

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

次

緒 論	
1. 気液反応装置の設計に関する研究の現状	
2. 本論文の目的と内容	
第 1 章 気液系総括反応速度	
1. 緒 言	
2. 二重境膜説に準拠した気液系総括反応速度の解析	Ε
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	e
2.1.2 決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	
2.2 アによる濃度分布の変化	11
22.17 による 凝度分布の 変化	
2.2.2瞬間反応の種類を規定する条件	
2.3 各種総括反応速度式とその成立条件	
2.3.17 に関する 3領域	1 8
2.3.27の大きい領域(7>5)における各種速度式	
2.3.37の小さい領域(r<01)における各種速度式	2 1
2.3.47の中間領域(0.1 < 7 < 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	
3.1 単一不可逆反応系における総括反応速度	24
3.1.1無次元項アの一般化	2 4
3.1.2総括反応速度	2 -
3.2 液相酸化における総括反応速度	2
3.2.1液相酸化における化学反応速度	2
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	2
3.2.3液境膜内で有機物Bに濃度分布がある場合	21
3.3 <i>β vs.</i> 7線図の一般性	2
3.4 結 言	3

4. 気泡塔におけるペンズアルデヒドの液相空気酸化	
4.1 実 験	••••
4.1.1総括反応速度の測定	
4.1.2ガスホールドアップの測定	
4.1.3平均気泡径の測定	
4.2 実験結果とその考察	
4.2.1ペンズアルデヒド濃度の影響	
4.2.2酸素分圧の影響	
4.2.3ガス空塔速度の影響	
4.2.4平均気泡径	
4.3 二重境膜説に基づく実験結果の解析	
43.1無次元因子 r , v/x_L , q と各種操作変数との関係	
4.3.2 $\beta^* v_{s.} v/x_L$ 線図と $R_A/H_G v_{s.} 1/H_G$ 線図との関係	
- 4.3.3反応速度と拡散速度の比に関する因子 ア の決定	
4.3.4拡散抵抗の総括反応速度に及ぼす影響	
4.4 結 言	••••
5. 結 論2 章 気液系化学反応速度	
 5. 結 論 2 章 気液系化学反応速度 1. 緒 言 	
 結 論 2 章 気液系化学反応速度 1. 緒 言 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 	
 5. 結 論 2 章 気液系化学反応速度 1. 緒 言 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 2.1 実 験 	
 結 論 2 章 気液系化学反応速度 1. 緒 言 2. ポーラログラフ分析法によるペンゼン中のペンズアルデヒドおよび 酸素の定量 2.1 実 験 2.1.1試 薬 	·····
 結 論 2 章 気液系化学反応速度 緒 言 ポーラログラフ分析法によるペンゼン中のペンズアルデヒドおよび 酸素の定量 2.1 実 験 2.1.1試 薬 2.1.2実験装置および実験方法 	
 5. 結 論 2 章 気液系化学反応速度 1. 緒 言 2. ボ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 2.1 実 験 2.1.1試 薬 2.1.2実験装置および実験方法 2.2 実験結果および考察 	
 5. 結 論 2 章 気液系化学反応速度 1. 緒 言 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 2.1 実 験 2.1.1試 薬 2.1.2実験装置および実験方法 2.2 実験結果および考察 2.2.1酸素の定量法 	
 結 論 2 章 気液系化学反応速度 緒 言 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 2.1 実 験 2.1 実 験 2.1.1試 薬 2.1.2実験装置および実験方法 2.2 実験結果および考察 2.2.1酸素の定量法 2.2ペンズアルデヒドの定量法 	·····
 5. 結 論 2 章 気液系化学反応速度 1. 緒 言 2. ボ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 2.1 実 験 2.1.1試 薬 2.1.2実験装置および実験方法 2.2 実験結果および考察 2.2.1酸素の定量法 2.2.2ベンズアルデヒドの定量法 2.2.3ボーラログラム 	·····
 5. 結 論 2 章 気液系化学反応速度 1. 緒 言 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 2.1 実 験 2.1.1試 薬 2.1.2実験装置および実験方法 2.2 実験結果および考察 2.2.1酸素の定量法 2.2.ペンズアルデヒドの定量法 2.2.3ポーラログラム 2.2.4検 量 線 	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
 5. 結 論 2 章 気液系化学反応速度 1. 緒 言 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 2.1 実 験 2.1 実 験 2.1.1試 薬 2.1.2実験装置および実験方法 2.2 実験結果および考察 2.2.1酸素の定量法 2.2.2ベンズアルデヒドの定量法 2.2.3ポーラログラム 2.2.4検 量 線 2.3 結 言 	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
 5. 結 論 2 章 気液系化学反応速度 1. 緒 言 2. ボーラログラフ分析法によるペンゼン中のペンズアルデヒドおよび 酸素の定量 2.1 実 験 2.1 実 験 2.1.1試 薬 2.1.2実験装置および実験方法 2.2 実験結果および考察 2.2.1酸素の定量法 2.2.2ペンズアルデヒドの定量法 2.2.3ポーラログラム 2.2.4検 量 線 2.3 結 言 3. ベンゼン溶媒中における溶解酸素によるペンズアルデヒドの酸化反応速度 	
 5. 結 論 2 章 気液系化学反応速度 1. 緒 言 2. ボ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 2.1 実 験 2.1.1試 薬 2.1.2実験装置および実験方法 2.2 実験結果および考察 2.2.1酸素の定量法 2.2.2ベンズアルデヒドの定量法 2.2.3ボーラログラム 2.2.4検 量 線 2.3 結 言 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 3.1 実 験 	
 5. 結 論 2 章 気液系化学反応速度 1. 緒 言 2. ボーラログラフ分析法によるペンゼン中のペンズアルデヒドおよび 酸素の定量 2.1 実 験 2.1.1試 薬 2.1.2実験装置および実験方法 2.2 実験結果および考察 2.2.1酸素の定量法 2.2.2ペンズアルデヒドの定量法 2.2.3ボーラログラム 2.2.4検 量 線 2.3 結 言 3. ペンゼン溶媒中における溶解酸素によるペンズアルデヒドの酸化反応速度 3.1 実 験 3.1.1試 薬 	

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	
3.2.1液境膜内での反応が支配的な場合	
3.2.2液本体内での反応が支配的な場合	
3.3 反応率および収率に及ぼす操作条件の影響	
3.3.1気液の初濃度比 $P = P_G^0/HA_l^0$ の影響	
3.3.2気相平均滞留時間 $Q = K_G a RT L / v_b$ 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	
4.1 設 計 式	
4.2 設計式の解法	
4.2.1気相押し出し流れ、液相完全混合の場合	
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	
参考文献	
あ と が き	135

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。ついて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、副反応を件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) "気泡塔におけるペ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ペンゼン中のペ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) "ペンゼン溶媒中における溶解酸素によるペ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

 第) "Effect of Reactor Operations for a Complicated Gasliquid Reaction - Chlorination of Phenol in a Continuous Bubble Column - " Katsumi Nakao, Taiji Tsurutani and Tsutao Otake : J. Chem. Eng. Japan. 投稿中

第十章 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った 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、 総括的を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,気泡塔においてペンズ 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。

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^{45,6)}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+vB→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。

$$D_{A}(d^{2}C_{A}/dx^{2}) = kC_{A}$$
(1.1),

$$D_{B}(d^{2}C_{B}/dx^{2}) = \nu kC_{A}$$

$$(1.2)$$

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。

$$\mathbf{x} = 0 : \quad C_{A} = C_{Ai}, \quad C_{B} = C_{Bi}, \quad dC_{B}/d\mathbf{x} = 0 \qquad (1.3)$$
$$\mathbf{x} = \mathbf{x}_{L} : \quad C_{A} = C_{AL}, \quad C_{B} = C_{BL}, \qquad (1.4)$$
$$- D_{A}(dC_{A}/d\mathbf{x}) = (\upsilon - \mathbf{x}_{L}) \ kC_{AL}$$

単位気液界面積あたりの総括反応速度NA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。

$$N_{A} = -D_{A} (dC_{A}/dx) x = 0$$
(1.5)

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。

$$N_{A} = k_{G}(p_{A} - p_{Ai})$$
 (1.6)

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。

$$\frac{C_{A}}{C_{Ai}} = \frac{(C_{AL}/C_{Ai})\sinh\{(x/x_{L})r\} + \sinh\{1-x/x_{L},r\}}{\sinh r}$$
(1.7)

ここで $\tau \equiv x_L \sqrt{k/D_A}$ 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。

$$C_{AL}/C_{Ai} = 1/\{v/x_{L}-1\}r \sinh r + \cosh r\}$$
(1(8)

$$C_{C} = v/x_{L} \operatorname{dix} \operatorname{$$

Eqs.(1.7),(1.8)を用いて, Eq.(1.5)に従って総括反応速度NAを求めると次のようになる。

$$N_{A} = \frac{C_{Ai}\sqrt{kD_{A}}\{(v/x_{L}-1)r\cosh r+\sinh r\}}{(v/x_{L}-1)r\sinh r+\cosh r}$$
(1.9)

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 $\mu \beta^* \equiv x_L N_A / D_A C_{Ai}$ 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。

$$\beta^{*} = \frac{r \left\{ \left(\nu / \mathbf{x}_{\mathrm{L}} - 1 \right) r \cosh r + \sinh r \right\}}{\left(\nu / \mathbf{x}_{\mathrm{L}} - 1 \right) r \sinh r + \cosh r}$$
(1.10)

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 ${\mathbb I}N_A'$ と界面を通して液相中へ移動する ${\mathbb I}N_A$ との比 N_A'/N_A は次のように表わされる。

$$N_{A}'/N_{A} = (v/x_{L}-1) \gamma / \{(v/x_{L}-1) \gamma \cosh \gamma + \sinh \gamma \}$$
 (1.11)

以上の諸式は $r = x_L \sqrt{kC_{BL}n} / D_A$ 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¹⁰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A1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。

 $N_{A} = (D_{A} / x_{L}) (C_{Ai} - C_{AL}) + (D_{B} / \nu x_{L}) (C_{BL} - C_{Bi})$ (1:12) Eq.(1:12) を β^{*} を用いて表わせば次式となる。

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

$$(1.13)$$

ここで q \equiv D_BC_{BL}/ ν D_AC_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CBi/CBL は次のように表わされる。

$$C_{Bi} / C_{BL} = 1 - \{ \beta^* + (C_{AL} / C_{Ai}) - 1 \} / q$$
 (1.14)

なお反応溶質濃度CBと溶解ガス濃度CAとの間には一般に次の関係がある。

$$C_{BL} = 1 + (1/q) \{C_{A}/C_{Ai}\} - (C_{AI}/C_{Ai}) \} - (\beta^{*}/q) (1 - x/x_{L})$$
(1-15)

液境膜内における反応溶質Bの濃度分布としては、 $0 \leq C_{Bi}/C_{BL} \leq 1$ 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。

