	Well mixed	Plug flow
The reactions predominant in the liquid film	$\frac{A_l^0 - A_l}{\theta_L} = k_L a\left(\bar{G}_i + \frac{D_A}{D_G} A_l\right)$ (3.38) $\frac{C_l}{\theta_L} = k_L a\left\{\frac{k_2}{k_1+k_2} - (\beta_C - 1)\right\} \times \left(\bar{G}_i + \frac{D_A}{D_G} A_l\right)$ (3.39) $\bar{P}_G = \left(\frac{1-e^{-Q}}{Q} - 1\right)\frac{HD_A}{D_G} A_l + \frac{P_G^0}{Q}(1-e^{-Q})$ (3.40) Where $\bar{G}_i = \frac{k_G \bar{P}_G - k_L \frac{D_A}{D_G} A_l}{k_L + k_G H}$ $\beta_C = 1 + \frac{(k_2/k_1+k_2) D_A A_l + D_C C_l}{D_G \bar{G}_i + D_A A_l}$ $Q = K_G a RTL / v_b$	$u_L \frac{dA_l}{dz} = -k_L a\left(G_i + \frac{D_A}{D_G} A_l\right)$ (3.41) $u_L \frac{dC_l}{dz} = k_L a\left\{\frac{k_2}{k_1+k_2} - (\beta_C - 1)\right\} \times \left(G_i + \frac{D_A}{D_G} A_l\right)$ (3.42) $\pm \frac{u_G}{RT}\frac{dP_G}{dz} = -\beta_C k_L a\left(G_i + \frac{D_A}{D_G} A_l\right)$ (3.43) Where $G_i = \frac{k_G P_G - k_L \frac{D_A}{D_G} A_l}{k_L + k_G H}$ $\beta_C = \frac{(k_2/k_1+k_2) D_A A_l + D_C C_l}{D_G G_i + D_A A_l} + 1$ +; co-current flow −; counter-current flow
The reactions predominant in the liquid bulk	$\frac{A_l^0 - A_l}{\theta_L} = (k_1 + k_2) A_l G_l$ (3.44) $\frac{C_l}{\theta_L} = k_2 A_l G_l - k_5 C_l G_l$ (3.45) $k_L a\left(\frac{\bar{P}_G}{H} - G_l\right) = \{(k_1+k_2) A_l + k_5 C_l\} G_l$ (3.46) $\bar{P}_G = \frac{P_G^0/H - G_l}{k_L a RTL}\left\{1 - exp\left(-\frac{k_L a RTL}{H v_b}\right)\right\} + HG_l$ (3.47)	$u_L \frac{dA_l}{dz} = -(k_1 + k_2) A_l G_l$ (3.48) $u_L \frac{dC_l}{dz} = k_2 A_l G_l - k_5 C_l G_l$ (3.49) $\pm \frac{u_G}{RT}\frac{dP_G}{dz} = -k_L a\left(\frac{P_G}{H} - G_l\right) = \{(k_1+k_2) A_l + k_5 C_l\} G_l$ (3.50) Where +; co-current flow −; counter-current flow

$$C=\frac{\left(\frac{k_2}{k_1+k_2}\right)\left(\frac{D_A}{D_G}\right)\left(\frac{1-e^{-Q}}{Q}-1\right)A+\left(\frac{k_2}{k_1+k_2}\right)\left(\frac{1-e^{-Q}}{Q}\right)\Pi}{\left(\frac{D_A}{D_G}\right)+\left(\frac{1}{k_L a\theta_L}\right)} \qquad (3.54)$$

ここで $A=A_l/A_l^0$, $C=C_l/A_l^0$, $\Pi=P_G^0/HA_l^0$, $Q=K_G a' \phi_G RTL/u_G$ である。

4. 2. 2 気液両相が押し出し流れの場合

Table 3.2 , Eqs . (3.41) ～ (3.43) を無次元化して整理すれば ,それぞれ次のようになる。

$$\frac{dA}{dx}=-(k_L a\theta_L)\Pi p-(k_L a\theta_L)(D_A/D_G)A \qquad (3.55)$$

$$\frac{dC}{dx}=(k_L a\theta_L)\left(\frac{k_2}{k_1+k_2}\right)\Pi p-(k_L a\theta_L)\left(\frac{D_C}{D_G}\right)C \qquad (3.56)$$

$$\pm\frac{dp}{dx}=-Qp+\left(1+\frac{k_2}{k_1+k_2}\right)\left(\frac{D_A}{D_G}\right)\left(\frac{Q}{\Pi}\right)A-\left(\frac{D_C}{D_G}\right)\left(\frac{Q}{\Pi}\right)C \qquad (3.57)$$

ここで＋は並流 , －は向流を表わし , $x=z/L$, $p=p_G/p_G^0$ である。

境界条件は次のように表わされる。

並流操作の場合には , $x=0$ で $A=p=1$, $C=0$

向流操作の場合には , $x=0$ で $A=1$, $C=0$ および

$x=1$ で $p=1$

(3.55)～(3.57)式は線型連立微分方程式であり , 特性方程式の根が求まれば , 各成分の反応器出口濃度が容易に得られる。その際 , 向流操作の場合には , 反応器両端で境界条件が満たされるまで試算を繰り返す必要がある。

4.3 反応率および収率に及ぼす操作条件の影響

上の各設計式中には 2つの操作パラメーター $\Pi=P_G^0/HA_l^0$ および $Q=K_G a' \phi_G RTL/u_G$ が含まれている。前者は気液の反応成分の初濃度比であり , 後者は気相の平均滞留時間を表わすパラメーターである。Figs . 3.12～3,15には速度定数比 k_1/k_2 , k_2/k_5 および拡散定数比 D_A/D_G , D_C/D_G など系固有のパラメーターの一定値に対して , これら操作パラメーターの反応率および収率に及ぼす影響を示し , 同時に前節の半回分式の結果も併せて , 各種操作方式 (反応器モデル) の比較を行った。

4. 3. 1 反応率に及ぼす影響

Figs3.12 , 3.13 から明らかなように , Π が小さく , Q が大きいほど反応時間を長く必要とし , また各操作方式による差異が顕著になっている。しかし液相押し出し流れ操作における , 並流 , 向流操

作間の差は，液回分あるいは液相完全混合の流通操作との差ほど大きくはない。なお，流通操作において，$\Pi = 0.5$ の場合に，液相完全混合の方が，押し出し流れよりも優っているのは，後者の場合Πが小さいために反応ガスが塔内で反応消失してしまって，反応器全体が有効に使われていないためである。　一方，Πが大きく，Qが小さい場合には，液相完全混合の場合がわずかに劣るが，各操作方式の間に優劣は実質上認められない。全般的に，半回分操作が流通操作に比べて有利であるが，流通操作における各種操作方式による差異は複雑で，液相完全混合の方が，押し出し流れの場合よりも優れている場合がみられる。

4. 3. 2　収率に及ぼす影響

Figs.3.14, 3.15に，それぞれΠおよびQが中間生成物Cの収率 C_1/A_1^0 に及ぼす影響を示した。Cの収率は，速度定数比 k_1/k_2 によって大きく影響されるが，フェノールの塩素化反応においては k_1/k_2 がΠの値の増大とともに大きくなることが認められているので[49]，計算にはこの依存性を同時に考慮しているため，パラメーターの影響は一層複雑である。

