攪拌槽における気液間接触反応の速度論 水・重水素間の液相接触交換反応*

斎 藤 弘太郎**・森 田 徳 義**・佐 高 脩**

§ 1. 緒 言

水と重水素間の水素原子交換反応は、重水濃縮の一方法として重要であるが、戦時中に行なわれた Taylor らの研究¹²⁾によれば、固定床反応器を使った液体の水と水素の間の気・液交換反応速度は、水蒸気と水素の間の気相交換にくらべてきわめておそく、また気相法においても水蒸気の凝縮により触媒活性度が著しく低下するため従来工業的には、比較的高温度における気相法のみが使われて来た^{1,4)}。しかし、液相交換を低温度において十分な速度で進行させることが可能ならば、エネルギー消費の点からも、また平衡の点からも、液相法が有利なることは論を俟たないであろう。

液相の拡散係数が気相のその数千分の一であることから考えて、液相交換においては境膜拡散速度がおそいばかりでなく、多孔性触媒の細孔内拡散が困難なるため、その内部表面がほとんど有効に働いていないことが、液相交換のおそいおもな原因であろうと考えられる。したがって Taylor らが使用したような、比較的大きな触媒粒子を必要とする固定床灌液反応装置によるよりも、微細な触媒粒子を使用し、かつ境膜物質移動を促進するような条件の下で反応を行うことにより、より大きな交換速度をうることが期待される。先に Bier⁵⁾により最適条件の検討がなされ、最近詳細が発表された Becker ら^{2,3)}による液相二重温度交換法が、Slurry 状白金触媒を多孔板精溜塔の棚段上に配置して、気相法に匹敵する結果を得ているのは、この予想に一致する。同様な効果は攪拌効果のより大きい攪拌反応器についても期待されるであろう。

攪拌反応槽における気液間接触反応については、先に Pd-Al₂O₃ 触媒による α -メチルステレンの水素化反応の速度が、気相と触媒表面の間の水素の物質移動速度に支配されることを見出し、攪拌速度、気体泡出速度、温度などの反応操作条件と物質移動速度の間の相関々係を導いた^{9,10)}。本報ではこの問題の拡張として、水と重水素間の液相交換反応を、前記の諸反応条件のほか新たに触媒粒子径を変数として測定し、これが水素化反応と同じく物質移動過程を律速段階として、同様な相関々係が得られることを示すと同時に、攪拌反応槽を使用する液相

交換法の実用性に関する検討を行った。

§ 2. 実 験 方 法

実験装置 実験装置の概略は Fig. 1 に示す。攪拌反応槽 R は、内径 95 mm、高さ 154 mm のガラス製円筒で、最高 800 rpm の攪拌をなしうる。攪拌翼は直径 67 mm、幅 19 mm のステンレス製平板 2 枚羽根のものを使用し、器底より 10 mm の位置に下向きに取付けた直径 20 mm のガラス多孔板より気体を泡出させる。反応器の 4 隅には幅 10 mm の邪魔板をとりつけた。反応槽は全体を水恒温槽に浸けて温度調節をする。水素泡出速度を広範囲に変化させるため、Schaar 社製 Sigmamotor P により水素の再循環を行い、水素供給速度一定のままで、大なる泡出速度が得られるようにした。

実験試料 重水素は約 2% の重水を電解して得たもので、0.5~0.7% の重水素原子率を有する。水は蒸留水を毎回 800 cc 使用した。

触媒は和光純薬製粒状活性炭を破碎して種々の粒径のものに分級し、塩酸により十分洗滌したのち、5% 塩化白金水溶液の一定量に浸漬し、80°C にて加熱分解して製造したもので、白金含量 1.89%、見かけ比重 0.690、真比重 1.74、含水状態で 1.32 g/cc の密度を有する。また比較のため、Baker 社製 Pt-活性炭触媒（白金含量 1%）、科研・山中氏¹⁷⁾ の創製になる安定化ニッケル触媒