 $\beta^{*} \geq 1 - 1 / \{ (v/x_{L} - 1) r \sin r + \cosh r \}$ (1.16)

$$\beta \leq 1+q-1/((v/x_L-1)rs inhr+coshr)$$
 (116)

Eq. (1·16) およびEq.(1·16)の等号が成立するのは、それぞれ $C_{BL}=1$ および0のときで ある₀ 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、 ν/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rの値を $\Gamma(\nu/x_{L},q)$ とすれば、 $r < \Gamma$ のときである。ここで Γ はrに関 する次の方程式(1·17)の根である。

$$r \{ (v/x_{L}-1) r \cosh r + \sinh r \} / \{ (v/x_{L}-1) r \sinh r + \cosh r \}$$

 $=1+q-1/\{(v/x_{L}-1)r \sinh r + \cosh r\}$ (1.17)

rが大きくなるにつれて C_{Bi} はしだいに減少し、 $r = \Gamma$ のとき $C_{Bi} = 0$ となる。そして $r > \Gamma$ の ときには Fig.1・2のように液境膜内のある点 $\mathbf{x} = \mathbf{x}_0$ ($0 \leq \mathbf{x}_0 < \mathbf{x}_L$)において、反応溶質Bが反 応消失してしまい、rが大きくなるにつれて \mathbf{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、 $r \geq \Gamma$ のとき総括反応速度 N_A は 次式で与えられる。

$$N_{A} = k_{L}C_{Ai} (1+q-1/\{(v/x_{L}-1)r \sinh r + \cosh r\})$$
(1-18)
$$\beta^{*} = 1+q-1/\{(v/x_{L}-1)r \sinh r + \cosh r\}$$
(1-19)
(1-19)

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 $(1\cdot 2)$ は成り立つが、 $(1\cdot 8)$ で与えられる C_{AI}/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_{AI}/C_{Ai} よりも当然小さくなる。 rが小さいとき両者は近似的に等しく,r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rのいかんにかかわらず $Eq.(1\cdot 19)$ で与えら れる β *がよい近似値となる。例えば $\nu/x_{L}=2$, 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(r=3のとき)である。



Fig.1.2 Concentration profile of B component when $\gamma \ge \Gamma$

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、 $r < \Gamma$ 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 $r \ge \Gamma$ 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、 ν/x_{Γ} および q を助変数としてr 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。 リ/×r.および qの一定値に対する β^* -ア曲線の屈折点は、アが増大するとき C_{Bi} がはしめて0となる点を表 わしている。正田らり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 ら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 5^{71} は 2次不可逆反応を伴うガス吸収について $u/x_{L} = \infty$ の場 合の β^* 対 rの関係を、q む助変数として図示しており、Lightfoot³⁶⁾は1次不可逆反応を 伴うガス吸収において、 $q = \infty \sigma$ 場合の β^* 対 γ 線図を作成している。これらは ν/x_T 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.13 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 ν/x_{T} による影響は無視 できgによって支配され、アが小さい領域(アく0.1)では反対にgによる影響が無視できッ/XT によって支配されることがわかる。このことは β^* 対 υ/x_{r} および β^* 対gの関係をそれぞれr. qおよびア, U/XL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 $r \equiv \mathbf{x}_{\text{L}} \sqrt{\mathbf{k} / \mathbf{D}_{\text{A}}}$ は、一定温度 および液境膜厚さ \mathbf{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ア 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 v/x_{T} 線図および β^* 対a線図 の方が Fig.1.3の β^* 対 r 線図より実際上有用である。

2.2 rによる濃度分布の変化

2. 2. 1 ア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、

$$N_{A} = p_{A} / \{(1/k_{G}) + (H/\beta * k_{L})\}$$

(1.20)



Fig.1.3 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r, o/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。

$$C_{Ai} / (p_A / H) = 1 / \{ 1 + (\beta^* k_L / H k_G) \}$$
 (1.21)

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。 rが大きくなるにつれて β^* が増大するからEq.(1・2D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rが大きくなると,液境膜端における 溶解ガス濃度 C_{Af} 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 r による変化を Eq (1·14) によって検討する。 r が大 きくなるにつれて q \equiv D_B C_{BL} / ν D_A C_{Ai} は増大するから, r による q の増大は C_{Bi}を増加させ るが, 一方 r 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。 $co\beta$ * による C_{Bi}の滅 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 r 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⁽ⁿ⁾ではFigle6(e-1)の場合の解, $N_A = (D_A \land r_I)(1+q)C_{AI}$ = $k_G(p_A - p_{AI})$ を変形して得られる $C_{A,I} = \{k_G p_A - (D_B C_{BL} / \nu x_L)\}/\{(D_A \land r_L) + Hk_G\}$ 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 $D_B C_{BL} / \nu x_L k_I$ よりも大きいときで





ある。したがって $P_A \leq D_B C_{BL} / \nu x_L k_G$ 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Rig, 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r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rが十分大きいとき、 C_{Bi} が0となるrの値 Γ はEq.(1:17)において coshr = sinhr とみなされ、右辺の第3項は1に比べて無視できる から Γ =1+qで与えられる。rが十分大きく、しかもr $<\Gamma$ =1+qのときには一般式(1:10) $6\beta^*$ =rとなる。ここでさちにrを大きくするとき、 C_{Ai} の減少によるv= D_BC_{BL} / νD_AC_{Ai} の増大にもかかわらずr> Γ =1+q となれば、反応溶質Bが液境膜内で反応消失し β^* =1+q となる。したがってこのようなときrを無限に大きくすればFig.1:6(e-1)で示される瞬間反応 応となる。rを大きくするときr> Γ =1+qとなるためには、r $<\Gamma$ =1+qのときに Γ のr による増加速度 d Γ /d rが1より小さくなくてはならない。すなわちFig.1.6(e-i)の場合の瞬間反応が実現されるためには、少なくとも Γ =1+q、 β^* =rが成り立つほどrが大きく、 かつr< Γ のときに d Γ /dr<1 でなければならない。

 $q \in C_{A_1}$ に変換し、Eq (1·21)を用いて $d\Gamma/dr$ を求めると次式となる。

 $\frac{\mathrm{d}\Gamma}{\mathrm{d}\tau} \stackrel{\mathrm{d}q}{=} \frac{\mathrm{D}_{\mathrm{B}}\mathrm{C}_{\mathrm{BL}}}{\nu \mathbf{x}_{\mathrm{L}}\mathrm{k}_{\mathrm{B}}\mathrm{p}_{\mathrm{A}}} \cdot \frac{\mathrm{d}\beta^{*}}{\mathrm{d}\tau} \stackrel{\mathrm{D}_{\mathrm{B}}\mathrm{C}_{\mathrm{BL}}}{= \frac{\mathrm{D}_{\mathrm{B}}\mathrm{C}_{\mathrm{BL}}}{\nu \mathbf{x}_{\mathrm{L}}\mathrm{k}_{\mathrm{B}}\mathrm{p}_{\mathrm{A}}}$ (1.22)

したがってd Γ /dr<1すなわち、 $p_A > D_B C_{BL} / \nu x_L k_G$ のときr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r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。

 $p_A = D_B C_{BL} / \nu x_L k_q$ のときには d $\Gamma / dr = 1 と なって r$ による Γ の増加速度と r のそれと が等しいから、 r が十分大きくなると条件 r < $\Gamma \tau$ 示される r と Γ との差は無視でき r 一 Γ とみ なされる。一方 r が増すにつれて C_{Ai} が減少するから、 r 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 $\Gamma = 1 + q$ は $\Gamma = q$ とみなされる。したがって r = ∞ の瞬間反応の場合 には r = $\Gamma = q$ が成り立ち、 r = Γ は $C_{Bi} = 0$ (x>0 において $C_B = 0$)を、 r = $q = \infty$ 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 $\Gamma / dr > 1$ であるから、 $r < \Gamma$ のときrが増加するにつれ て $r \ge \Gamma \ge 0$ 差はますます大きくなるため、常に $r < \Gamma$ であって $C_{Bi} = 0 \ge 2$ 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 $p_A \le D_B C_{BL} / \nu x_L k_G$ の操作条件下では、rが有限である非瞬間反応領域 $r < \Gamma$ におい

2.3 各種総括反応速度式とその成立条件

2.3.1 アに関する3領域

凝度分布を規定するのは厳密にいえば τ , 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 τ 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アが大きい領域では、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の/x_Lに無関係である。アの小さい領域では、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 対アの関係を点緩したFig.1·7からも明らかである。実際的にはアの大きい領域としては、1%の誤差を許せば、ア>5を考えてよい。同様にアの小さい領域としてア<0.1を考えれば N_A'/N_A =1とみなせる。したがってア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. アの大きい領域(ア>5)で、液境膜内で溶解ガスAが反応消失する場合。

2. アの小さい領域(ア<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. アの中間領域(0.1<ア<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澱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 アの大きい領域(ア>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(r)に比して液本体から液 境膜内への反応溶質 Bの供給量(g)が大きく, r<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。

$$N_{A} = \sqrt{k D_{A} C_{Ai}} \tag{(1.23)}$$

(2) A, B両成分の拡散抵抗支配 rに比しqが小さく, $r \ge q + 1$ の場合には, 濃度分布 はFig.1.6d)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 $p_A > D_B C_{BL}$ $/vx_L k_q$ 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 r

N_A=(D_A/x_L)C_{Ai}+(D_B/νx_L)C_{BL}=k_LC_{Ai}(1+q) (1·24) これは式の形としては八田⁽⁵⁾によって解かれたFig. 1·6(e-1)の磯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。 $x = f x_L$ における溶解ガス濃度 $C_A f$ 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。

$$C_{Af}/C_{Ai} = (C_{AL}/C_{Ai})(\sinh fr / \sinh r) + \cosh fr$$

$$-(\sinh fr / \tanh r) = \cosh fr - \sinh fr$$

$$= 1/(\cosh fr + \sinh fr) \qquad (1:25)$$

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 $\beta = 1+q$ 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。

$$C_{Bf} = \{D_{B}C_{BL} - \nu D_{A}C_{Ai}(1+q)(1-f)\}/(D_{B} - \nu D_{A})$$
 (1.26)
Eq.(1.25) なびEq.(1.26) からfr>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r>5(1+q)=5 β^{*} となる。したがってFig.1.3の β^{*}
対r線図において,直線 $\beta^{*} = r/5$ の下側の部分が瞬間反応となる領域であり,2直線 $\beta^{*} = r$
と $\beta^{*} = r/5$ ではさまれた部分は、Fig.1.6(c)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) $p_A \leq D_B C_{BL} / \nu x_L k_G$ の場合: このときFig.1.6(e-2) および(e-3)に示すよう に $C_{Ai} = 0 \ge c_{ao} - \pi x$ 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₀ Eq. (1.21) から r が大きいので $\beta^* = r \ge c_{ao} - \tau c$ 次式を得る₀

$$\frac{p_{Ai}}{p_{A}} = \frac{1}{1 + (\beta * k_{L} / Hk_{G})} = \frac{1}{1 + (\gamma k_{L} / Hk_{G})}$$
(1-27)