Figs.3.14, 3.15からΠの値が大きく，Q の値が小さいほど，各操作方式ともに収率はよくなっており，同時に各操作による差異が小さくなっていることがわかる。Πの大きい領域で収率に及ぼすΠの影響が小さくなって各操作の差が顕著でなくなるのは，次のような理由によるものと考えられる。すなわち，Πが大きくなると反応面が液本体へ近づき，液本体での反応が支配的になってCの収率が増大すると考えられるが，この増大効果は，Πの増大に伴う k_1/k_2 の増大に基づく収率の減少効果によって相殺されるためである。

以上のように反応率や収率に及ぼす操作パラメーターの影響は複雑であり，各操作方式，特に流通操作における各方式の優劣を一元的に断定することはできない。このような流通式気液系反応操作の複雑性については，中間生成物の気相中への放散を伴う逐次1次反応を反応律速条件下で解析した大木ら[53]も認めるところである。これは，押し出し流れ操作では，反応器の性能は反応器出口点での状態で得られるが，完全混合あるいは半回分操作では反応器内で平均化された状態として得られることに起因するものと考えられる。

以上の解析によって，総括的に次のような操作，設計のための指針が得られた。Πの値が大きくてQの値が小さいほど，反応率および収率ともに良好になり，しかも操作方式による差は小さい。反対にΠが小さくてQが大きい場合には反応率および収率ともに悪くなり，流通式の各操作間で複雑な優劣の差があるが，これらの何れよりも半回分操作がきわだって有利である。

4. 4　実　験

4. 4. 1　実験装置および実験方法

気泡塔反応器は，前節と同様の内径 40mmφ，高さ 600mm のガラス製で，反応液を供給，排

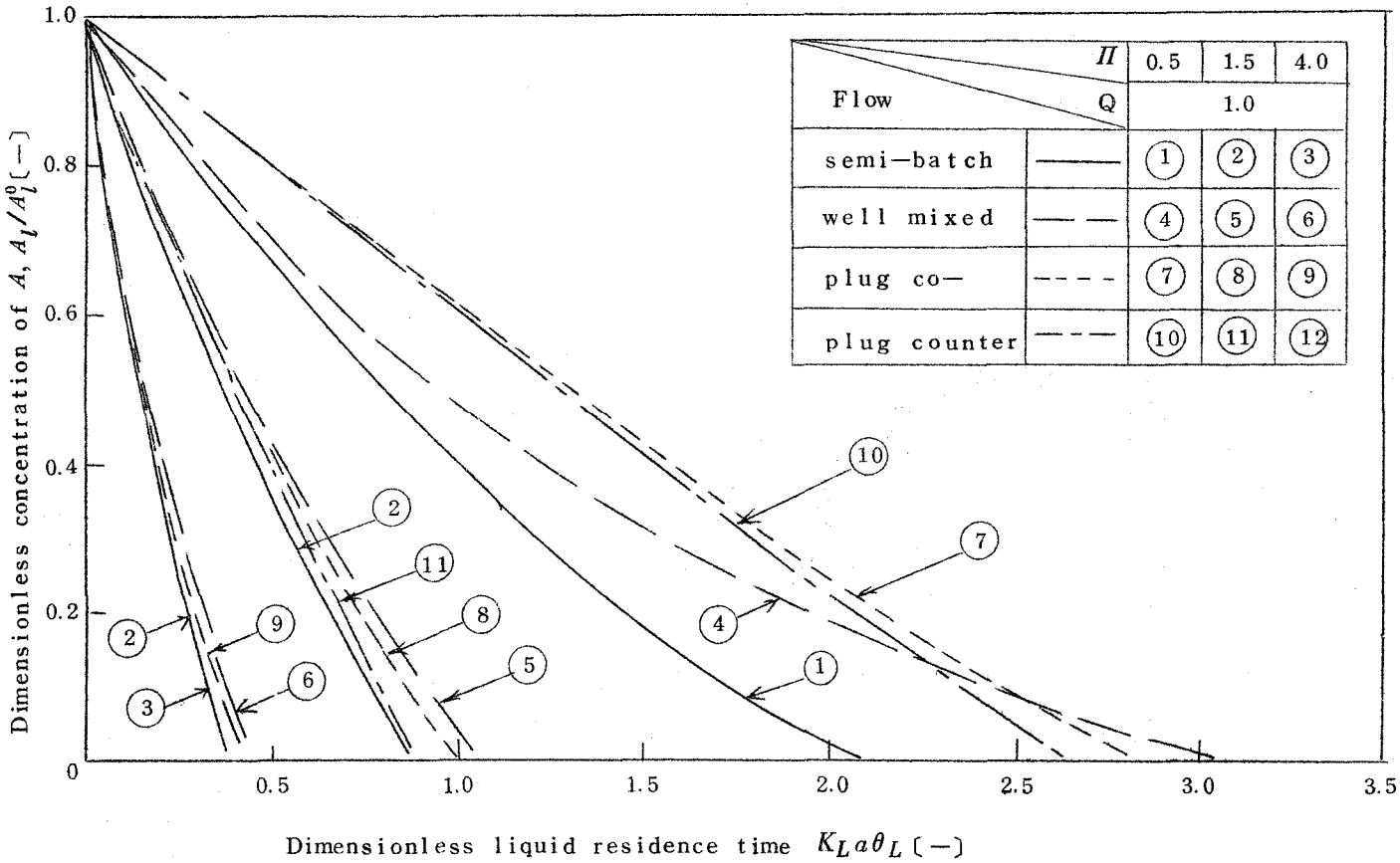


Fig. 3.12 Effect of $\Pi(=P_G^\circ/HA_l^\circ)$ on conversion of A for various flow operations