E : Electrolysis Cell T : Condenser
G : Gas Holder C : Combustion Chamber
D : Drying Agent I : Ice Bath
R : Stirred Reactor P : Recirculation Pump

Fig. 1 Flow Diagram of Experimental Apparatus

* 昭和 33 年 12 月 13 日受理

** 名古屋大学工学部化学工学教室

KSY-II についても実験を行った。

実験操作 一定量の触媒と水を入れて攪拌反応槽を組立てたのち、窒素を通じつつ最高速度で攪拌を開始し装置内に残存する空気をバージする。電解槽 E より得た重水素は一旦ガス溜 G に捕集したのち、シリカゲル管 D、毛細管流量計を経て、一定供給速度にて反応槽に泡出させる。必要に応じて循環ポンプ P により泡出速度を調節する。反応槽を出たガスは P_2O_5 により乾燥したのち、赤熱白金コイルを有する燃焼室 C に導いて、ポンペ酸素により燃焼して水となし、氷浴 I 中に冷却した試料管に捕集して重水素濃度の測定に供する。試料水の捕集は各実験毎約 0.4 cc とし、各実験の間約 1 時間棄却して定常的となってから捕集を行った。一連の実験ののち、ガス溜 G のガスを直接燃焼室 C に導いて水となし、反応前ガスの重水素濃度の測定に供した。攪拌速度の調節はシンボ工業製無段変速機により、またその測定は島津製タコメーターによって行った。圧力はすべて常圧、温度は大部分 25°C で行った。

重水素濃度の測定は、捕集した試料水について、変温浮秤法¹¹⁾により過剰密度 Δd を測定した。重水素原子率 1% 以下の稀薄重水では、観測される過剰密度は、その中の重水素原子率に直接比例するから、交換率 α は次式により求められる。

$$\alpha = \frac{\Delta d_0 - \Delta d}{\Delta d_0 - \Delta d_{\infty}} \div \frac{\Delta d_0 - \Delta d}{\Delta d_0} \quad (1)$$

§ 3. 気液間交換反応速度

交換反応に対する反応条件の影響から反応の律速段階を決定し、さらにすすんで所定交換率をうるための交換反応装置を設計するためには、先ず同位元素組成に無関係な、両化学種間の全交換反応速度と、見かけ上の同位元素交換率との間の関係を明らかにし、これに対する反応条件の影響を定量的に検討する必要がある。固定床反応器における気相接触反応については、すでに森田ら¹⁶⁾による研究があるが、つぎに攪拌槽における気液間交換反応について考察しよう。

完全混合の攪拌槽内にある液体の水 L_0 モルに、気体水素を毎時 F モルの速度で供給する半回分式操作において、気相、液相おのおのについての重水素原子の物質収支をとると、

Gas Phase :

$$2F(\alpha_0 - \alpha) - rV = 2H(d\alpha/dt) \div 0 \quad (2)$$

Liquid Phase :

$$rV = 2L_0(d\beta/dt) \quad (3)$$

ここに r は反応系単位容積中で単位時間に交換により液相に移った重水素原子のグラム原子数をあらわす見かけ

交換速度である。液相の分子数が気相のそれよりきわめて大きいことから考えて、反応系気体ホールドアップ中の重水素濃度の時間的变化をあらわす (2) 式右辺は 0 とおいて差支えない。上式では水の蒸発による項は無視した。攪拌槽での完全混合の条件が満足される限り、Fig. 1 の循環ポンプ P による水素の再循環の有無に拘らず、(2) 式が成立する。

見かけ交換速度 r と重水素濃度の関係をあらわす速度式は、この反応の同位元素効果のため、その律速段階に応じて別々に考慮する必要がある^{6,8)}。

a) 表面化学反応律速 :

$$r = R_1 \left\{ \alpha(1 - \beta) - \frac{1}{K} \beta(1 - \alpha) \right\} \quad (4)$$