したがって $r > 10^2$ Hkg/kL 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。

$$p_{A} = D_{B}C_{B} / \nu_{x} L_{k} k_{G} t \delta t,$$

$$N_{A} = k_{G} p_{A} = D_{B}C_{B} / \nu_{x} L$$

$$p_{A} < D_{B}C_{B} / \nu_{x} L k_{G} t \delta t,$$

$$(1.28)$$

-20-

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

(1.29)

2.3.3 7の小さい領域(r < 0.1)における各種速度式

van de Vusse²²⁾はr≪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

$$N_{A} = C_{Ai} / \{ (1/k_{L}) + (1/kv) \}$$
 (1.30)

を得, さらに(u/x_L) $r^2 \gg 1$, ($k_L C_A i \ll k_U C_A i$)ならば,

$$N_{A} = k_{L}C_{Ai} \qquad (4.31)$$

となって拡散抵抗支配となり、(υ/k_L) r²≪1 ならば、

 $N_{A} = k \nu C_{Ai}$ (1.32)

となって反応抵抗支配となることを導いている。しかしrの小さい領域において v/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 r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、 $10^{-2} < (u/x_{L}-1)r^{2} < 10^{2} かつ u/x_{L} > 10^{2} でなければならない。そしてこの条件が満たされていれば、たとえ反応溶質Bが液境膜内で反応消失してしまう場合でも速度式はEq.(1・30)で表わされる。$

(2) 拡散抵抗支配 この場合には $C_{AL} = 0$ であるから $(v/x_{L}-1)r^{2} > 10^{2}$ でなければな らない。rは小さいからこの条件は $(v/x_{L})r^{2} > 10^{2}$ 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($v/x_{L}-1$) $r^{2}<10^{-2}$ が満たされなければならない。

q<r²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。

 $N_A = kC_{Ai} (v - x_L)$

 $(1 \cdot 33)$

 $q > r^2$ の場合には(通常と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 $_0$, Eq.(1.32)と(1.33)とは($v \neq x_L$) $r^{2i} > 10^2$ 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($v \neq x_L$) $r^2 \ll 1$ は液量が十分多い $(v/x_{T}>10^{2})$ ことを前提条件としていることになる。

2. 3. 4 7 の中間領域(0.1<r<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)なよび 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⁴⁰によって解かれ ており、総括反応速度は次式となる。

 $N_A = k_L C_{Ai} r / tanhr$ (1634) 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、(v/x_L-1)rsinhr+coshr>10²かつq+1>r/tanhrでなければならない。因みに非擬 1次領域、q+1 $\leq r$ / tanhrの場合には次式が得られる。

 $N_A = k_T C_A i (1+q)$

(1-24)

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>r anhr+1/coshrの場合には総括反応 速度は次式で与えられる。

 $N_A = k_L C_{Ai} r \tanh r$

(1+35)

また非擬1次領域 $q + 1 \leq rtanhr + 1/coshr$ の場合には次式が得られる。

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

(1436)

以上の結果を総括すると各速度式の成立する τ , ν/x_L およびqに関する3次元的条件は Table 14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_LC_{Ai}(1+q)で与えられる場台は,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。

for large values of r (r>5)	region	r<1+q	$p_A > D_B C_{BL} / v x_L k G,$ 1+q<7<5(1+q)	$p_A > D_B C_{BL} / v x_L k_G,$ r > 5(1+q)	$p_A = D_B C_{BL} / v x_L k_G,$ $\gamma > 10^2 H k_G / k_L$	$p_A < D_B C_{BL} / v x_L k_G,$ $\gamma > 1 C^2 H k_G / k_L$	
	concen- tration profile	Fig. 6(c)	Fig. 6(d)	Fig. 6(e-1)	Fig. 6(e-2)	Fig. 6(e-3)	
	rate equation	$R_A = a \sqrt{k D_A} C_{Ai}$	$R_A = akL(1+q)C_{Ai}$	$R_A = akL(1+q)C_{Ai}$	$R_A = ak_G p_A$ $= aD_B C_{BL} / \nu x_L$	$R_A = ak_G p_A$ = $a(D_B / \nu x_L)$ ($C_{BL} - C_{Bi}$)	
for intermediate values of r (0.1< r <5)	region	$(v/x_L-1)\gamma \sinh r + \cosh r < 10^2, \ (v/x_L-1) > 10^{-2}, \ r < l$	$ \begin{array}{l} p_A > D_B C_{BL} / \nu x_L kG, \\ (\nu / x_L - 1) \gamma \sinh \gamma \\ + \cosh \gamma < 10^2, \\ (\nu / x_L - 1) > 10^{-2}, \\ \gamma > \Gamma \end{array} $	$(v/x_L-1)\gamma \sinh \gamma + \cosh \gamma > 10^2,$ 1+q> γ /tanh γ	$p_A > D_B C_{BL} / \nu x_L k G,$ $(\nu / x_L - 1) \gamma \sinh \gamma$ $+ \cosh \gamma > 10^2,$ $1 + q < \gamma / \tanh \gamma$	$(v/x_L-1) < 10^{-2},$ 1+q> $\gamma \tanh \gamma + \frac{1}{\cosh \gamma}$	$p_A > D_B C_{BL} / v x_L k G$ $(v/x_L - 1) < 10^{-2},$ $1 + q <$ $r \tanh r + \frac{1}{\cosh r}$
	concen- tration 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 $C_{B_i}=0$
	rate equation	- Eq.(9)	Eq.(18)	$R_A = akL \frac{r}{\tanh r} C_{Ai}$	$R_A = ak_L(1+q)C_{Ai}$	$R_A = a\sqrt{kD_A}$ $\tanh \gamma C_{Ai}$	$R_A = akL \\ \left(1 + q - \frac{1}{\cosh \gamma}\right) C_{Ai}$
for small values of r (r < 0.1)	region	$ \begin{array}{l} 10^{-2} < (v/x_L - 1)\gamma^2 \\ < 10^2, v/x_L < 10^2, \\ q > \frac{\gamma^2}{(v/x_L - 1)\gamma^2 + 1} \end{array} $	$\begin{array}{l} p_A \! > \! D_B C_{BL} / \nu x_L k_G, \\ 10^{-2} \! < \! (v/x_L \! - \! 1) \tau^2 \\ < \! 10^2, \! v/x_L \! < \! 10^2, \\ q \! < \! \frac{\tau^2}{(v/x_L \! - \! 1) \tau^2 \! + \! 1} \end{array}$	$\begin{array}{c} 10^{-2} < (v/x_L - 1)\gamma^2 \\ < 10^2, v/x_L > 10^2 \end{array}$	$(v/x_L-1)\gamma^2 > 10^2$	$(v/x_L-1)r^2 < 10^{-2},$ $q > r^2$	$p_A > D_B C_{BL} / \nu x_L k G,$ $(\nu / x_L - 1) r^2 < 10^{-2},$ $q < r^2$
	concen- tration 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	$R_A = \frac{C_{Ai}}{(1 - x_L/v)/ak_L + 1/k}$	$R_A = \frac{C_{Ai}}{\frac{1}{ak_L + (1 - x_L/v)/k}}$	$R_A = \frac{C_{Ai}}{1/ak_L + 1/k}$	$R_A = ak_L C_{Ai}$	$R_A = kC_{Ai}$	$R_A = kC_{Ai}(1 - x_L/v)$

Table 1.1 Over-all rate equations in various regions

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r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rの意義を拡張して、一般化した形でrを表わし、総括反応速度に相当する β をr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.r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 無次元項アの一般化

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⁶⁹ r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+ ν B→生成物、 $-dC_A/dt=r_A(C_A, C_B)$ に対 して一般的にrを次のように定義する。

r 基準濃度における液境膜内化学反応速度 基準濃度における液境膜内物理拡散速度

すなわちr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

$$x_{\rm L} \int_0^{{\rm C}_{\rm A}i} r_{\rm A}({\rm C}_{\rm A}, {\rm C}_{\rm BL}) {\rm d}{\rm C}_{\rm A} \Big/ \int_0^{{\rm C}_{\rm A}i} {\rm d}{\rm C}_{\rm A}$$

および

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

で表わされる。したがってアは一般的に次式によって表示される。

$$r \equiv x_{\rm L} \sqrt{(2/D_{\rm A}C_{\rm A}i) \int_{0}^{1} r_{\rm A}(C_{\rm A^{\bullet}} C_{\rm BL}) d(C_{\rm A}/C_{\rm A}i)} \qquad (1.37)$$

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。

$D_A(d^2C_A/dx^2) = r_A(C_A, C_B)$	(0 ⁺ <x)<="" <="" _="" th="" x=""><th>(1.38)</th></x>	(1.38)
$D_{B}(d^{2}C_{B}/dx^{2}) = \nu r_{A}(C_{A}, C_{B})$	(0 ⁺ < x < x ,)	(1 39)

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

$$\mathbf{x=0:} \quad C_{\mathbf{A}}=C_{\mathbf{A}i}, \ C_{\mathbf{B}}=C_{\mathbf{B}i}, \ \mathbf{d} \ C_{\mathbf{B}}/\mathbf{d} \mathbf{x=0}$$
(1.40)

 $\mathbf{x} = \mathbf{x}_{\mathrm{L}}: \quad \mathbf{C}_{\mathrm{A}} = \mathbf{0}, \ \mathbf{C}_{\mathrm{B}} = \mathbf{C}_{\mathrm{BL}} \tag{1.41}$

基礎式(1.38)(1.39)を解き、次式によって総括反応速度NAが求められる。

$$N_{A} = -D_{A} (dC_{A}/dx)_{x=0}$$
(1.42)

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 $\kappa = 100$ 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 6⁷¹⁾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 r 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^{3,4,38~41,96},従来の結果を総括すれば 一般に次式で表わされる。

$$r_{A} = -\frac{d[O_{2}]}{dt} = \frac{k_{1}(O_{2})[RH]^{r}}{k_{2}(O_{2}] + k_{3}(RH)^{s}}$$
$$= \frac{(O_{2})[RH]^{r}}{(O_{2}]/k_{0,r} + (RH)^{s}/k_{1,r-s}}$$
(1.43)

 $CCTk_{0, r} \equiv k_1 / k_2, k_{1, r-s} \equiv k_1 / k_3 T = \delta_0$

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 $r_A = k_{0,r} [BH]^r$ および $r_A = k_{1,r-s} [O_2] [BH]^r$ を簡単化される。前節⁵⁵⁾では $[O_2]$ に関して1次、[BH]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_{Br} に等しく一定である場合

Table I·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

$$\beta = \sqrt{r_{\rm r, s}^2 + K} = \sqrt{r_{\rm 0, r}^2 \{1 - \ln(\delta + 1)/\delta\} + K}$$
(1.44)