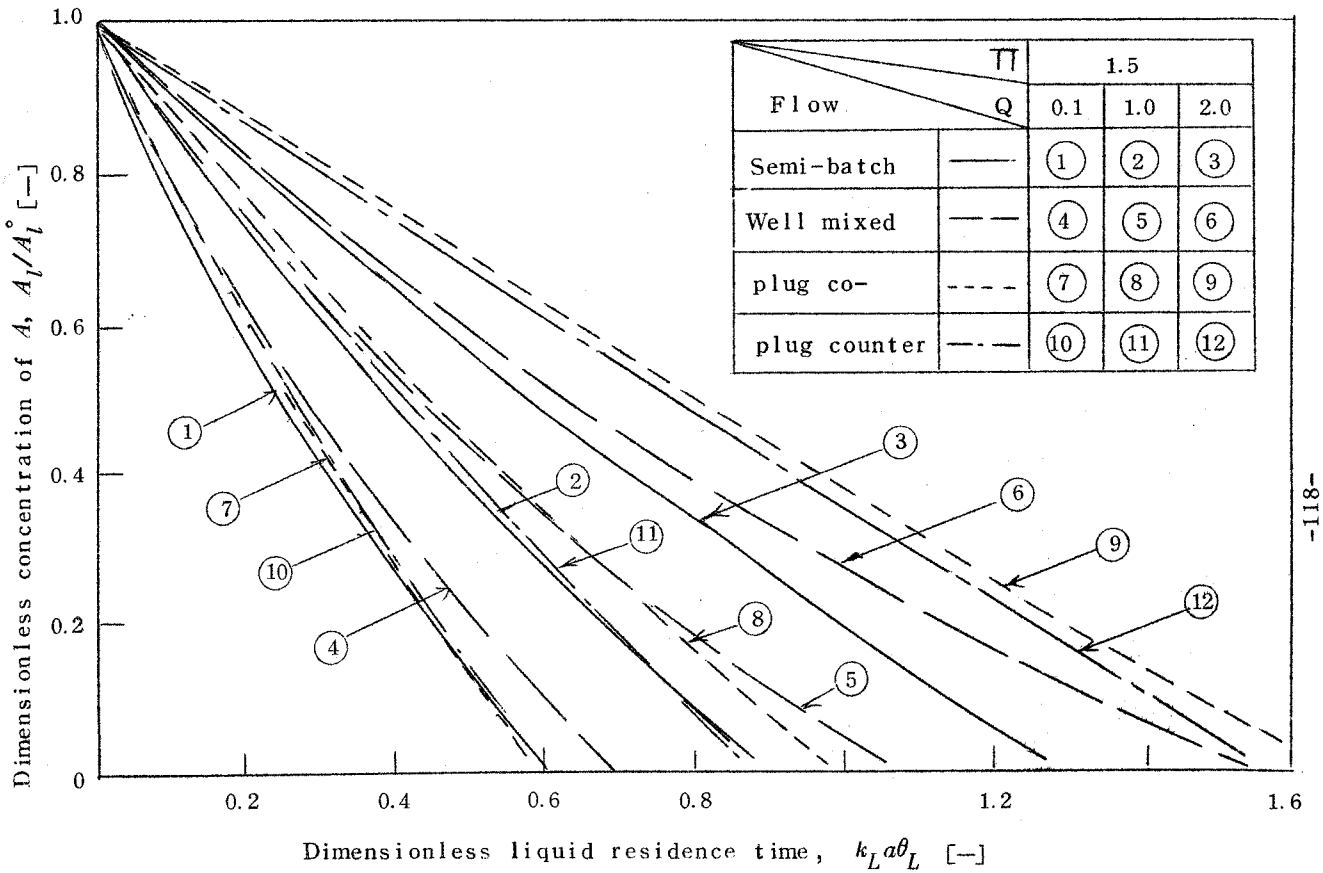


Fig. 3·13 Effect of $Q(=K_G'a\phi_G RTL/u_G)$ on conversion of A for various flow operations

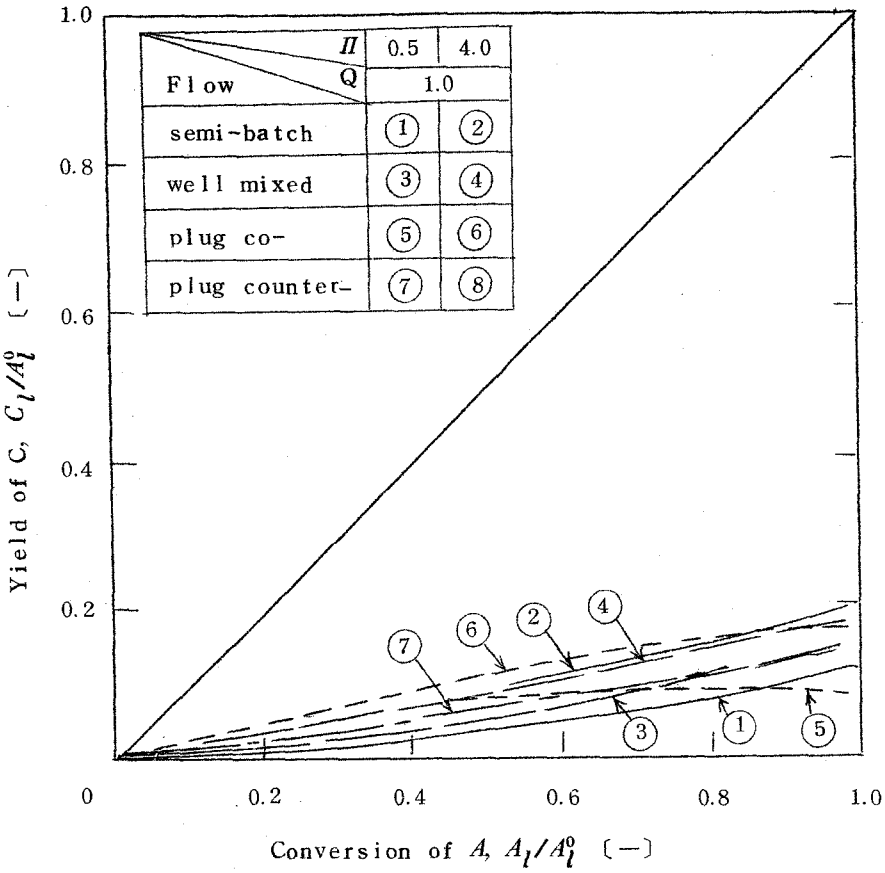


Fig. 3.14 Effect of $\Pi(=P_G^0/HA_l^0)$ on yield of C for various flow operations

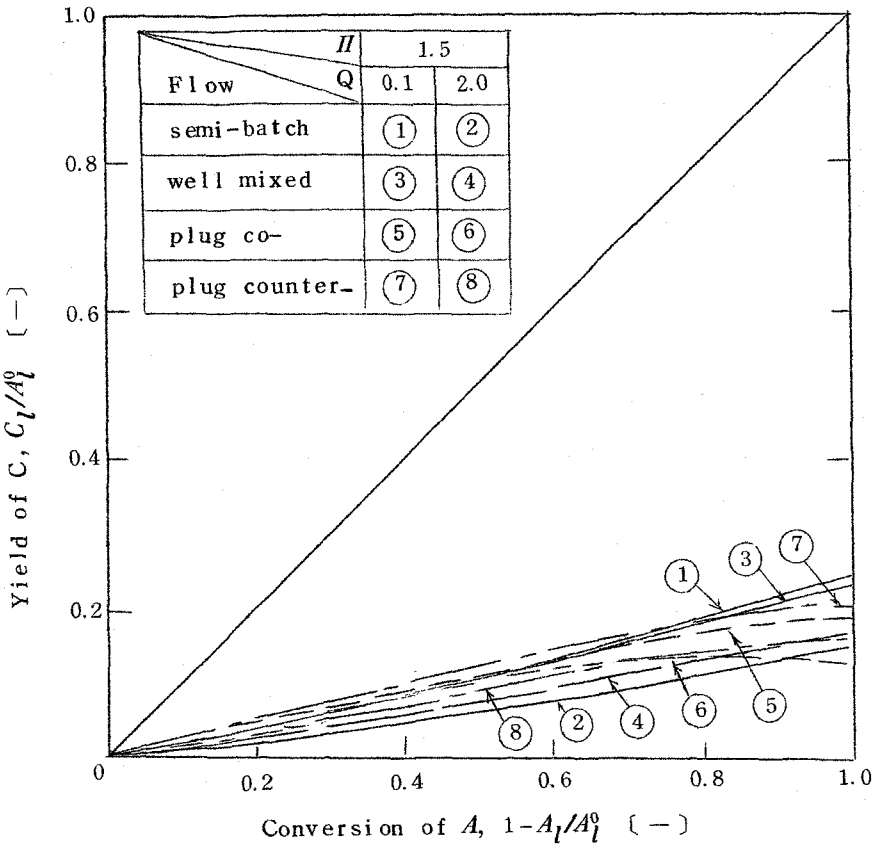


Fig.3.15 Effect of $Q(=K_G a' \phi_G RTL/u_G)$ on yield of C for various flow operations