ここに比例常数 R_1 は水素なる化学種と、水なる化学種との間の交換反応の全速度をあらわす全交換反応速度であり、通常反応速度恒数と異って、化学種の濃度に関係する。また交換反応の平衡係数 K は 25°C において 3.87 なる値をもつ¹¹⁾。

b) 物質移動律速 :

$$r = R_2(\alpha - \alpha_i) \quad (5)$$

触媒表面における重水素原子率は交換平衡の状態にあるから、

$$\alpha_i = \beta/K$$

したがって、

$$r = R_2(\alpha - \beta/K) \quad (6)$$

ここに比例常数 R_2 は、同位元素組成に関せず、反応系単位容積単位時間当り気相から触媒表面に到達する水素の全グラム原子数をあらわすものである。物質移動律速の場合には、見かけの反応速度 r はまた、気相と触媒表面との間の総括物質移動係数を使って、つぎのようにも表わしうるから、

$$r = K_0 a (2C_H \alpha - 2C_H \alpha_i) \quad (7)$$

(5) 式との比較により次式をうる。

$$R_2 = 2K_0 a C_H \quad (8)$$

すなわち物質移動律速の場合の全交換反応速度は、水素溶解度と物質移動係数の積である。

本実験のごとく、 α , β いずれも 0.01 以下のときは、

(4) 式は十分の近似を以て

$$r = R_1(\alpha - \beta/K) \quad (9)$$

となるから、同位元素効果の無視しうる交換反応と同じく、律速段階の種類に関せずつぎの速度式をうる。

$$r = R(\alpha - \beta/K) \quad (10)$$

(10) 式を (2), (3) 式に代入して、

$$2F(\alpha_0 - \alpha) = 2L_0 \frac{d\beta}{dt} = VR \left(\alpha - \frac{\beta}{K} \right) \quad (11)$$

となる。この連立方程式から β を消去すると、

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{F}{L} \cdot \frac{VR/K}{(VR+2F)} (\alpha_0 - \alpha) \quad (12)$$

$t=0$ において $\beta=\beta_0$ なる条件の下に上式を積分すると、

$$\frac{\alpha_0 - \alpha}{\alpha_0 - \beta_0/K} = \frac{VR}{VR+2F} \exp \left\{ -\frac{Ft}{L_0} \frac{VR/K}{VR+2F} \right\} \quad (13)$$

をうる。左辺は交換反応の交換率で、(1)式により実験的に求められる α に等しい。本実験においては、一回の実験に流通する水素のモル数 Ft は、槽内の水のモル数 L_0 に比しきわめて小さいから、(13)式は指数項を無視して、

$$\alpha = \frac{VR}{VR+2F} \quad (14)$$

となり、したがって次式により交換率の測定値から、全交換反応速度を知ることができる。

$$R = \frac{2F}{V} \cdot \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad (15)$$

(13)式は半回分操作の場合の基礎式であるが、気相

Fig. 2 Change of Catalyst Activity

Fig. 3 Effect of Temperature
200/300 mesh · 5 g/l, 600 RPM, $V_s=0.00946$ cm/sec

液相のおの F および L mole/hr なる供給速度で連続攪拌方式で行なった場合には、物質収支の基礎式は(1)、(2)式の代りに

$$2F(\alpha_0 - \alpha) = 2L(\beta - \beta_0) = rV \quad (16)$$

となり、これと(10)式から

$$\frac{\alpha_0 - \alpha}{\alpha_0 - \beta_0/K} = \frac{VR}{VR \left(1 + \frac{F}{L} \frac{1}{K} \right) + 2F} \quad (17)$$

なる関係をうる。

§4. 実験結果

1. 触媒活性度の時間的变化

25°C, 600 RPM, 水素供給速度 0.67 cc/sec なる一定条件の下で、水素供給開始後種々の時間の後に交換率を測定した結果を Fig. 2 に記す。図から明かなように、一定の操作条件の下で実験を継続する限り、交換率はほとんど変化しないが、実験を中断して放置した後は著しい変化をおこすことが認められた。これが触媒の被毒