	Reaction factor, $\beta \equiv x_L N_A / D_A C_{Ai}$	Relation between K and γ
 (1) in the case of CB=CBL within the liquid film 	$\beta = \sqrt{r^2 + K}$ $\beta = \beta(r)$	$\int_{0}^{1} \frac{d(C_A/C_{Ai})}{\sqrt{\gamma^2 F(C_A/C_{Ai}) + K}} = 1$ $F(C_A/C_{Ai}) \equiv \frac{\int_{0}^{C_A/C_{Ai}} r_A(C_A, C_{BL}) d(C_A/C_{Ai})}{\int_{0}^{1} r_A(C_A, C_{BL}) d(C_A/C_{Ai})}$
(2) in the case of C _B ≒C _{BL} within the liquid film	$\beta = \sqrt{r_i^{2} + K}$ $\beta = 1 + q(1 - C_{Bi}/C_{BL})$ $q \equiv D_B C_{BL}/\nu D_A C_{Ai}$ $\beta = \beta(r, q)$	$\int_{0}^{1} \frac{d(C_A/C_{Ai})}{\sqrt{r_i^2 F(C_A/C_{Ai}) + K}}$ $F(C_A/C_{Ai}) \equiv \frac{\int_{0}^{C_A/C_{Ai}} r_A(C_A, C_{Bi})d(C_A/C_{Ai})}{\int_{0}^{1} r_A(C_A, C_{Bi})d(C_A/C_{Ai})}$ $r_i \equiv x_L \sqrt{(2/D_A C_{Ai}) \int_{0}^{1} r_A(C_A, C_{Bi})d(C_A/C_{Ai})}$

Table 1.2 Overall reaction rate of gas-liquid single irreversible reaction

$$z z \tau r_{r,s} \equiv r_{0,r} \sqrt{1 - \ln(\delta + 1)/\delta}$$

$$r_{0,r} \equiv x_{L} \sqrt{2k_{0,r} C_{BL}r} D_{A}C_{Ai}, \quad \delta \equiv k_{1,r-s}C_{Ai}/k_{0,r}C_{BL}s$$

$$\int_{0}^{1} \frac{d(C_{A}/C_{Ai})}{\sqrt{r_{r,s}}^{2}F_{r,s}(C_{A}/C_{Ai}) + K}} = 1,$$
(1.45)

$$F_{r,s}(C_A/C_{Ai}) \equiv \frac{(C_A/C_{Ai}) - \ln\{\delta(C_A/C_{Ai}) + 1\}/\delta}{1 - \ln(\delta + 1)/\delta} \quad (1.47)$$

 $\mathbf{r}_{r,s}$ は \mathbf{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たである。 また \gg 1 および δ ≪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 \mathbf{r} = s, δ ≪1の場合にあたることがわかる。

δを助変数としてβ vs. $r_{0,r}$ の形で得られた数値計算結果を $r_{r,s}$ を用いて整理すると Fig. 1.8のようになる。 β vs. $r_{0,r}$ 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)次反応と呼ば) において, Eq. (1.37)で定義されるr に等しい $r_{m,n} \equiv x_{L}$ $\sqrt{(2/m+1)k_{m,n}C_{Ai}^{m-1}C_{BL}^{n}/D_{A}}$ を用いて得られるβvs. $r_{m,n}$ 線図が次数mにほとん ど影響されないこと^{2W}と類似しており,しかも両反応系のβvs. r線図がほぼ一致している。

.3.2.3 液境膜内で有機物 B に 没度分布がある場合

この場合には Table 12から明らかなように Eqs.(1.44),(1.47)における $r_{0, r}$ およびるをそれ ぞれつぎの Eq.(1.48)で表わされる $r_{0, ri}$ 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、 β が $r_{0, riv}$ るおよび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. $r_{0,1}$ 線図(省略)を $r_{1,1}$ 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. $r_{0,1}$ 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、 $0 \leq K \leq 1$ であるからつぎの範囲内にあることになる。

 $r \leq \beta = \sqrt{r^2 + K} \leq \sqrt{r^2 + 1}$

-27-



Fig. 1.8 β vs. $\gamma_{r,s}$ diagram $(C_{AL}/C_{Ai}=0, C_{Bi}/C_{BL}=1)$





一方同じr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。

$$\beta_0 \leq \beta \leq \sqrt{r^2 + 1}$$

(1.49)

ここでβ,は0次反応の場合の値²¹⁾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 $\beta = \sqrt{r^2 + 1}$ 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. r 関係が互いにほぼ一致して、1次反応の場合の関係 $\beta = r/tanhr$ 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、r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. rの関係式を導ひいた。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. r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. r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 $\beta = r / tanhr$ 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 $\beta^* \equiv R_A / a k_L C_{Ai}$ が一般に反応速度と拡散速度の比に関する因子 $r \equiv x_L \sqrt{k/D_A}$ 、液量に関する因子 o / x_L および反応溶 質凝度に関する因子 $q \equiv D_B C_{BL} / \nu D_A C_{Ai}$ 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1であるが、1を構成する速度定数k, 拡散係数D_A および液境瞑厚さ 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1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、1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1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、低酸素凝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)}あるいは一定どみなされる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 $R_A \ge \beta^*$ および各種操作変数と無次元因子 r, v/x_L , $q \ge 0$ 対応関係を用いて,実験的に β^* vs. v/x_L の関係をもとめr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 板として市販のクラスフィルターG1,G2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0.1 N 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_o,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_o

 $H_{\rm G} = (L - L_{\rm n}) / L_{\rm n} \tag{1.50}$

ガス空塔速度ugが増してHg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 ポ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

ベンズアルデヒト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
- (d) Control valve
- (5) Sulfuric acid
- Sodium hydroxide
- ⑦ Capillary flow meter
- ⑧ Manometer
- ③ Gas sampling point
- ④ Gas preheater

- 11 Trap
- 12 Reactor
- 13 Condenser
- 14 Liquid sampling point
- 15 Thermo-couple
- (16) Temperature recorder
- ① Stirrer
- 18 Temperature regulator
- (9) Heater
- Thermostat

Fig. 1.11 Schematic diagram of experimental apparatus



Fig.H2 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ト濃度 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ト濃度に依存するが、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^{33,41)}。 したがって Fig1・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CAi は次式で与えられる。

 $C_{Ai} = (p_A/H) / \{1 + (\beta^* k_L/Hk_G)\}$ (1.51)

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ペンス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 r および ν/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 β^* 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、および平均長径d2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。



Fighi Dependence of overall reaction rate on oxygen partial pressure



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



Fig.16

Effect of superficial gas velocity on overall reaction rate and fractional gas holdup with perforated plate as gas distributor $d_1 = 2.7 \ 3 \sim 3.0 \ 4 \ \text{mm}, \quad d_2 = 5.1 \ 3 \sim 5.4 \ 4 \ \text{mm}$

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 」 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/Hg 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。

 $a/H_{Q} = S/V = 1420 \sim 1560(1/m)$ (1.52) 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_{Q} 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 $a/H_{Q} \sim 1,500$ 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 a_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、 a_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/a_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ugの比較的小さい範囲(H_{G} = 0.08~0.23)で平均気泡径が ug 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²⁰。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_a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 に液を等容積ずつ設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設から構成されていると考えられる。このような気泡 液設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7の値を決定する。

4.3.1 無次元因子r, v/x_L , q と各種操作変数との関係 前 $\mathfrak{m}^{s,\mathfrak{g}}$ 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 $r \equiv x_L\sqrt{k/D_A}$, v/x_L および $q \equiv D_B C_{BL} / v D_A C_{Ai} 0$ 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r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替は、rの β * に及ぼす影替に対応する。

2) 液量に関する因子 v/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) いしたいに減少する。したがって u_G すなわち H_G の変化は v/x_L の変化に対応する。

4.3.2 β^* vs. ν/x ,線図とR/H_a. vs. 1/H_a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} および拡酸係数 Δ_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 $a_L C_{Ai}$ 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。

 $\beta^* = R_A / a k_L C_{Ai} = (R_A / H_G) \{(a / H_G) k_L C_{Ai}\}$

 $\log \beta^* = \log(R_A/H_G) - \log \{(a/H_G)k_LC_{Ai}\}$ (1.53) 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 $\upsilon(m^3/m^2)$ と はその定義からau=1の関係にあるから、理論値u/x」と実測値Hgとは次のような関係にある。

 $v/x_{L} = 1/ax_{L} = (1/H_{G})/\{(a/H_{G})x_{L}\}$

あるいは

 $log(v/x_L) = log(1/H_Q) - log(a/H_Q)x_L$ (1.54) これらの式から(a/H_Q)k_LC_{Ai} および(a/H_Q)x_Lが一定のとき,理論値 β^* および v/x_L はそれぞれ実測値 R_A/H_Q および 1/H_Q 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、rを助変数とする β^* vs. v/x_L の理論線図上で、実験的に得られる曲線 P_A/H_Q vs. 1/H_Q を平行移動して理論曲線 β^* vs. v/x_L に一致させることによってr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での決定

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rの大きい領域であり、この領域では β^* に及ぼす v/x_{Γ} の影響は小さいから⁵⁵⁾ Fig.d.5Dによって溶解カスAの界面濃度 CAi は リノエト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 & 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u/x_LすなわちHaによる気泡内酸素分圧変化を無視することができて、 CAi 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/Hg は一定とみな され、さらに x_1 は u_a 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_a に、 ν/x_{T} は $1/H_{H}$ に対応する。したがって β *vs. ν/x_{T} の関係は実験的には R_{A}/H_{H} vs. 1/Hgの関係を実測すると得られる。すなわちHgによるRA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. ν/x_T をもとめることによりrが決定される $_{o}$ R_{A} vs. H_{G} の実験データから計算した R_{A} / H_{G} vs. 1/Hgの関係を両対数方眼紙上に点綴するとFig.117のようになる。ここで、総括反応速度RA は酸素分圧pA=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 , を求めると討ち 18のように35~65℃における7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アが大きくなるのは反応(k)の活性化エネルギ が拡散(DA)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、名 fの値に対する曲線 β^* vs. υ/x_L は互いにほぼ合同とみをし得る。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 rを決定しようとする場合、移動距離にある程度



Fig.1.16 Relation between β^* vs. v/x_L diagram and R_A/H_G vs. $1/H_G$ diagram



Fig**!**7 Variation of modified reaction factor with liquid volume per unit interfacial area



Fig148 Determination of the values of γ from β^* vs. v/x_L diagram

の任意性が生じて正確なr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rrの値を知ることができる点で、ここで提出したr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 拡散世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、rの小さい領域($r \leq 0.1$)である⁵⁵)。本反応系はrに関 してはその中間領域(0.1 < r < 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Ef 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Ef と修正反応係数 β^* とは次の関係にある。

 $\mathbb{E}_{f} = \beta^{*} / \{ \gamma^{2} (v / \mathbf{x}_{1}) \}$

(1.55)

Fig.1・18に β^* で示された結果をEq.4・50に基づいてEfで表わすと、(a/H_G)×_Lが一定のと きEq.1.54によって ν/x_L はH_Gと対応するから、Fig.1・19のようにH_GによるEfの変化として 示すことができる。この図からEf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 ν/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 ν 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 (Ef=1)に近づく。また温度が低くなるにつれてEf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 1