出するための側管を備えている。ガス分散板も半回分操作の場合と同様に孔径 0.5 mm，孔数 19 個，ピッチ 8 mm のテフロン製多孔板を用いた。

所定濃度のフェノールの四塩化炭素溶液を連続的に供給排出し，窒素で所定濃度に希釈した塩素ガスを送入して反応を開始させた。平均滞留時間の3倍以上経過したところで，定常状態が達成されたとみなして反応液をサンプリングし，ガスクロマトグラフで液組成を分析定量した。

供給塩素ガス分圧，供給反応液濃度，ガス流量，反応時間などの実験条件は半回分操作の場合と殆んど同一である。

4. 4. 2　実験結果および考察

液平均滞留時間による各反応成分の反応器出口濃度の変化を実測した結果の一例をFig.3.16に示す。本実験条件下では，従来の気泡塔における液相混合拡散係数の実測結果[29,33,54,56,62]から考えて，塔内の液相の流れは，ほぼ押し出し流れとみなせることがわかった。したがってFig.3.16に示すように並流操作と向流操作では，反応器出口濃度に差が現われている。また，前節の半回分操作の解析において，本実験条件下では，反応面で生成した中間生成物 C は反応消失することなく，すべて液本体へ拡散していくことが明らかにされており，本流通操作でも，2，4-ジクロルフェノールの生成が認められないことから，このことが確認される。

4. 4. 3　実測値と計算値の比較

Fig.3.17および3.18には，両相が押し出し流れの場合で $\beta_G = 1$ とした設計式(3.41)～(3.43) から得られる反応率および収率の計算値を実測値と比較するために，実験データを無次元化した形にプロットした。これらの図には，比較のために，半回分操作の場合の結果も併せて示した。計算値と実測値とは，よい一致を示している。Run 11については，Π の値が大きいために各種操作方式による差異が，さほど顕著でないことがわかる。なお，計算に必要な諸定数値，物質移動係数 K_G，ヘンリー定数 H，界面積 a，ガスホールドアップ φ_G，拡散係数などは，前節で求めた値を用いた。

C の収率についても，Fig.3.18に示すように半回分操作の場合と同様に，$C = (k_2/k_1 + k_2)(1-A)$ なる関係で示されることがわかる。比較のために，Run 9の実験条件に対して，反応面で生成した中間生成物 C が更に塩素化される場合をも併せて示したが，この場合には反応率が高くなるにつれて並流および向流両操作の間に差が現われている。しかし実験結果は両操作に対して差がなく，しかも計算値の傾向と大きく異なっていることがわかる。

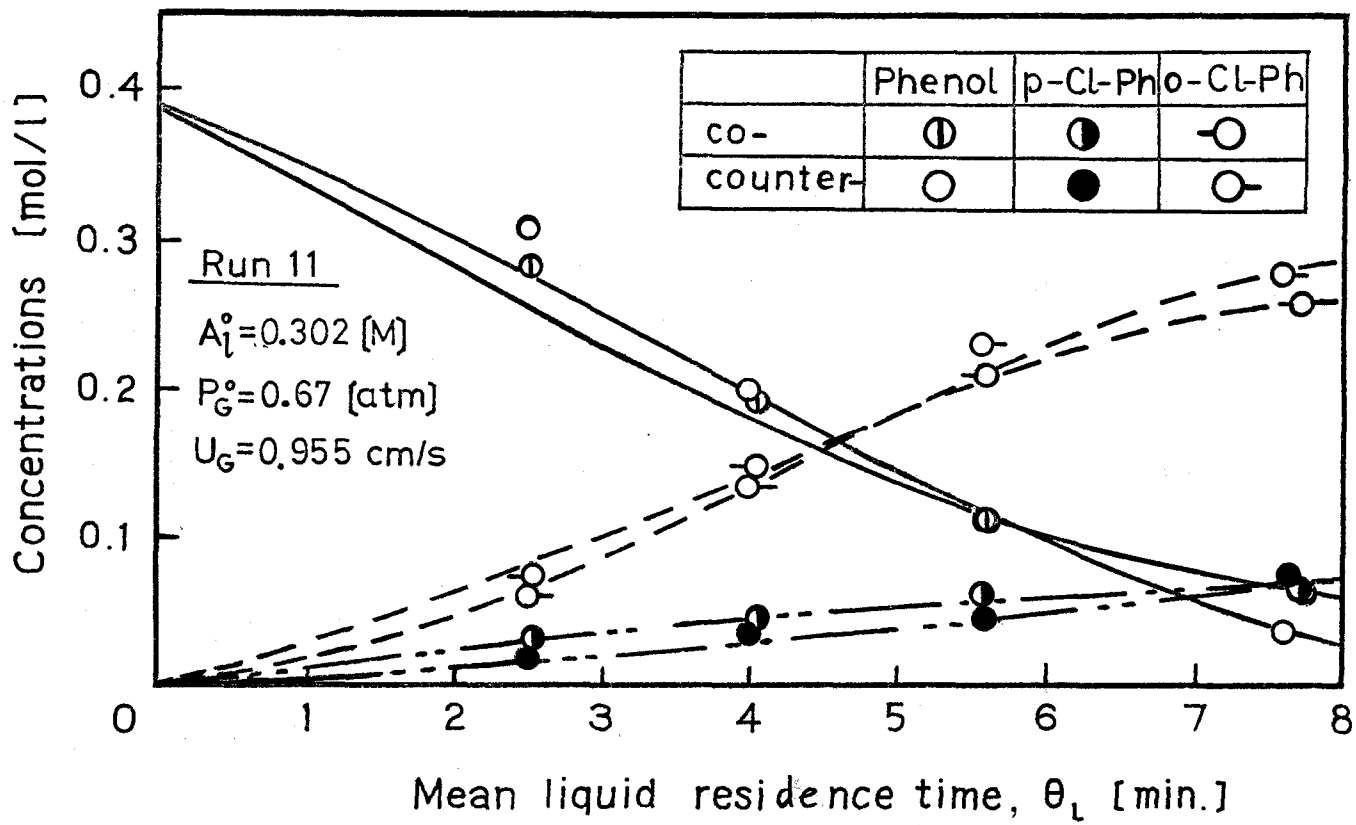


Fig. 3·16 Chlorination of phenol in a continuous bubble column.