によるか、または粒子の塊化に起因するかは不明であるが、一連の実験を連続的にかつ中断することなく行う限り、一定の触媒活性度を示すと思われる。それゆえある触媒を充填した後の一連の実験は、常に中断することなく行うとともに、任意にえらんだ 600 RPM なる標準操作条件の下での実験をくりかえし、触媒活性度の一定なることを確かめながら測定を行った。

2. 反応操作条件の影響

温度の影響 200/300メッシュ触媒 5 g/l を充填し、600 RPM, 水素泡出速度 0.67 cc/sec の下で、25, 30, 40 および 50°C の各温度で求めた交換率から全交換反応速度を求め、その対数を $1/T$ に対し目盛った結果を Fig. 3 に記す。反応速度の温度勾配はきわめて小さく、得られた直線の傾斜から求めた活性化エネルギーは 1.4 kcal/mole なる小さな値である。以下の実験はすべて 25°C において行なった。

攪拌速度の影響 種々の粒子径の触媒につき充填量 5 g/l, 水素供給速度 0.67 cc/sec なる一定条件の下で、攪拌速度を 325~800 RPM の範囲で変化させたときの交換率、およびこれから求めた全交換反応速度 R を Fig. 4 に記す。図に見られるように攪拌速度の影響はきわめて顕著であって 800 RPM なる攪拌速度においても、なお攪拌とともに上昇する傾向にある。

水素供給速度同一のまま、水素の再循環により泡出速度を約 60 倍すなわち空塔速度にして 0.69

cm/sec にした場合には、Fig. 5 に示すように、全交換反応速度は一般に上昇するが、それに対する攪拌速度の影響は小さくなる。

触媒粒子径の影響 Fig. 4 および 5 に見られるように、粒子径の影響もきわめて顕著であるが、今全交換反応速度を粒子径の逆数に対し目盛ると Fig. 6 に示すよ

Fig. 4 Effect of Stirring Rate
 $m=5 \text{ g/l}$, $V_s=0.00946 \text{ cm/sec}$, $T=25^\circ\text{C}$

Fig. 5 Effect of Stirring Rate (Recirculated)
 $m=5 \text{ g/l}$, $V_s=0.69 \text{ cmsec}$, $T=25^\circ\text{C}$

うな結果を得る。一定量の触媒粒子の外部表面積の総計は粒子径の逆数に比例するから、図から明らかのように攪拌および気体泡出による攪乱の大なる範囲では、全交換反応速度は触媒外部表面積の総和に比例するが、攪乱が小さくなると、その直線関係が成立たなくなることが判る。

触媒充填量の影響 水素供給速度 0.67 cc/sec の下で、200/300 メッシュ触媒の充填量をかえて測定した全交換反応度を Fig. 7 の実線で示す。図の破線はこれを触媒充填量で除したもので、すなわち触媒 1 g 当りと全交換反応速度であって、触媒充填量の増加とともに減少す

Fig. 6 Effect of Particle Diameter

Fig. 7 Effect of Catalyst Loading
200/300 mesh, $V_s=0.00946 \text{ cm/sec}$, $T=25^\circ\text{C}$

Fig. 8 Effect of Bubbling Velocity
200/300 mesh, 5 g/l, $T=25^{\circ}\text{C}$

Fig. 9 Comparison of Activities of Several Catalysts
 $m=5\text{ g/l}$, $V_b=0.00946\text{ cm/sec}$, $T=25\text{ \& }50^{\circ}\text{C}$

る傾向を示す。

気体泡出速度の影響 200/300メッシュ触媒を 5g/l 充填し、気体供給速度、循環速度をかえて全体の泡出速度を変化させることにより、全交換反応速度に対する影響をしらべた結果を Fig. 8 に記す。気体泡出速度がかなりの影響を有することは Fig. 4 と 5 の比較からも明らかであるが、攪拌速度が小さい程、気体泡出速度の影響が著しいことが判る。