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 υ/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_Q vs. $1/H_Q$ 関係を、これに対応する曲線 β^* vs. υ/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r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r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、r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よ、 $D_A \pi E O$ 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r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. ν/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r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r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r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 ν/x_L に よって変化することを確認し、rをバラメーターとする β 対 ν/x_L 線図を用いてr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、酸素酸度の微小な 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 度の経時変化をボ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 5)

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 点からボーラログラフ分析法を採用した。 従来,反応速度のボ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(40⁻³~10⁻⁵(mo1/4)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,その反面ボーラログラ 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) ボーラログラフ 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。 2 5 ℃, 0.1NKC1



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)) dP = 35~70 cmの範囲で 40.6 \pm 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**かよび脱酸**。 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(0.05NLiC1+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32m/を試料調製管(図21-⑥)に満たし, これに酸素(空気) 飽和ペンゼンと脱酸素ペンゼンとを全量が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



反応実験の際, 試料中に共存するペ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, ペ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。

32.2.2 ペンズアルデヒドの定量法

0.01 ダゼラチンおよび(0.1N LiC1+0.1N LiOH) を含んだ容積比1:1の(エタノール +水)混合溶媒 50ml にペンズアルデヒド所定濃度のペンゼン溶液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(mo1//)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波はペ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 0.0 2~0.1 mo 1/1 の安息香酸が共存する 試料のボ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(LiC1+LiOH)によって溶液がアルカリ性(みかけの pH=128)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ペ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

被 検 物 質	半波電位(対水銀池, -V)
酸素(第1波)	0.4 ±0.0 2
〃 (第2波)	1.0 3±0.0 4
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 Id (概算值)

被検	物質	$I_d = 605 \text{ n/D}$
ペンズフ	ルデヒド	1.3 4a)
/		1.94b)
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凝度 C を推算して i_d /(C・m^{2/3}・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 してブロットすれば、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



も十分とはいえないが,安息香酸およびペ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,本定量法によってペンゼン中におけるペ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 0.0 25~0.1
 mol/(および 0.1~0.75 mol/(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%以内でボーラログラフ分 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/(の範囲内 では凝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,2mol
 // 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 ヒド澱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~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 mo1/1 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 ロク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)中の被検物質凝度に対して得られる限界電流値 i_d (μ A)を, 直接反応液中の凝度C(mol/l)に相関させて作成したo 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, それぞれ凝度範囲C_{RCH0} = 0.025~0.75 お よび 0.01~0.075 において $i_d \& C_{RCH0}$ の間に直線関係を得たo 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_{0.2} = 0.4 ~ 1.7 × 10⁻³ の範囲で直線関係を得たo



図2•4 ベンズアルデヒドの検量線 (0.01~0.1 mol/l) ○:Run 7, ①:Run 8, ⊖:Run 9, ③: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26 ベンズアルデヒド検量線(酸素定量用電解基礎液

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40)

一般に物質移動過程の影響が考えられる気液系不均→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→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せ、あるいはふりませて定任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。

本研究ではペ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, ペンゼン溶媒中でペ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

溶媒のペンゼンは市販試薬1級品を常法によって精製脱水して用いた。ペ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、ペンゼン中のペ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。

23.1.2 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200m2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2-70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28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



ベンズアルデヒド予熱管

反応温度に予熱後注入して反応を開始した。一定時間どとに電解基礎液28ml をあらかじめ満 たした試料採取管(図2・8)に反応後7ml 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⁴³⁾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,最初仕込んだペンゼン中の酸素濃度の値に添加ペ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,ペンズアルデヒド濃度の測定については,本研究ではペンズアル デヒドの初濃度が0.1~4mo1/l で,酸素初濃度2×10⁻³mo1/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、反応終了後ペ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「、を次式

 r_A = -d[0₂]/dt = k[0₂][RH]ⁿ
 (2·1)
 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。

 $-\ln[0_{2}]/[0_{2}]_{0} = k[RH]^{n}t$ (2.2)

ここで[0,]は反応時間 t における酸素濃度、[0,]。は酸素初濃度である。

そこで実験結果を $ln[0_2 \mathcal{V}[0_2]_0$ 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。

3.2.2.2 ベンズアルデヒド濃度の影響

図210の直線の傾きから求めた擬1次反応速度定数k[RH]ⁿをペ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241に示すように直線の傾きからペ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211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22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。

 $k = 3.39 \times 10^{11} \exp(-16400/RT) (1/(mol/l)^2 \cdot min)$

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

①:0.419mol/*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)



記号は図3と同じ



-66-


が生成し、ついでと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。

酸素凝度	有機物濃度		活性化エネルギ				
[0,]	(RH)	反 応速度 r _A	E	研究者			
(mmHg)	(mo1/l)		(kcal/mol)				
30~600	0.5~ 3.7	(RH) ² (0 ₂)	$E_{\nu_{\rm b}} = 6.0 \pm 0.5$	Mu lcahy 6 ^{40,41)}			
		$a^{1}A^{-}$ b(RH) ² +c(O ₂)	$E_{1/c} = 17.5 \pm 1.0$				
565 ~ 9 65	10-2 10-4	r _A ∝ (RH) ³ ∕2 0 ₂] ⁰	1 4.7	$Bawn 6^{3}$			
$200 \sim 760$	5~9.89 ²⁾	$r_A \propto (RH)^2 (O_2)^0$		Waters 5 ⁷⁶⁾			
\sim_{159}	$0.2 \sim 4.0$	$r_A \propto (RH)^2 (O_2)$	1 6.4	著者ら(本研究)			
a) 純ベンズアルデヒド							

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

ここでMulcahyら^{40,4)}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 5³⁾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 5⁷⁶⁾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ち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 159mnHg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 ち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 次かち 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 ち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、彼ちの気液混合吸収法 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213で20 Cよりも30 C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ちも裏付けされる。 さちにMulcahy ち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 の点かちも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。

 $\mathbf{r}_{A} \propto [RH]^{2} [0_{2}]$ (2.3)

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

$$\mathbf{r}_{\Delta} \propto [\mathrm{RH}]^2 [\mathcal{O}_2]^0 \tag{2.4}$$

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。

$$r_{A} = -\frac{d[O_{2}]}{dt} = \frac{[RH]^{2}[O_{2}]}{\alpha + \beta[O_{2}]}$$
(2.5)

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、

$$r_{A} = -\frac{d[O_{2}]}{dt} = \frac{[RH]^{r}[O_{2}]}{a[RH]^{s} + b[O_{2}]}$$
(2.6)
-69-



と表わすことができ49、ここで導いた速度式(2,5) 約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 $6^{4,5}$ 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Ingles 6^{24} は光酸化と同様の機構で説明できるとしており, Mulcaby $6^{4q,4}$ は過酸化ペ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Mulcaby 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 $RH + RH \xrightarrow{k} Q$ (連鎖担体) (1)

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) (V)

$$QO_2 + RH \xrightarrow{K_5} X$$
 (V)

上の機構に基づけば、

$$d[Q]/dt=k_{1}(RH)^{2}-k_{2}(Q)(0_{2}+k_{3}(QO_{2})(RH)-k_{4}(Q)$$
 (2.7)

$$d[QO_2]/dt = k_2[Q][O_2]-k_3[QO_2][RH]-k_3[QO_2][RH]$$
 (2.8)

定常状態法によってa[Q]/at=a[Q0,]/at=0とおいて(2·7),(2·8)式から

$$[Q] = \frac{k_{1}(k_{3}+k_{5})(RH)^{2}}{k_{4}(k_{3}+k_{5})+k_{2}k_{5}[O_{2}]}$$
(2.9)
$$[QO_{2}] = \frac{k_{1}k_{2}(RH)[O_{2}]}{k_{4}(k_{3}+k_{5})+k_{2}k_{5}[O_{2}]}$$
(2.10)

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、

$$-\frac{d[0_2]}{dt} = k_2[Q][Q_2] = \frac{k_1k_2(k_3+k_5)[RH]^2[0_2]}{k_4(k_3+k_5)+k_2k_5[0_2]}$$
$$= \frac{(RH)^2[0_2]}{(k_4/k_1k_2)+\{k_5/k_1(k_3+k_5)\}[0_2]}$$
(2(11))

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。

 $\alpha = k_4 / k_1 k_2, \qquad \beta = k_5 / k_1 (k_3 + k_5)$

本研究によってαは,

 $1/\alpha = 3.39 \times 10^{11} \exp(-16400/\text{RT})$

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

 $1/\beta = 8 \times 10^{9} \exp(-17500/\text{RT})$

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ペ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、ペ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。

$$-d[O_{2}]/dt = k[O_{2}][RH]^{2}, \quad k=3.39 \times 10^{"} \exp(-16400/RT)$$

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

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して、(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?)。

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 拌槽を用いてペ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⁴⁹ 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、(j)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(ji)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⁾。

(j)
$$r^2 \equiv k_1 D_A / k_L^2 \ll 1$$
 (2.12)

(ji)
$$v/x_r \equiv k_T / a D_A >> 1$$
 (2.13)

ここでk,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。

$$R_{A} = k_{L}a(C_{AL} - C_{AL}) = k_{L}C_{AL}$$
(2.14)

したがってAの液本体濃度CALおよびRAは、それぞれ次のようになる。

$$C_{AL}/C_{AI} = k_{L}a/(k_{L}a + k_{I})$$
(2.15)

$$R_{A} = C_{Ai} / (1/k_{L}a + 1/k_{I})$$
 (2.16)

Trambouze 6^{63} 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r < 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^{*)} 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。

$$D_A k_1 / k_L^2 \ll k_1 / (k_L a + k_1) < 1$$
 (2.17)

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_l を実測して(i),(ii)の条件そのものを直接的に 検討し、 Ω_1 (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、 $k_L a \gg k_l$ 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o

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 40 mm ϕ , 槽深さ 200 mm で, ガス分散板として グラスフィ ルター G 2 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 40 mm ϕ , 槽 深さ 160 mm 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、またペ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 $120[\ell \cdot atm/mo1]であり、一方一般に気、液相物質移動係数の比k_g/k_Lは少なくとも$ $100 以上であるから、液側およびガス側の物質移動抵抗の比(H/<math>\beta$ k_L)/(1/k_g)=(k_g/k_L)(H/ β) \gtrsim 1.2×10⁴ 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。予熱したペンゼンを反応器に送入し,所定量のペンズア 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 49 。過酸および酸の分析はAlmquist 6^{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(ベンズアルデヒド)+0 $_{2}$ RCO₃H(過安息香酸) (j) RCO₃H + RCHO <u>k</u>ii, 2RCO₂H (安息香酸) (j)

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+1)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. $2 \cdot 14$ (a). Course of the reaction in the gas bubble column.

-75-



cell with a known interfacial area.