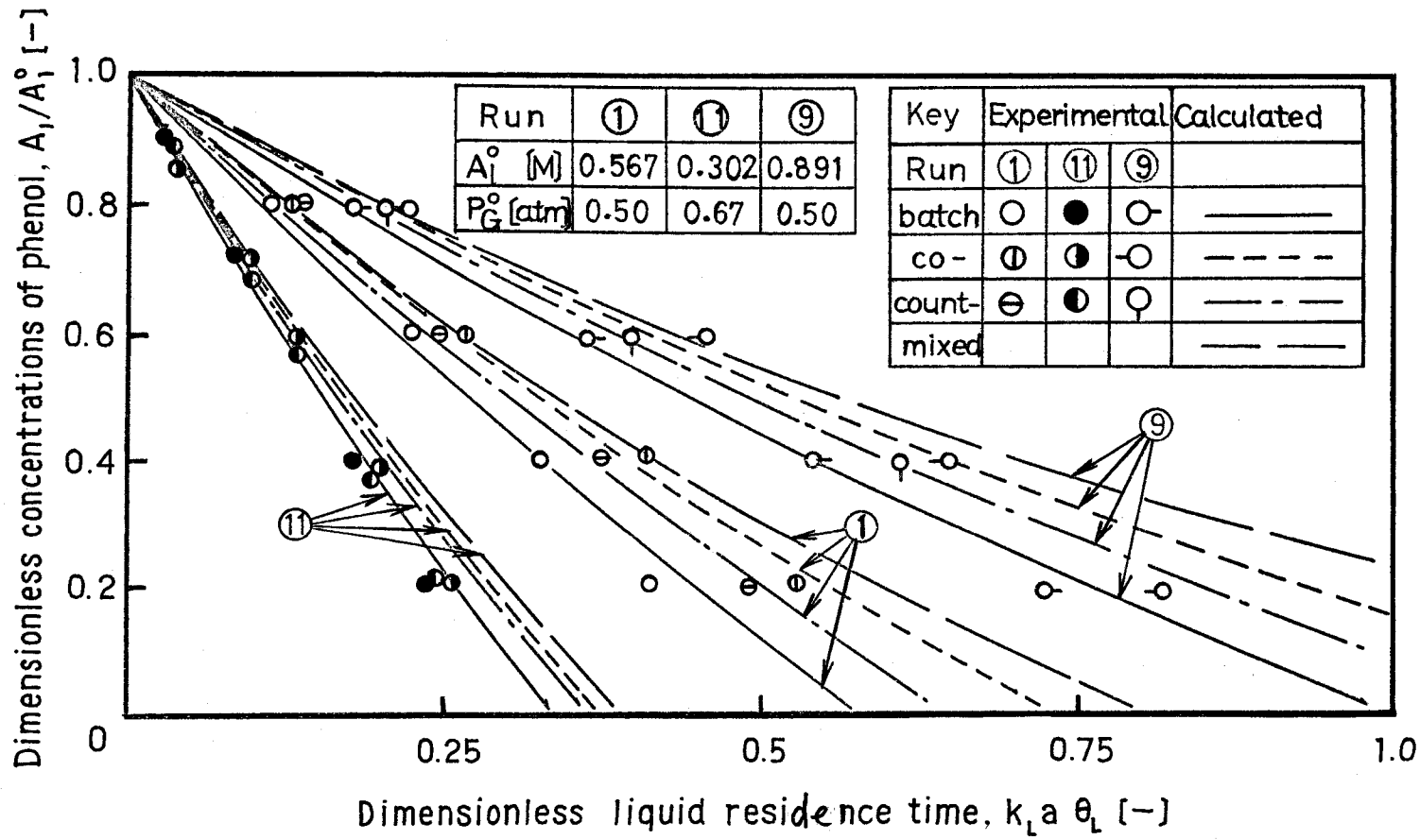


Fig. 3·17 Effect of operating variables on conversion for the chlorination of phenol in a continuous bubble column.

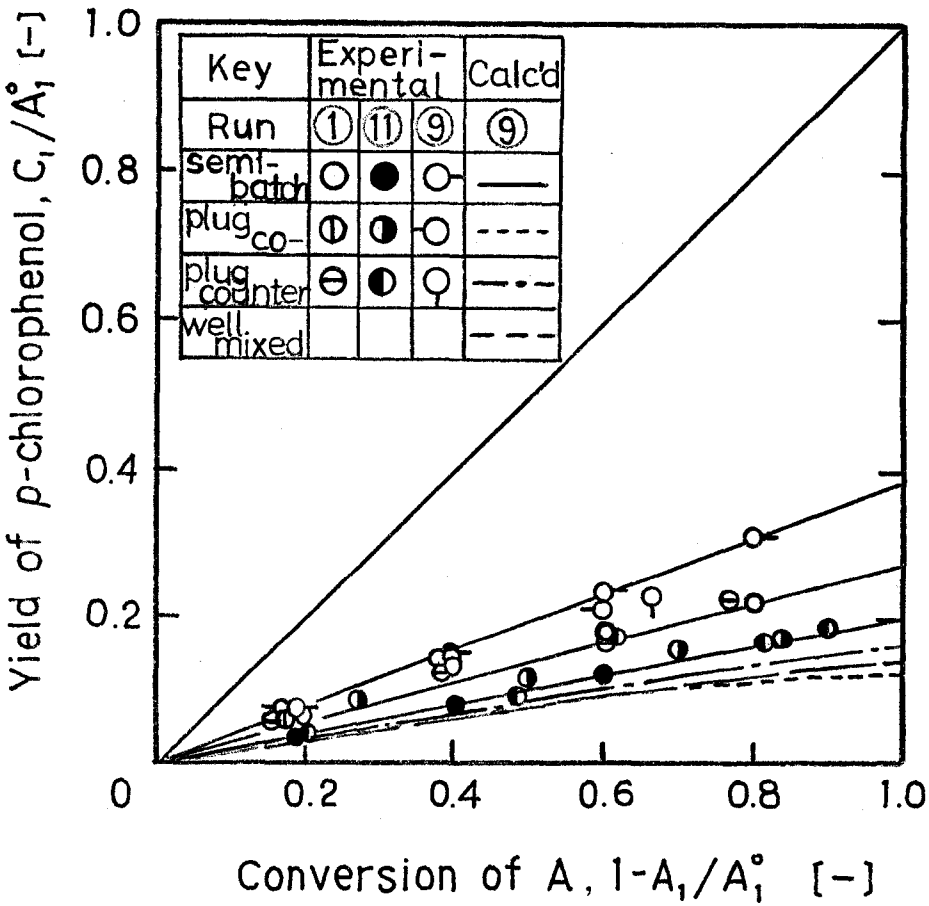


Fig. 3·18 Effect of operating variables on yield of *p*-chlorophenol for the chlorination of phenol in a continuous bubble column.

4．5 結　言

流通式気泡塔を用いたフェノールの塩素化反応に関して，半回分式反応操作の解析の際に求めた，各種律速過程に対する速度式に基づき，気液の理想的な流れの各種組み合せについて操作方程式を提出した。これらを解いて反応率および収率に及ぼす各種操作条件の影響を明らかにし，半回分式操作の場合の結果と併せて，各種操作方式における反応率および収率を比較検討し，気液複合反応操作の設計のための指針を得た。

また，気液両相の流れが押し流れとみなせる条件下で，気泡塔を用いてフェノールの塩素化反応を行い，実測値を本設計理論式による計算値と比較し，両者の良好な一致を得た。

5．結　論

第1章および第2章で得られた結果に基づいて，第3章においては，気泡分散型気液反応装置を用いて複合反応を実施した場合の反応率，収率および生成物分布に及ぼす各種操作条件および各種操作方式の影響について解析した。ついで気泡塔を用いてフェノールの塩素化反応を実施し，本解析結果の妥当性を実験的に検討した。その結果，次のような結論を得た。

(1)　解析の基礎データとして，フェノールの塩素化反応に関し，物質移動の影響がない状態で，種々の中間生成物を出発物質とした塩素化速度の解析から，各段の反応速度定数を決定した。フェノールからモノクロルフェノールへの迅速な反応については，反応速度定数が既知な段の反応との競争反応を実施し，反応前後の濃度変化から速度定数を決定した。

(2)　気泡塔反応操作に対して，気相を押し出し流れ，液相を完全混合あるいは押し出し流れとした場合につき，気液両相の物質移動抵抗を考慮した簡単な設計式を提出した。複合反応に対する拡散方程式を解いて気液界面近傍の濃度分布を求めることは煩雑であるため，反応抵抗と拡散抵抗の支配程度による各律速過程毎に界面近傍の濃度分布に基づき，設計基礎式中の速度項を，第1章で得た総括反応速度式を用いて近似的に評価して，反応率，収率および生成物分布に及ぼす各種操作条件および操作方式の影響を明らかにした。