3. 各種触媒活性度の比較 本実験に使用した 1.89% 白金触媒を、Baker 社製 1% 白金触媒ならびに安定化ニッケル触媒 KSY-II と、同一条件の下で活性度を比較した結果を Fig. 9 に示す。白金触媒はいずれも 65/80 メッシュのもので、ニッケル触媒 (粒子径 50μ 以下) に比しはるかに大きい粒子径であるにも拘らず、活性度は

はるかに大きい。またニッケル触媒は攪拌速度の影響が小さいが、温度による影響がきわめて大きい点において白金触媒と異なっている。

§ 5. 実験結果の考察

1. 反応の律速段階

液中に懸濁した固体触媒により気液間接触反応がおこるためには、気体成分はまず液体中に溶解し、溶解気体はさらに液体成分とともに拡散により触媒表面に到達し、そこで触媒による化学反応を行ない、生成物は前と反対の経路を經てもとに戻る。水素化反応、水と重水素の交換反応のように、気体成分の液体中への

溶解度が小さい場合には、触媒表面への液体成分の拡散量は、気体成分のそれに比しきわめて大きいから、物質移動抵抗としては、気体成分のそれのみに着目すればよい¹⁵⁾。一方気体として純水素を使用する限り、気体境膜の存在は無視することが出来、また液体本体中の気体濃度は攪拌により均一に保たれていると見なしうから、結局反応抵抗として、気泡の周りの液境膜拡散 (I)、触媒粒子の周りの液境膜拡散 (II) および触媒表面における表面反応抵抗 (III) の三つが考えられる。

しかるに Fig. 3 に示されたごとく、水と重水素間の交換反応はその温度勾配が小さく、見かけの活性化エネルギーがきわめて小さい点、Fig. 4 および 5 に見られるように、攪拌速度の影響が著しい点などは、いずれも拡散律速の反応に特有な傾向であるが、最近 Becker ら²⁾ が示したような反応速度と圧力の間の広範囲にわたる直線関係は、この反応が全く拡散律速であるとしてのみ理解される所であり¹⁵⁾、化学反応による抵抗はこれを無視して差支えないであろう。これに反し Fig. 9 に示したニッケル触媒では逆に反応律速に近い状態であると考えられる。

本実験により得られた各種反応操作条件と全交換反応速度との関係は、先に粉末状パラジウム触媒による α -メチルステレンの液相水素化反応について見出された結果^{9,10)} と全く類似の傾向を示し、前と同じく I および II の二つの物質移動抵抗が反応を支配していると仮定することによってのみ説明しうる。気泡の周りの物質移動抵抗 I は気体泡出速度、攪拌速度とともに急速に減少するが、触媒粒子の周りの物質移動抵抗 II は、攪拌速度ならびに触媒外部表面積とともに減少するはずである。それゆえ Fig. 8 に示すように、気体泡出速度の影響が攪拌速度とともに減少すること、Fig. 7 に示すように反応速

度は触媒充填量とともに増加するが、単位触媒量当りの反応速度は却って減少すること、Fig. 6に示すように物質移動抵抗 I のきわめて小さくなる条件の下においてのみ、速度と触媒粒子径との逆比例関係が満足される事実などは、上記の仮定と定性的に一致する。

物質移動過程 I および II がこの反応の律速段階であるとする、実測された全交換反応速度は R_2 にひとしく、これは総括物質移動係数と (8) 式の関係で結ばれる。

2. 攪拌反応槽における物質移動係数

前節の推論を数式化すれば、

$$\frac{1}{R} = A \frac{1}{V_s^x N^y} + B \frac{d_p}{m N^z} \quad (18)$$

となる。この式は $V_s = \infty$ では

$$\left(\frac{1}{R}\right)_{V_s=\infty} = B \left(\frac{d_p}{m}\right) \frac{1}{N^z} \quad (19)$$