-76-

著しく低下し、した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。

反応消失したペンズアルデヒドの量は、例えばFig.2・14名)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 $0.5 \mod 1/l$ 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 $u_{\alpha} = 0.5 \sim 5 \operatorname{cm/sec}$ の範囲で次の結果を得た。

 $k_L a = 4 \sim 15 \text{min}^{-1}$, $a \neq 1 \sim 20 \text{ cm}^{-1}$, $k_L = 4 \sim 0.7 \text{ cm/min}$ ここでa は写真撮影して求めた平均気泡径 d_B (ほぼ球形とみなせ,径 0.15 $\sim 0.2 \text{ cm}$)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、純ペンゼンへの物理吸収実験から 得た値 $k_L = 0.290 \text{ cm/min} を反応液中および純ペンゼン中における酸素の拡散係数の比によっ$ $て補正した値を用いた。酸素の拡散係数<math>D_A$ は、反応液の粘度を実測してペ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_1^9 の 値 $^{46)}$ を 用いてr, v/x_1 の値を計算すると,

気泡塔では $r = 0.25 \sim 0.3$, $v/x_{\rm L} = 30 \sim 430$

平面接触攪拌槽では $r = 0.04 \sim 0.3$, $v/x_L = 500 \sim 1200$ すなわち本実験条件下では $r^2 \ll 1$, $v/x_L \gg 1$ 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。

 $C_{A_1}/R_A = 1/k_1 a + 1/k_1$ (2.18)

Eq.(248)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 をブロットすれば、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 $^2_{BL}$ 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 $k_{r,a}$ 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 $k_{La} \gg k_{I}$ 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_{I} 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(j)、(j)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ブロットの形で 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(ji)のみを単独 に行なった Bawn 6³⁾(酢酸溶媒中)および著者6⁴⁷⁾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て表わし た逐次併発反応から著しく偏倚してくる。これはペ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いう19,33,49,41,76)



Fig. 2.15 Examination of validity of the overall rate equation (2.16)

-79-



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

- 08-

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 [RCO₂H]/[RCHO]₀と相関させ、温度 15~30℃、[RCHO]₀=1.3~ 3.4 mo 1/l, [RCO₂H]/[RCHO]₀ = 0~25×10⁻²の範囲内で、ほぼ反応条件に無関係に次の結果を得 た。

$$k_{i} / k_{i}^{0} = 0.2 + 0.8 \exp(-K_{1} [RCO_{2}H] / [RCHO]_{0})$$
(2.19)
$$k_{ii} / k_{ii}^{0} = \exp(-K_{2} [RCO_{2}H] / [RCHO]_{0})$$

 $+exp(-K_{3}[RCHO]_{0}^{2}/[RCO_{2}H]^{2})$ (2.20)

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

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

 $Eq.(2\cdot16)$ 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 $e^{-E\sqrt{RT}}$ 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ちない。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覺拌槽の場合に対して、例えばアルデヒド濃度 C_{BL} が2mol/2のとき には、それぞれ $k_La/k_1 = 3 \sim 8$ 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



-82-



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、その後にほー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)はこれとまく一致している。

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に示すよりに $\underline{\mathbf{n}}_{\mathbf{i}}$ (2.20) は本実験条件の範囲をはるかに越えた場合の $\mathbf{k}_{\mathbf{i}}$ の経時変化をも、ほぼ説明している ととがわかった。

4.6 結 言

本研究ではペンズアルデヒドの液相空気酸化反応化対して, 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,ペンゼンを溶媒としたペ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 / 加定法では,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,とのような気液系 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⁾

と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 6³⁴⁾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,SODO1ev 6⁶⁴⁾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200m1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、反応経路が到まる.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 $A \sim E$ 、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。

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

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

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

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 k1 および k2 を次のようにして決定するこ





Fig, 3,1 Reaction scheme for chlorination of phenol



Fig. 3.2 Course of homogeneous chlorination of phenol.

-88-



(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 .



-90-

とができる。

Eqs. (3.1) および (3.2) から時間: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。

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

同様にして町s.(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。

$$ln\left(\frac{A}{A_{0}}\right) = -\frac{k_{1} + k_{2}}{k_{1} + k_{2} - k_{5}} ln \left(\frac{C/A}{C_{0}/A_{0}}\right) + \left\{\frac{k_{2}/(k_{1} + k_{2} - k_{5})}{k_{2}/(k_{1} + k_{2} - k_{5})}\right\} (3.7)$$

ここで A_0 および G 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。 $<math>k_1 + k_2 >> k_3 + k_4$ の場合には、Eq. (3.6)は次のように簡単化される。

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

また C_0/A_0 , $C/A >> k_2/(k_1 + k_2 - k_5)$ なる条件下では \mathfrak{m} ·(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。

四日・(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。

 $0-クロルフェノールの塩素化反応(3) および(4) は併発反応である。従って<math>k_3$ 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 k₁ ~ k₇ 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に点線のでした。実験誤差および 0-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 , $k_2 > k_5 >> k_3$, 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^{18,14,25,67,68,73}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,律速段階を被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Po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。

$$-\left(\frac{v_{s}}{RT}\right)\left(\frac{dP_{G}}{dz}\right) = k_{\sigma} a' \left(P_{G} - HG_{s}\right) = N_{\sigma} a' \qquad (3.10)$$

ここで v_s 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 は任意の塔高さこに おける , 液相中に溶解したGの界面濃度 ,および N_a 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:, B:, C: および E: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 Bi および Ei は Ai , Ci 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。

$$-(v-x_{i})\frac{dA_{i}}{dt} = D_{i}\left(\frac{dA}{dx}\right)_{x=x_{i}} + (k_{1}+k_{2})A_{i}G_{i}(v-x_{i}) \quad (3.11)$$

$$(v - x_{i})\frac{dC_{i}}{di} = -D_{c}\left(\frac{dC}{dx}\right)_{x = x_{i}} + (k_{2}A_{i}G_{i} - k_{5}C_{i}G_{i})(v - x_{i}) \quad (3.12)$$

ここでい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_i , E_i は, A_i および C_i と次のように関係づけられる。

$$B_{i} = \frac{k_{1}}{k_{1} + k_{2}} (A_{i}^{0} - A_{i})$$
$$E_{i} = A_{i}^{0} - (A_{i} + B_{i} + C_{i})$$

初期および境界条件は次のとおりである。

<i>t</i> = 0	:	$A\imath = A\imath^0$	$B_i = C_i = E_i = 0$	(3.1 3)
z = 0	:	$P_{G} \equiv P_{G}^{0}$		(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, $r = \sqrt{(k_1 + k_2) A_i D_c} / k_L >> 1$,かつ $q \equiv D_A A_i / D_c G_i << r c = 0$, (2) の場合に対しては r << 1 c = 0

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. 35(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 , $\sqrt{k_5 C_i D_e}/k_i >> 1$ および $\sqrt{k_5 C_i D_e}/k_i << 1$ 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 xf および溶解ガスの界面濃度 G: 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: は次のように 表わされる。

$$G_{i} = \frac{k_{c} p_{c} - k_{L}(D_{A} / D_{c}) A_{L}}{k_{L} + k_{c} H}$$
(3.15)

この関係を用いて四・(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Po が次のように得られる。

$$\overline{P}_{c} = \left(\frac{1}{L}\right) \int_{0}^{L} P_{c} dz = U P_{c}^{0} - (1 - U) \left(\frac{D_{d}}{D_{c}}\right) H A_{t} \quad (3.16)$$

ここで $Q = K_c a' RTL/v_b$, $K_c = 1/\{ (1/k_c) + (H/k_L) \}$ および $U = (1 - e^{-0})$ /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, $D_A (D_A / dx)_{x=x_1}$ および $D_c (dC/dx)_{x=x_1} \varepsilon$, 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 N_c 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。

$$N_{A} = D_{A} \left(\frac{dA}{dx}\right)_{x=x_{I}} = k_{L} \left\{ \overline{G}_{i} + \left(\frac{D_{A}}{D_{G}}\right) A_{I} \right\}$$
(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.

$$N_{c} = -D_{c} \left(\frac{dC}{dx}\right)_{x=x_{i}} = D_{c} \frac{C_{f} - C_{i}}{x_{i} - x_{f}}$$
$$= \left(\frac{k_{2}}{k_{1} + k_{2}}\right) N_{A} - (\bar{N}_{G} - N_{A})$$
(3.18)

ここで \overline{G} , は $\overline{P_{0}}$ に対応する Gの気液界面濃度であり, Fq.(3.15) において P_{0} の代わりに $\overline{P_{0}}$ として得られる。

吸収速度Ne は次のように表わされる。

$$\overline{N}_{c} = \beta_{c} k_{L} \{ \overline{G}_{i} + (\frac{D_{A}}{D_{c}}) A_{L} \} = \beta_{c} N_{A}$$

$$\beta_{c} = 1 + \frac{D_{c} C_{f}}{D_{c} \overline{G}_{i}} = 1 + \frac{\{ k_{2} \neq (k_{1} + k_{2}) \} D_{A} A_{L} + D_{c} C_{L}}{D_{c} \overline{G}_{i} + D_{A} A_{L}}$$
(3.20)

ここで βc は $C \sigma$ 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。 $\mathbb{P}q(3.20)$ の誘導に際して,反応面における $C \sigma$ 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_i , C_i およびガス側 反応物質 Gの平均分圧 \tilde{P}_c 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 35(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_i , C_i は , Table 3.1のように 表わされる。

また,Aの液本体濃度 AI の経時変化は 町.(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)

$$\frac{\bar{p}_{s}}{p_{s}^{0}} = U - (1 - U) \left(\frac{D_{A}}{D_{s}}\right) \left(\frac{1}{p}\right) \left(\frac{A_{I}}{A_{I}^{0}}\right)$$
(3.16)

$$\frac{A_{i}}{A_{i}^{0}} = \left\{ 1 + \frac{p}{(D_{A}/D_{c})} \right\} e^{-u \cdot} - \frac{p}{(D_{A}/D_{c})}$$
(3.21)

$$\frac{B_{i}}{A_{i}^{0}} = \left(\frac{k_{1}}{k_{1} + k_{2}}\right) \left(1 - \frac{A_{i}}{A_{i}^{0}}\right)$$
(322)

$$\frac{C_{i}}{A_{i}^{0}} = \frac{N_{2}}{N_{1} - M} \left(e^{-M_{i}} - e^{-N_{1}i} \right) + \frac{N_{3}}{N_{1}} \left(1 - e^{-N_{1}i} \right)$$
(323)

(absorption rate)

Eq. (3.19)

(1-2) No degradation of C

(gas and liquid compositions) Expressions for $\overrightarrow{P_G}$, A: , B: and E: are the same

equations as in the case (1-1)

$$\frac{C_{i}}{A_{i}^{0}} = \left(\frac{k_{2}}{k_{1} + k_{2}}\right) \left(1 - \frac{A_{i}}{A_{i}^{0}}\right)$$
(3.25)

(absorption rate)