(3)　半回分式および流通式気泡塔を用いてフェノールの塩素化反応を実施して，反応率，収率および生成物分布に及ぼす各種操作条件および操作方式の影響を実測した結果，実測値は本解析による計算値とよく一致し，本設計法の妥当性が確められた。また，本実験条件下では，気相側物質移動抵抗は無視できること，および液境膜内の反応面で溶解塩素とフェノールとが反応消失する瞬間反応領域に属し，かつ反応面で生成した中間生成物が塩素化されることなく，液本体へ速やかに拡散するために，均相反応の場合よりも高い，中間生成物の収率が得られることを明らかにした。

総　　括

気液反応操作において収率および選択率に及ぼす因子は現象の複雑さを反映して数多くあるが，基本的には気液界面近傍の反応物質の移動過程と反応装置内の気液の流れ状態に帰着する。したがって，この2点に関して正しい評価が行われれば，気液反応操作の合理的な設計が可能となる。このような考えから，本研究ではこれらの評価の妥当性が損われない範囲で，できる限り簡略化した設計法を確立するために，理論的，実験的検討を行った。

そのための基礎事項として，第1章においては，気液総括反応速度における物質移動の影響について解析し，第2章においては，本研究における解析の基礎として重要な化学反応速度の決定法について検討した。これらの解析結果に基づいて，第3章においては，気泡分散型気液反応装置において複合反応を実施する場合の反応率，収率および生成物分布に及ぼす各種操作条件および操作方式の影響について解析した。以上を総括して次のような結論を得た。

第1章においては，液相内で起こる反応が溶解ガスに関して1次である気液系反応を二重境膜説に基づいて理論的に解析し，従来得られていた種々の速度式を包含する一般的な速度式を導出し，各種速度式の成立する条件を明らかにした。すなわち，反応速度と拡散速度の相対的大きさを表わす因子γによって種々の律速過程に分けて考えることができ，それぞれの場合に対して反応係数βあるいは総括反応速度式（反応吸収速度式）が簡単化されて，反応吸収理論の気液反応装置の設計への適用性を容易にした。ついで1次反応に対するγの意義を拡張して，任意の単一不可逆反応系に対する総括反応速度を解析し，すべての単一不可逆反応に対するβ対γ線図が化学反応速度式の差異に拘らず，1次反応に対する関係でよく近似できることを明らかにした。さらに気泡塔において，ベンズアルデヒドの液相空気酸化反応を行って，反応系数βが液量v/x_Lによって変化することを明らかにし，γをパラメーターとするβ対v/x_L線図を用いてγを決定した。この結果を用いて，種々の操作条件下の拡散抵抗の影響を定量的に示し，理論的解析結果の妥当性を確めた。

第2章においては，ベンゼンを溶媒としたベンズアルデヒドの液相内での化学反応速度の解析を行った。まず，ベンゼン溶媒中でのベンズアルデヒドと溶解酸素との酸化反応速度を測定する目的で，ポーラログラフ分析法による，これら反応物質の定量法を確立した。ついで反応物質移動過程の影響を完全に除去するために注射筒型微小回分反応器を製作，使用して，液相内の反応経過をポーラログラフにより追跡し，反応速度式を決定した（均相法）。また，この結果が同条件下における既往の結果と異なるのは，従来の気液混合吸収法による反応速度の測定法では酸素の物質移動過程が支配的になっていることに起因することを示した。さらに液境膜量および液境膜

内反応量が無視できる場合には，溶解ガスの液境膜内物理拡散と液本体内化学反応の直列過程モデルが実際に適用でき，総括反応速度から化学反応速度が分離決定できることを明らかにした（不均一相法）。ついで化学反応律速条件下で速度解析し，初期速度については，上の均相法による結果とよく一致することを確認し，一方複雑な反応経過全般については，実験式の形で生成安息香酸の影響を考慮した速度式を決定した（反応律速法）。

第3章においては，気液系複合反応操作に対して，気液両相の物質移動抵抗を考慮した簡単な設計式を提出した。複合反応に対する拡散方程式を解いて気液界面近傍の濃度分布を求めることは煩雑であるため，反応抵抗と拡散抵抗の支配程度による各律速過程毎に界面近傍の濃度分布に基づき，設計基礎式中の速度項を第1章で得た総括反応速度式を用いて近似的に評価して，反応率，収率および生成物分布に及ぼす各種操作条件および操作方式の影響を明らかにした。ついで本設計法の妥当性を実験的に検討するために，気泡塔を用いてフェノールの塩素化反応を実施した。その際フェノールの塩素化反応の速度解析に関しては，第2章で提出した手法（均相法）に従い，種々の中間生成物を出発物質とした塩素化速度の解析から，各段の反応速度定数を決定した。これらの結果に基づいた本設計式による，反応率，収率および生成物分布の計算値は，実測値とよく一致し，本解析法の妥当性が確認された。

以上のように，本研究では工業的に重要な気泡分散型気液反応装置における気液系反応操作の一設計法を提案した。本解析法を実験室規模あるいは既存の反応装置でのデータ解析に適用すれば，設計式中の各種パラメーター（反応速度定数，物質移動係数，界面積など）や反応操作，装置の改良に関する資料が得られる。

使　用　記　号

A , B , C , ……	=	フェノール，o－クロルフェノール，p－クロルフェノールの濃度	[mol/l]
A	=	A_l/A_l^0 ，反応物質 A の無次元化濃度	[－]
B	=	B_l/A_l^0 ，反応物質 B の無次元化濃度	[－]
a	=	液単位容積あたりの気液界面積	[1/cm]
a'	=	気泡単位容積あたりの気液界面積	[1/cm]
C	=	液相中の濃度	[mol/l]
D	=	液相拡散係数	[cm²/sec]
D_G	=	気相拡散係数	[cm²/sec]
d_B	=	平均気泡径	[cm]
d_1	=	気泡の短径	[cm]
d_2	=	気泡の長径	[cm]
E_f	=	R_A/r_A ，有効係数	[－]
f	=	x_f/x_l ，気液界面から反応面までの距離と液境膜厚さとの比	[－]
G	=	溶解塩素濃度	[mol/l]
H	=	ヘンリー定数	[atm.l/mol]
H_G	=	ガスホールドアップ	[－]
h	=	ガスホールドアップ	[－]
I_d	=	拡散電流定数	
i_d	=	拡散電流	[μA]
K_1	=	Eq.(2.19)の定数	
K_2 , K_3	=	Eq.(2.20)の定数	
K_G	=	気相基準総括物質移動係数	[mol/atm.cm².sec]
K_L	=	液相基準総括物質移動係数	[cm/sec]
k_G	=	気相境膜物質移動係数	[mol/atm.cm².sec]
k_L	=	液相境膜物質移動係数	[cm/sec]
k	=	1次反応速度定数	[1/sec]
k_1	=	擬1次反応速度定数	[1/sec]