であるから、Fig. 5に示した $V_s = 0.69 \text{ cm/sec}$ の結果から、 $(1/R)/(d_p/m)$ を攪拌速度 N に対し対数方眼紙に目盛れば直線が得られ、その傾斜から z の値が求められるであろう。Fig. 10は横軸に攪拌のレイノルズ数をとって点綴したものである。これから $z = 0.89$ なる値を得た。

(18) 式から明らかなように、 R を $d_p/m N^{0.89}$ に対し目盛り、各攪拌速度ごとに $d_p/m N^{0.89} = 0$ に外挿した値を R_0 とすれば、

$$\frac{1}{R_0} = A \frac{1}{V_s^x N^y} \quad (20)$$

となる。したがって一定の V_s の下で得た R_0 を攪拌速度 N に対し対数方眼紙に目盛ることにより y の値を知ることができる。Fig. 11は $V_s = 0.00946 \text{ cm/sec}$ の下で得た結果を、攪拌のレイノルズ数に対し目盛ったものであり、これより $y = 2.24$ を得た。

気体泡出速度の影響をあらわす指数 x は、実験データの僅少なため、 α -メチルスチレン水素化において得た値 0.75 をそのまま使用することにしたが、後に示すように実験結果との一致は良好であった。

以上の結果から (18) 式は

$$\frac{1}{R} = A \frac{1}{V_s^{0.75} N^{2.24}} + B \frac{d_p}{m N^{0.89}} \quad (21)$$

となる。25°Cにおける全データから常数 A および B を求めると、

$$A = 1.325 \cdot 10^5 \quad B = 2.32 \cdot 10^5$$

なる値を得た。(21) 式と実験結果の比較を Fig. 12, 13, 14 に示す。図の実線は (21) 式に上記の常数值を入れた計算値をあらわしたもので、実験結果との一致は満足すべきものである。

R は総括物質移動係数と (8) 式の関係にあるから、 α -

Fig. 10 Evaluation of z

Fig. 11 Evaluation of y

メチルスチレンの水素化の場合と同様な無次元項を使って表わせば、(21) 式はつぎのようになる。

$$\left(\frac{\mathfrak{D}}{K_0 a D^2}\right) \left(\frac{\mu}{\rho \mathfrak{D}}\right)^{1/3} = A' \frac{(\sigma/V_s \mu)^{0.75}}{(D^2 N \rho / \mu)^{2.24}} + B' \frac{(d_p \rho_s / m D)^{1.0}}{(D^2 N \rho / \mu)^{0.89}} \quad (22)$$

ここに $A' = 850$ $B' = 16.35$

3. 水素化反応との比較

パラジウム触媒による、 α -メチルスチレンの水素化反応速度より求めた気相と触媒表面の間の水素の総括物質移動係数は次式により表わされた¹⁰⁾。

Table 1 Comparison of the two Correlations

Stirring Rate N [RPM]	Mass Transfer Coeff. $K_0 a$ [1/hr]		Total Rate of Exchange R [g-atom/hr liter]		
	Eq. 22	Eq. 23	Eq. 22	Eq. 23	Observed
325	64	308	0.100	0.48	0.112
400	97	442	0.152	0.69	0.125
500	161	635	0.252	0.99	0.172
600	177	859	0.276	1.34	0.272
700	333	1,122	0.519	1.75	0.480
800	456	1,385	0.711	2.16	0.795

Fig. 12 Correlation between the Calculated and Experimental Data Effect of Stirring Rate and Particle Diameter

Fig. 13 Correlation between the Calculated and Experimental Data Effect of Catalyst Loading

$$\left(\frac{D}{K_0' a D^2} \right) \left(\frac{\mu}{\rho D} \right)^{1/3} = A'' \frac{(\sigma/V_s \mu)^{0.75}}{(D^2 N \rho / \mu)^{1.67}} + B'' \frac{(\rho_s/m)^{1.0}}{(D^2 N \rho / \mu)^{0.75}} \quad (23)$$