Eq.(3.19) With $\beta c = 1$

Case 2 The reactions predominant in the liquid bulk (gas and liquid compositions)

$$\frac{\overline{P}_{c}}{P_{c}^{0}} = \left(1 - \frac{HG_{i}}{P_{c}^{0}}\right)U + \left(\frac{HG_{i}}{P_{c}^{0}}\right)$$
(3.28)
$$\frac{HG_{i}}{P_{c}^{0}} = \frac{UV}{\left(\frac{S_{2}}{S_{1} - 1}\right)\left\{\left(\frac{A_{i}}{A_{i}^{0}}\right)^{1/S_{i}} - \frac{A_{i}}{A_{i}^{0}}\right\} + UV + \left(\frac{A_{i}}{A_{i}^{0}}\right)$$
(3.29)

$$PU(K_{L} a t) = \frac{S_{1} S_{2}}{S_{1} - 1} \left(\frac{A_{i}}{A_{i}^{0}}\right)^{1/S_{1}} + \frac{S_{1} - 1 - S_{2}}{S_{1} - 1} \left(\frac{A_{i}}{A_{i}^{0}}\right)$$

$$+ UV ln \left(\frac{A_{l}}{A_{l}^{0}}\right) - (1 + S_{2})$$
 (3.30)

$$\frac{B_{i}}{A_{i}^{0}} = \left(\frac{k_{1}}{k_{1} + k_{2}}\right) \left(1 - \frac{A_{i}}{A_{i}^{0}}\right)$$
(3.22)

$$\frac{C_{i}}{A_{i}^{0}} = \frac{S_{1} S_{2}}{S_{1} - 1} \left\{ \left(\frac{A_{i}}{A_{i}^{0}} \right)^{1/s_{1}} - \left(\frac{A_{i}}{A_{i}^{0}} \right) \right\}$$
(3.31)

$$\frac{E_i}{A_i^0} \equiv 1 - \left\{ \left(\frac{A_i}{A_i^0} \right) + \left(\frac{B_i}{A_i^0} \right) + \left(\frac{C_i}{A_i^0} \right) \right\}$$
(3.24)

(absorption rate)

Eq. (3.27)

^e

$$P = \frac{P_{c}^{0}}{HA_{i}^{0}}, \quad M = \left(\frac{HK_{c}}{v - x_{i}}\right) \left(\frac{D_{d}}{D_{c}}\right) U, \quad N_{1} = \left(\frac{k_{\perp}}{v - x_{i}}\right) \left(\frac{D_{c}}{D_{c}}\right),$$

$$N_{a} = \frac{k_{2}}{k_{1} + k_{2}} \left\{ M - \left(\frac{k_{\perp}}{v - x_{i}}\right) \left(\frac{D_{d}}{D_{c}}\right) \right\} \left\{ 1 + \frac{P}{\left(D_{d} / D_{c}\right)} \right\}$$

$$N_{3} = \left(\frac{k_{2}}{k_{1} + k_{2}}\right) \left(\frac{k_{\perp}}{v - x_{i}}\right) P, \quad V = \frac{K_{2}}{\left(k_{1} + k_{2}\right) A_{i}^{0}},$$

$$S_{1} = \frac{k_{1} + k_{2}}{k_{5}}, \quad S_{2} = \frac{k_{2}}{k_{1} + k_{2}}$$

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。

$$-\left(\frac{v_{i}}{RT}\right)\left(\frac{dP_{c}}{dz}\right) = K_{c} a' \left(P_{c} - HG_{i}\right)$$
(3.26)

ここで G, 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 No a は,次のように表わされる。

$$N_{c} a = K_{L} a \left(\frac{p_{c}}{H} - G_{F} \right) = \left\{ \left(k_{1} + k_{2} \right) A_{i} + k_{5} C_{i} \right\} G_{i}$$
(3.27)

ここでα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Eps.(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_0 および D_c/D_c などの一定値に対して,操作パラメーター $P \equiv P_c^0/HA_i^0$ および $Q \equiv K_c a' RTL/v_b$ 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 $P(=P_c^0/HA_i^0)$ 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。



-100-



Fig. $3 \cdot 6$ (b) Effect of P and U on yield.

-101-

3. 3. 2 気相平均滞留時間 $Q (= K_c a' RTL/v_b)$ 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 Paを規定する。

F18.3.6には $U = (1 - e^{-e}) / Q$ 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 \overline{P}_e 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4cm¢,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0.05cm¢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+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°0で行った。反応温度の上昇は高々3°0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。

 $d_B = 0.3 cm$, H = 0.7 a tm . l/mol (20°C)

総括物質移動係数 Ko 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 $P_c^0 = 0.2 \sim 1.0 a tm$ フェノールの初濃度 $A_i^0 = 0.2 \sim 4.3 mol/l$ 反応ガス空塔速度 $u_0 = 1 \sim 2 cm/s e c$ 仕込み液高さ $L_0 = 20$ および 40 cm 3. 4. 2 実験結果および考察 (1) 総括物質移動係数

-102-
溶解ガスの液本体濃度 G:の経時変化は次のように表わされる。

$$\frac{dG_{i}}{dt} = K_{L} a \left(\frac{\overline{p}_{o}}{H} G_{i} \right)$$
(332)

Eq.(3.26)を用いて上式を積分すると

$$\frac{HG_{l}}{P_{c}^{0}} = 1 - e^{-\pi t}$$
(3.33)

 $\mathsf{CCT} \ W = K_L \ aU = HK_C \ aU \ \mathsf{TSS}_{\circ}$

 ${1 - (HG_L/P_c^0)}$ 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Kc を決定した。得られたKcの値,0.5~1.2×10⁻⁶ mol/atm.cm2secは,通常のガス側 境膜物質移動係数 kc の値,10⁻⁴~10⁻⁵ mol/atm.cm2sec26)</sup>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/Kc \simeq H/k_Lの関係か ら計算される。液高 L₀ = 40 cmの場合の k_L の実測値は L₀ = 20 cm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,3.3~8.4×10⁻⁴ cm/secは,通常,水溶液系で得られている値,~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 セン⁶³⁾ および $p - \rho \nu \mathcal{Y} - \mu^2 \delta)$ 塩素化反応に関する実験データから, k_L の値は10⁻³~10⁻⁴ 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ELG3.7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 k₅ が液側境膜物質移動係数 k₁ 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_1 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 - 50 mo r/q = 15 - 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 当すると活論される。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

P_G=0.5 atm, A_l=0.37mol/l phenol 0.2 () o-chloro-phenol $t = 20^{\circ}C$, $u_{G} = 1.5 \text{ cm/s}$ Concentrations A₁,B₁,C₁,E₁ (mol/1) p-chloro-phenol Lo=40cm 2,4-dichlorocalculated from Eq.(21)(22)(25) . -0.1 0 5 10 Reaction time (min) t

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

-104-

ることができる。 Eq. (3.21)を変形すると次のようになる。

$$ln \frac{\left(\frac{A_{i}}{A_{i}^{0}}\right) + \left(\frac{P}{D_{A}/D_{c}}\right)}{1 + \left(\frac{P}{D_{A}/D_{c}}\right)} = -M t$$

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 Ke 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 Ke の値 $0.4 \sim 1.3 \times 10^{-6}$ mo $l/atm \cdot cm^{2}$ 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, Eq B.(3.2.1),(3.2.2)および(3.2.5)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 , $\mathbb{E}_{q} \cdot (3.21)$ 中のMは 1 に比べて十分小さいため , $\mathbb{E}_{q} \cdot (3.21)$ は次のよう に簡単化される。

$$\frac{At}{A_{t}^{0}} = \{ 1 + (\frac{P}{D_{A}/D_{c}}) \} (1 - Mt) - (\frac{P}{D_{A}/D_{c}})$$

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。

F18.38(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_{s}^{0} , A_{s}^{0} , L_{o} および us など種々の操作変数が塩素ガス吸収速度 N_{s} 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.

-106-



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



Fig. 3.9 Dependency of k_1/k_2 on P.

-108-

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

5 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⁶⁶⁾を用いて得られた、 $p - \rho \nu \mathcal{Y} - \nu o$ 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、 $p - \rho \nu \mathcal{Y} - \nu o$ 初濃度 が増加するにつれて、中間生成物のモノクロール- $p - \rho \nu \mathcal{Y} - \nu o$ の収率が減少している。 $p - \rho \nu \mathcal{Y} - \nu n$ 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 , $p - \rho v ' - \nu v'$ 完全に反応消失する近傍を除けば ,気泡槽での k_1 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。

ペ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ペン 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--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, 0-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。 -109-



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,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。

ことでは,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⁴⁰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。

ととで(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。

 $N_{A} = k_{L} \{ G_{i} + (\frac{D_{A}}{D_{0}}) A_{L} \}$ (3.34)

$$N_{c} = \left(\frac{k_{1}}{k_{1} + k_{2}}\right) N_{A} - \left(\beta c - 1\right) N_{A} \qquad (3.35)$$

ここで G: 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, βe は反応囚を伴う場合 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。

$$G_{i} = \frac{k_{G} P_{G} - k_{L} (D_{4} / D_{C}) A_{i}}{k_{L} + k_{G} H}$$
(3.36)

-111-



until phenol is consumed

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

ここで $\beta c = 1$ のときには,中間生成物 $C m \nabla \alpha$ 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B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。

$$B_{i} = \frac{k_{1}}{k_{1} + k_{2}} (A_{i}^{0} - A_{i})$$

$$E_{i} = A_{i}^{0} - (A_{i} + B_{i} + C_{i})$$
(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_{e} の平均値 $\overline{P}_{e} = \frac{1}{L} \int_{0}^{b} P_{e} dz$ 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θι
 による変化は無次元化した次式で与えられる。

$$k_{L} a \theta_{L} = \frac{1 - A}{\frac{1 - e^{-Q}}{Q} \left\{ \left(\frac{D_{A}}{D_{G}} \right) A + \Pi \right\}}$$
(3.53)