k_{i} , k_{ii} ＝ ベンズアルデヒドの液相空気酸化反応における各段の反応速度定数

k_1 , k_2 , k_3 , …… ＝ フェノールの逐次塩素化反応における各段の反応速度定数

〔mol/l.sec〕

L ＝ 気液混相高さ 〔cm〕

L_0 ＝ 仕込み液高さ 〔cm〕

M ＝ $\{ HK_G/(v-x_i) \}(D_A/D_G)U$ 〔1/sec〕

N_A ＝ 単位界面積あたりの気液界面からの反応ガスAの物質移動速度 〔mol/cm².sec〕

N_A' ＝ 液境膜端における単位面積あたりの溶解ガスの物質移動速度 〔mol/cm².sec〕

N_A ,N_C ＝ 液境膜端における液側反応物質AおよびCの塔内平均物質移動速度

〔mol/cm².sec〕

$\overline{N}_G$ ＝ 気相反応成分Gの塔平均反応吸収速度 〔mol/cm².sec〕

N_1 ＝ $\{ k_L/(v-x_i) \}(D_C/D_G)$ 〔1/sec〕

N_2 ＝ $\{ k_2/(k_1+k_2) \}[M-\{ k_L/(v-x_i) \}(D_A/D_G)]\{ 1+p/(D_A/D_G) \}$

〔1/sec〕

N_3 ＝ $\{ k_2/(k_1+k_2) \}\{ k_L/(v-x_i) \}p$ 〔1/sec〕

n ＝ ガス分散板の孔数 〔 − 〕

p ＝ P_G^0/HA_i^0 〔 − 〕

p ＝ p_G/p_G^0 〔 − 〕

$\overline{p}_G$ ＝ 気相反応成分Gの塔内平均ガス分圧 〔atm〕

P_G^0 ＝ 気相反応成分Gの供給ガス分圧 〔atm〕

p_A ＝ 気相反応成分Aのガス分圧 〔atm〕

Q ＝ $K_G a' RTL/v_b$ 〔 − 〕

q ＝ $D_B C_{BL}/\nu D_A C_{Ai}$, $D_A A_i/D_G \overline{G}_i$, 溶解ガス成分と液側反応成分の拡散速度の比

〔 − 〕

R ＝ 理想気体定数 〔atm.l/mol.°K〕

R_A ＝ aN_A ,液単位容積あたりの総括反応速度 〔mol/l.sec〕

r_A ＝ 液単位容積あたりの化学反応速度 〔mol/l.sec〕

r ＝ 反応次数 〔 − 〕

S ＝ 気泡の表面積 〔cm²〕

S_1 ＝ $(k_1+k_2)/k_5$ 〔 − 〕

S_2	=	$k_2/(k_1+k_2)$	〔 − 〕
s	=	反応次数	〔 − 〕
T	=	絶対温度	〔 °K 〕
t	=	時間	〔 sec 〕
t	=	温度	〔 °C 〕
U	=	$(1-e^{-Q})/Q$	〔 − 〕
u_G	=	ガス空塔速度	〔cm/sec〕
V	=	$K_L a/(k_1+k_2)A_i^0$	〔 − 〕
V	=	気泡の容積	〔 cm^3 〕
v	=	$1/a$，単位界面積あたりの液量	〔 cm 〕
v_b	=	気泡上昇速度	〔cm/sec〕
W	=	$K_L aU = HK_G aU$	〔1/sec〕
x	=	気液界面からの距離	〔 cm 〕
x	=	z/L，無次元化した塔高さ方向の距離	〔 − 〕
x_f	=	気液界面から反応面までの距離	〔 cm 〕
x_L，x_l	=	液境膜厚さ	〔 cm 〕
z	=	ガス分散板からの塔高さ方向の距離	〔 cm 〕
α	=	k_1/k_2	〔 − 〕
β	=	k_5/k_2	〔 − 〕
β	=	$x_L N_A/D_A(C_{Ai}-C_{AL})$，反応係数	〔 − 〕
β^*	=	$x_L N_A/D_A C_{Ai}$，修正反応係数	〔 − 〕
β_C	=	逐次反応を伴う場合と単一反応を伴う場合の吸収速度の比	〔 − 〕
Γ	=	Eq.（1.17）の根	〔 − 〕
γ	=	$x_L\sqrt{k/D_A}=\sqrt{kD_A}/k_L$（1次反応），$\sqrt{(k_1+k_2)A_i D_G}/k_L$（併発2次反応）	〔 − 〕
δ	=	ガス分散板の孔径	〔 cm 〕
Q_L	=	液平均滞留時間	〔 sec 〕
ν	=	化学量論係数	〔 − 〕
Π	=	P_G^0/HA_i^0	〔 − 〕

添　字

A　＝　溶解ガス

B　＝　液側反応物質

$A, B, C, \cdots\cdots$　＝　反応成分 $A, B, C, \cdots\cdots$（フェノール，クロルフェノール類）

G　＝　反応成分 G（塩素）

f　＝　反応面

i　＝　気液界面

L　＝　液本体，液境膜端

l　＝　液本体，液境膜端

o　＝　初期値

$-$　＝　平均値

参　考　文　献

1) Almquist, H.J. and G.E.K. Branch: *J.Am.Chem.Soc.*, 54, 2293 (1932)

2) Astarita, G.: Mass Transfer with Chemical Reaction, Elsevier (1967)

3) Bawn, C.E.H. and J.E. Jolley: *Proc.Roy.Soc. (London)*, A237, 297 (1956)

4) Bolland, J.L.: *Quart.Rev.Chem.Soc.*, 31, 1 (1949)

5) Bolland, J.L. and G. Gee: *Trans.Faraday Soc.*, 42, 236 (1946)

6) Bridgewater, J. and J.J. Carberry: *Brit.Chem.Eng.*, 12, 217 (1967)

7) Calderbank, P.H. and M.B. Moo-Young: *Chem.Eng.Sci.*, 16, 39 (1961)

8) Cichy, P.T. and T.W. Russell: *Ind.Eng.Chem.*, 61, 6, 15 (1969)

9) Danckwerts, P.V.: Gas-Liquid Reactions, McGraw-Hill (1970)

10) Emanuel, N.M., E.T. Denisov and Z.K. Maizus: Liquid-Phase Oxidation of Hydrocarbons (translated from Russian by

B.J.Hazzard) ,Plenum Press (1967)

11) Fair ,J.R.: *Chem. Eng.*,67 ,207 (1967)

12) 福島達：化学機械技術 19 ,p.71 (1967)

13) Harriott ,P.: *Can. J. Chem. Eng.* ,48 ,109 (1970)

14) Hashimoto,K. ,M.Teramoto ,T.Nagayasu and S.Nagata: *J. Chem. Eng. Japan* ,1 ,132 (1968)

15) 八田四郎次：工業化学雑誌 ,31 ,869 (1928)

16) 八田四郎次：工業化学雑誌 ,35 ,1389 (1932)

17) 八田四郎次：新化学工学講座Ⅷ－4 ,日刊工業新聞社 (1957)

18) 八田四郎次 ,庄子喜代治：化学工学 ,19 ,482 (1955)

19) Hawkins ,P.A.: *Trans. Instn. Chem. Engrs.* ,43 ,T287 (1965)

20) 日比野真一：気泡・液滴工学 ,p.3 ,日刊工業新聞社 (1969)

21) 疋田晴夫 ,浅井悟：化学工学 ,27 ,823 (1963)

22) 疋田晴夫：化学工学 ,27 ,904 (1963)

23) 疋田晴夫：化学機拡技術 ,19 ,p.105 ,丸善 (1967)

24) Ingles ,T.A. and H.W.Melvile: *Proc. Roy. Soc.*, (*London*), 218A ,175 (1953)