(22) 式を (23) 式と比較すると攪拌のレイノルズ数の指数が第 1 項、第 2 項いずれも大きくなっている。気液

* (23) 式の K_0' は気相中のガス濃度基準であるから、(22) 式の K_0 とは次の関係にある。 $K_0' = 0.0175 K_0$

** Becker らの Austausch Konstant k^{**} は本報の全交換反応速度 R と容積 V の積にひとしい。

系攪拌に関する Lightfoot ら²⁾の研究、固液系攪拌に関する永田氏ら¹³⁾の研究によれば、物質移動係数に対する攪拌のレイノルズ数の影響は、装置の形状寸法、粒子密度などにより、かならずしも一定の指数を与えないから上記の程度の不一致はむしろ当然であろう。

(22), (23) 両式の定量的比較のため、200/300 メッシュ触媒 5g/l を使用し、 $V_s = 0.00946$ cm/sec の速度で、水素を泡

出させた時の 25°C における総括物質移動係数* を両式より計算し、これから 1 気圧における全交換反応速度を求めた結果および実測値を Table 1 に記す。

(23) 式の相関をうるために行なった α -メチルスチレンの水素化反応の実験では、幾何学的にはほぼ相似であるが、反応器容積約 4 倍、気体泡出口は本実験と全く異なるリング状のものを使用し、かつ冷却コイルなどの付属物を有する装置を使用した。また気体泡出速度も本実験の約 10 倍付近の値であり、粒子径 300 メッシュ以下の 5% Pd-Al₂O₃ 触媒 (密度 4.14 g/sec) 一種のみについて行なったものである。かかる装置および反応条件の相違のほか、反応の種類も全く異っているにも拘らず、(22), (23) 式のように類似した相関々係が得られ、これから求めた反応速度の計算値が、その大きさにおいて大差のないことは、水・重水素間の交換反応が、 α -メチルスチレンの水素化反応と同じく拡散律速であることを証明するとともに、かかる拡散律速の気液間接触反応に対し、二つの物質移動抵抗を直列に仮定した (22) または (23) の形の式を相関に使用することの妥当なることを示すものといえよう。

§ 6. 液相交換法の実用性

水と重水素の間の液相交換反応が、少くも本実験の条件範囲では拡散律速であり、したがって交換反応速度の増大には、攪拌強度ならびに触媒粒子径が最も重要な因子であることは明らかである。一般に圧力の上昇とともに気液間反応の律速段階は表面化学過程に移行するものであるが¹⁵⁾、水素溶解度は圧力に比例して上昇するから反応が拡散律速のままである限り、(8) 式にしたがって交換反応速度は、圧力に比例して上昇するはずである。Becker らの多孔板型気液反応装置では、130 気圧においてもなお全交換反応速度**は圧力とともに上昇する。攪拌反応装置では物質移動速度が多孔板型に比し、はるかに早いから、かかる結果がえられるか不明であるが、今 100 気圧においても拡散律速であると仮定して、所定交換率をうるための所要反応槽容積を計算してみた。

Fig. 14 Correlation between the Calculated and Experimental Data Effect of Bubbling Velocity

気液体ともに等モル宛て供給するものとし、(13)式を $F=L$ において整理すれば、交換率 χ をうるための所要反応槽容積は次式により与えられる。

$$V = \frac{2F}{R} \frac{1}{\left(\frac{1}{\chi} - 1\right) - \frac{1}{K}} \quad (24)$$