-113-

gas	Plug flow						
liquid	Well mixed	Plug flow					
uid film	$\frac{A_{l}^{0}-A_{l}}{\theta_{L}}=k_{L}a\left(\overline{G}_{i}+\frac{D_{A}}{D_{G}}A_{l}\right) (3.38)$	$u_L \frac{dA_l}{dz} = -k_L a \left(G_i + \frac{D_A}{D_G} A_l \right) (341)$					
	$\frac{C_l}{\theta_L} = k_L a \left\{ \frac{k_2}{k_1 + k_2} - (\beta_C - 1) \right\}$	$u_L \frac{dC_l}{dz} = k_L a \left\{ \frac{k_2}{k_1 + k_2} - (\beta_C - 1) \right\}$					
liq	$\times (G_i + \overline{D_G} A_l) \qquad (3.39)$	$\times (G_i + \frac{D_A}{D_G} A_l) \qquad (3.42)$					
n the	$\overline{P}_{G} = \left(\frac{1 - e^{-Q}}{Q} - 1\right) \frac{HD}{D_{G}} A_{l} + \frac{P_{G}}{Q}(1 - e^{-Q})$ (340)	$\pm \frac{u_G}{RT} \frac{dP_G}{dz} = -\beta_C k_L a \left(G_i + \frac{D_A}{D_G} A_l \right)$					
un t j	Where	(343) Where					
r e domi na	$\overline{G}_{i} = \frac{k_{G}\overline{P}_{G} - k_{L}\frac{D_{A}}{D_{G}}A_{l}}{k_{L} + k_{G}H}$	$G_{i} = \frac{k_{G}P_{G} - k_{L}\frac{D_{A}}{D_{G}}A_{l}}{k_{L} + k_{G}H}$					
ctions p	$\beta_{C} = 1 + \frac{(k_{2}/k_{1}+k_{2})D_{A}A_{l}+D_{C}C_{l}}{D_{C}C_{i}+D_{A}A_{l}}$	$\beta_{C} = \frac{(k_{2}/k_{1}+k_{2})D_{A}A_{l}+D_{C}C_{l}}{D_{G}G_{i}+D_{A}A_{l}} + 1$					
rea	$Q = K_G a RT L / v_b$	+; co-current flow					
The		-; counter-current flow					
ons predominant in the k	$\frac{A_l^0 - A_l}{\theta_L} = (k_1 + k_2) A_l G_l (344)$	$u_L \frac{dA_l}{dz} = -(k_1 + k_2) A_l G_l \qquad (348)$					
	$\frac{C_l}{c_l} = k_2 A_l G_l - k_5 C_l G_l (345)$	$u_L \frac{dc_l}{dz} = k_2 A_l G_l - k_5 C_l G_l \qquad (349)$					
	$ \begin{aligned} & \theta_L \\ & k_L a \left(\frac{\overline{P}_G}{\overline{H}} - G_l \right) = \{ (k_1 + k_2) A_l + k_5 C_l \} G_l \end{aligned} $	$\pm \frac{u_G}{RT} \frac{dP_G}{dz} = -k_L a \left(\frac{P_G}{H} - G_l\right)$					
	$\overline{P}_{G} = \frac{P_{G}^{0} \mathcal{H} - G_{l}}{k_{L} a R T L} \left\{ 1 - e x p \left(-\frac{k_{L} a R T L}{H v_{b}} \right) \right\}$	$= \{(k_1 + k_2)A_l + k_5C_l\}G_l (3.50)$					
		Where					
	$+HG_{l}$ (347)	+; co-current flow					
acti bul		-; counter-current flow					
e re uid							
The lig							

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

$$C = \frac{\left(\frac{k_2}{k_1 + k_2}\right)\left(\frac{D_4}{D_c}\right)\left(\frac{1 - e^{-Q}}{Q} + 1\right)A + \left(\frac{k_2}{k_1 + k_2}\right)\left(\frac{1 - e^{-Q}}{Q}\right)\Pi}{\left(\frac{D_4}{D_c}\right) + \left(\frac{1}{k_L \ a \ \theta_L}\right)}$$
(3.54)

ここで $A = A_1/A_1^\circ$, $C = C_1/A_1^\circ$, $\Pi = P_0^\circ/HA_1^\circ$, $Q = K_0 a' \phi_0 RTL/u_0$ 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。

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

$$\frac{dC}{dx} = (k_L \ a \ \theta_L) \left(\frac{k_2}{k_1 + k_2} \right) \prod P - (k_L \ a \ \theta_L) \left(\frac{D_C}{D_C} \right) C \qquad (3.5.6)$$

$$\pm \frac{dP}{dx} = -QP + (1 + \frac{k_2}{k_1 + k_2}) (\frac{D_A}{D_c}) (\frac{Q}{\Pi}) A - (\frac{D_c}{D_c}) (\frac{Q}{\Pi}) C \qquad (3.57)$$

ここで十は並流,一は向流を表わし,x = z/L, $P = P_{c}/P_{c}^{\circ}$ 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 C 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 $\Pi = P_0^\circ / HA^\circ$ および $Q = K_c a' \phi c RT L/uc$ 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_c , D_c/D_c 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

Fige3.12,3.13から明らかなように、Ⅱ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, II == 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II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,II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*II*およびQが中間生成物Cの収率 C_1/A_1 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II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**II**の植か大きく, **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。**II**の大きい領域で収率に及ぼす**II**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,**II**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,**II**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⁵³⁰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。II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II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 40mm¢,高さ600mm のガラス製で,反応液を供給,排 -116-



Dimensionless liquid residence time $K_L a \theta_L (-)$

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.3.15 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 29,33,84,86,62)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 ノールの生成力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,両柄助押し出し流れの場合で $\beta a = 1 \ge 1 \ge 1 \ge 1$ 、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,*II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*Ka*,ヘンリー定数*H*,界面積*a*,ガスホールドアップ φa ,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、Run9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。

-121-



Fig. 3.16 Chlorination of phenol in a continuous bubble column.



of phenol in a continuous bubble column.

-123-



-124--

4.5 粘 営

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,気液両相の流れか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。ついて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難であるため,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。

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r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r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r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,rをパラメーターとする β 対 v/x_L 線図を用いてr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。ついて反応物質移 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 --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

 $A, B, C, \dots = フェノール, o-クロルフェノール, p-クロルフェノールの濃度$ [mol/l]A = A_1/A_1^0 、反応物質Aの無次元化濃度 (-)= B_{I}/A_{I}^{0} ,反応物質Bの無次元化濃度 B (-)= 液単位容積あたりの気液界面積 $\left[\frac{1}{cm}\right]$ a a'= 気泡単位容積あたりの気液界面積 [1/cm] С = 液相中の濃度 [mol/l]D $[Cm^2/sec]$ = 液相拡散係数 Do = 気相拡散係数 $\left[\frac{cm^2}{s \ e \ c} \right]$ d_{B} = 平均気泡径 [*cm*] d_1 = 気泡の短径 ſ cm] d_2 = 気泡の長径 (cm] E_f $= R_{A}/r_{A}$,有効係数 [- } f = x1/x1,気液界面から反応面までの距離と液境膜厚さとの比 (-)G 二 容解塩素濃度 [mol/l] Η = ヘンリー定数 [atm.l/mol] = ガスホールドアップ He (-)h = ガスホールドアップ (-)I a = 拡散電流定数 i d = 拡散電流 [µA] = Eq.(2.19)の定数 K_1 $K_2, K_3 = Eq.(2.20)$ の定数 [mol/atm. cm . sec] Kc = 気相基準総括物質移動係数 [Cm/sec] KL = 液相基準総括物質移動係数 [mol/atm.cm.sec] kg = 気相境膜物質移動係数 k_L [Cm/sec] = 液相境膜物質移動係数 k = 1次反応速度定数 $\{1/sec\}$ [1/sec] k_1 = 擬1次反応速度定数

k_i, k_{ii} =	=	ペ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, \dots = 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)							
<i>L</i> =	==	気液混相高さ	(<i>cm</i>)							
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 $[mol/c_m^o.sec]$								
N/ =		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	$(mo l/_{Cm}^2 \cdot see)$							
N_A , N_c =	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									
			$\{mo \ l/cm^2 . sec\}$							
\overline{N}_{G} =	=	気相反応成分Gの塔平均反応吸収速度	$(mo l/cm^2 . sec)$							
N1 =		$\left\{ k_{L} / (v - x_{\ell}) \right\} (D_{c} / D_{c})$	[1/sec]							
N ₂ =	_	$\{k_2/(k_1+k_2)\} \{M-\{k_1/(v-x_1)\}(D_4/D_6)\}$	$1+p/(D_A/D_c)$							
			[1/sec]							
N3 =		$\{ k_2 \neq (k_1 + k_2) \} \{ k_1 \neq (v - x_1) \} p$	[1/sec]							
n =	_	ガス分散板の孔数	(-)							
<i>p</i> =		P_{c}^{0}/HA_{i}^{0}	[-]							
<i>p</i> =	=	P_{c}/P_{c}^{0}	(-)							
\overline{P}_{G} =	=== `	気相反応成分Cの塔内平均ガス分圧	[a t m]							
P_{G}^{0} =		気相反応成分Cの供給ガス分圧	[a l m]							
рл =		気相反応成分イのガス分圧	[a t m]							
Q =		Kc a' RTL/v,	(-)							
<i>q</i> =		$D_{B}C_{BL}/\nu D_{A}C_{Ai}$, $D_{A}A_{I}/D_{c}\overline{C}$, 溶解ガス成分と液側反応成分	の拡散速度の比							
			(-)							
<i>R</i> =		理想気体定数 [at	m.l∕mol.°K]							
<i>R</i> ⊿ =		aNa,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	(-)							
<i>S</i> =	==	気泡の表面積	(<i>c</i> m ²)							
<i>S</i> ₁ =	==	$(k_1 + k_2) / k_5$	(-)							
-129-										

S2	==	$k_2 / (k_1 + k_2)$	[)
\$	=	反応次数	()
T	=	絶対温度	ſ	°K).
t	=	時間	[sec)
t	=	温度	(°C)
U		$(1-e^{-q})/Q$	()
u _G	=	ガス空塔速度	(c	m/see	c] -
V		$K_L a \neq (k_1 + k_2) A_L^0$	ſ)
V		気泡の容積	ſ	CM 8)
v		1/a,単位界面積あたりの液量	۲Ę ۲	СM)
V b		気泡上昇速度	(<i>c</i> :	m∕sea	c)
W	=	$K_L a U = H K_G a U$	('	s e	c]
x	=	気液界面からの距離	(Ċ'n)
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	Antonia Million	ガス分散板からの塔高 さ方向の距離	1	ст)
α		$k_1 \neq k_2$	()
β		$k_5 \neq k_2$	()
β	-	$x_L N_A / D_A (C_{Ai} - C_{AL})$,反応係数	(]
β^*	=	$x_L N_A / D_A C_A$,修正反応係数	ĺ)
ßc	=	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	ſ	-]
Γ	=	Eq. (1-1 7)の根	ĺ	-)
r	_ = '	$x_L\sqrt{k/D_A} = \sqrt{kD_A/k_L} (1 \chi \nabla \overline{k}), \sqrt{(k_1 + k_2) A_i D_G/k_L}$	(併発	12次月	灵応)
			ſ)
δ		ガス分散板の孔径	ĺ	CM]
QL		液平均滞留時間	(sec)
V	=	化学量論係数	(<u> </u>]
H	='/	P ^o _c /HA ^o	C,]
		-1 30-			

添 字

- A = 溶解ガス
- B = 液側反応物質

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

- G = 反応成分G (塩素)
- $f = \overline{\rho}$ 反応面
- *i* = 気液界面
- L = 液本体,液境膜端
- 1 = 液本体,液境膜端
- o = 初期值
- - 平均值

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 1-4,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. W 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回総合シンポシウム, "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)
- 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) 增尾富士雄;工業化学雑誌,63,699(1960)
- 39) McNesby, J.R. and C.A. Jr. Heller: Chem. Rev., 54, 325, (1954)
- 40) Mulcany, 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, 椰田栄一, 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. Has himoto 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, 櫸田栄一, 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) -133-

- 57) Resnick, W. and B.Gal-Or:Advances in Chemical Engineer -ing, 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. Pigfurd: Absorption and Extraction McGraw-Hill (1952)
- 62) 徐嘉男, 宫内照勝: 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