25) Inoue ,H. and T.Kobayashi: Proc.Ⅳ European Symposium on Chemical Reaction Engineering ,Brussels ,147 (1968)

26) 化学工学協会編：化学工学便覧 ,p.455 ,丸善 (1968)

27) 化学工学協会 ,第10回総合シンポジウム ,"気液反応装置の設計" (1971)

28) 加藤康夫：化学工学 ,27 ,887 (1963)

29) 加藤康夫 ,西脇昭雄：化学工学 ,35 ,912 (1971)

30) 小出耕造 ,久保田宏 ,進藤益男：化学工学 ,28 ,657 (1964)

31) Koloff ,R.H. ,L.J.Breuklander and L.B.Barkley: *Anal. Chem.*, 35 ,1651 (1963)

32) Kumar ,R. and N.R.Kuloor: Advances in Chemical Engineering ,Vol.8 ,p.255 ,"The formation of bubbles and drops", Academic Press (1969)

33) Kunugita ,E. ,M.Ikura and T.Otake: *J. Chem. Eng. Japan*,

3,24 (1970)

34) Lee,G.F.and J.C.Morris:*Intern. J. Air. Wat. Poll.*, 6, 419 (1962)

35) Levenspiel,O.:Chemical Reactor Engineering,Chap.13, Wiley (1964)

36) Lightfoot,E.N.:*A. I. Ch. E. Journal*,4,499 (1958)

37) MacMullin,R.B.:*Chem. Eng. Progr.*,44,183 (1948)

38) 増尾富士雄：工業化学雑誌，63,699 (1960)

39) McNesby,J.R.and C.A.Jr.Heller:*Chem. Rev.*,54,325, (1954)

40) Mulcahy,M.F.R.and I.C.Watt:*Proc. Roy. Soc. (London)*, A216, 10 (1953)

41) Mulcahy,M.F.R.and I.C.Watt:*Proc. Roy. Soc. (London)*, A216, 30 (1953)

42) Nagata,Y:*Rev. Polarog. Japan*,5,8 (1957)

43) 中尾勝実，欅田栄一，大竹伝雄：化学工学，32,285 (1968)

44) 中尾勝実，欅田栄一，大竹伝雄：化学工学，33,202 (1969)

45) 中尾勝実，欅田栄一，大竹伝雄：工業化学雑誌，72,1492 (1969)

46) 中尾勝実，松本武，大竹伝雄：工業化学雑誌，72,1880 (1969)

47) 中尾勝実，大竹伝雄：化学工学協会，第35年会講演要旨集B, p.86 (1970)

48) 中尾勝実，松本武，大竹伝雄：化学工学，36,86 (1972)

49) Nakao,K.,K.Hashimoto and T.Otake:*J. Chem. Eng. Japan*,投稿中

50) Nakao,K.,T.Tsurutani and T.Otake:*J. Chem. Eng. Japan.*（投稿中）

51) 日本化学会編：化学便覧（基礎編）p.627 (1966)

52) 日本化学会編：実験化学講座，第15巻上，"ポーラログラフ法Ⅱ（有機化合物）"，p.360,丸善 (1958)

53) Ohki,Y.and H.Inoue:*Can. J. Chem. Eng.*,47,576 (1969)

54) Ohki,Y.and H.Inoue:*Chem. Eng. Sci.*,25,1 (1970)

55) 大竹伝雄，欅田栄一，中尾勝実：化学工学，31,691 (1967)

56) Reith,T.,S.Renken and B.A.Israel:*Chem. Eng. Sci.*,23,619 (1968)

57) Resnick, W. and B. Gal-Or: Advances in Chemical Engineering, Vol. 7, p. 295, Gas-liquid dispersions, Academic Press (1968)

58) 佐田栄三：最近の化学工学，p・25，丸善 (1968)

59) 佐田栄三：気泡・液滴工学，p・83，日刊工業新聞社 (1969)

60) Shaftlein, R. W. and T. W. F. Russell: *Ind. Eng. Chem.*, 60, 13 (1968)

61) Sherwood, T. K. and R. L. Pigford: Absorption and Extraction McGraw-Hill (1952)

62) 徐嘉男，宮内照勝：化学工学，**35**, 663 (1971)

63) Silberstein, B., J. B. Butt and H. Bliss: *Ind. Eng. Chem. Process Design and Develop.*, 8, 221 (1969)

64) Sobolev, A. S., S. V. Zubarev, V. I. Zacharenkowa and I. N. Kalujuskaya: *Khim. Prom.*, 41, 569 (1965)

65) Spielman P. M.: *A. I. Ch. E. Journal*, 10, 496 (1964)

66) 只木楨力，前田四郎：化学工学，**27**, 808 (1963)

67) Teramoto, M., T. Nagayasu, T. Matsui, K. Hashimoto and S. Nagata: *J. Chem. Eng. Japan*, 2, 186 (1969)

68) Teramoto, M., S. Fujita, M. Kataoka, K. Hashimoto and S. Nagata: *J. Chem. Eng. Japan*, 3, 79 (1970)

69) Trambouze, P., M. T. Trambouze and E. L. Piret: *A. I. Ch. E. Journal*, 7, 138 (1961)

70) Valentin, F. H. H.: Absorption in Gas-Liquid Dispersions, Spon (1967)

71) Van Krevelen, D. W. and P. J. Hoftyzer: *Rec. Trav. Chim.*, 67, 563 (1948)

72) Van de Vusse, J. G.: *Chem. Eng. Sci.*, 16, 21 (1961)

73) Van de Vusse, J. G.: *Chem. Eng. Sci.*, 21, 631, 645, 1239 (1966)

74) 渡会正三：化学工学，**24**, 227, 936 (1960)

75) 渡会正三：化学機械技術，**19**, p・133，丸善 (1967)

76) Waters, W.A. and C.Wickham-Jones: *J. Chem. Soc.*, 1951, 812.
77) Wilke, C.R. and P.Chang: *A. I. Ch. E. Journal*, 1, 264 (1955)
78) 山口巌：化学工学，26，596 (1962)
79) 山口巌：化学機械技術，16，p.20 (1964)
80) 吉田文武，大竹伝雄，中尾勝実：化学工学，30，460 (1966)
81) Zuman, P.: Organic Polarographic Analysis, Pergamon Press, p.232 (1964)

あ　と　が　き

本論文は著者が昭和３８年４月，大阪大学大学院工学研究科応用化学教室において，気液反応装置の設計法を確立することを目的として，研究に着手して以来，大学院時代および基礎工学部助手時代の現在に至るまでに得た成果をまとめたものである。

この間，終始懇切な御指導と御理解を賜わった恩師大竹伝雄教授，ならびに大学院時代身近かに御指導を賜わり，その後も御鞭撻をいただいた欅田栄一教授に深く感謝の意を表します。また寺西士一郎教授をはじめ，基礎工学部化学教室ならびに工学部応用化学教室の諸先生方の御教示と御援助に心から感謝致します。さらに同じ大竹研究室にあって，常に御討論と御援助をいただいた東稔節治助教授，駒沢勲講師に深謝致しますとともに，大阪大学在学中，研究に直接御協力をいただいた，工学部，中村宗和氏，福岡英雄氏ら，ならびに大学院基礎工学研究科，松本武氏，橋本浩一氏，鶴谷泰二氏らに併せて感謝の意を表します。

昭和４７年１月

大阪大学基礎工学部，化学工学科　　中　尾　勝　実