1 気圧の実験において $R=0.5 \text{ g-atom/l}\cdot\text{hr}$ 、すなわち $K_0a=320 \text{ hr}^{-1}$ 程度の値は 200/300 メッシュ触媒 0.5 g/l を充填することにより容易に得られるから、攪拌強度同一のまま 100 気圧になれば $R=50$ となる。これを (24) 式に代入し、水素供給速度 $F=5, 10, 20, 50, 100 \text{ m}^3/\text{hr}$ の下で所定交換率をうるための反応槽容積を求めると、Fig. 15 のようになり、約 120 l の反応槽 1 段のみにて、50% 交換率で $100 \text{ m}^3/\text{hr}$ 程度の重水素過剰ガスを処理しうることになり、重水素濃縮法としての実用性は十分にあるものと思われる。実用上にはこれを数個直列にならべるか、あるいは共通攪拌軸による多段攪拌槽¹⁰⁾を採用することにより、さらに高い交換率を期待しうる。

終りに臨み御指導御討論を賜った Wisconsin 大学 O. A. Hougen 教授、触媒試料の寄与を賜った昭和電工株式会社、科学研究所山中竜雄博士に厚く感謝の意を捧ぐるものである。なお本研究費の一部は、文部省科学研究費によるものであることを付記して謝意を表す。

Nomenclature

- A, A', A'' : empirical constants
 B, B', B'' : empirical constants
 D : diameter of impeller [cm]
 $\mathcal{D}$: diffusivity of hydrogen through liquid [cm²/sec]

Fig. 15- Estimation of the Reactor Volume Required for HD-H₂O Exchange
 $K_0a=320 \text{ l/hr}$, Total Pressure 100 atm

- F : feed rate of hydrogen [mole/hr]
 H : gas hold-up in reactor [mole]
 K : equilibrium constant for exchange reaction [—]
 K_0, K_0' : over-all mass transfer coefficients [cm/sec]
 L : feed rate of water [mole/hr]
 L_0 : water content in agitated vessel [mole]
 N : stirring rate [rev/sec]
 R, R_1, R_2 : total rate of exchange [g-atom/hr.l]
 V : reactor volume [l]
 V_s : superficial gas velocity based on inside diameter of reactor [cm/sec]
 a : area for mass transfer [cm²/cc]
 c_H : solubility of hydrogen in water [mole/l]
 d_p : diameter of catalyst particle [cm]
 $\Delta d_0, \Delta d, \Delta d_\infty$: density differences between sample waters and normal water [r]
 m : catalyst loading [g/l]
 r : apparent rate of exchange [g-atom/hr.l]
 t : time elapsed [hr]
 x, y, z : empirical constants
 $\alpha_0, \alpha, \alpha_i$: atomic fraction of deuterium in hydrogen at inlet, exit, and solid-liquid interface [—]

β_0, β : atomic fraction of deuterium

in water [—]

μ : viscosity of liquid [g/cm·sec]

ρ : density of liquid [g/cc]

ρ_p : density of catalyst particle [g/cc]

σ : surface tension of liquid [g/sec²]

χ : conversion [—]

Literature Cited

- Augood, D. R. : *Industrial Chemist*, **34**, 16 (1958)
- Becker, E. W. : *Angew. Chemie*, **68**, 6 (1956)
- Becker, E. W., Hübner, R. P. and Kessler, R. W. : *Chem. Ing. Tech.*, **30**, 288 (1958)
- Benedict, M. and Pigford, T. H. : "Nuclear Chemical Engineerig," pp. 440 (McGraw-Hill Co., N. Y. (1957)
- Bier, K. : *Chem. Ing. Tech.*, **28**, 625 (1956)
- Bunton, G. A., Craig, D. P. and Halevi, E. A. : *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 196 (1955)
- Friedman, A. M. and Lightfoot, E. N. : *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 1227 (1957)
- Harris, G. M. : *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 716 (1951)
- Hougen, O. A. and Saito, H. : *Chem. Eng. (Japan)*, **22**, 102 (1958)
- Johnson, D. L., Saito, H., Polejes, J. and Hougen, O. A. : *A. I. Ch. E. Journal*, **3**, 411 (1957)
- Kirschenbaum, I. : "Physical Properties and Analysis of Heavy Water" (McGraw-Hill Co., N. Y. 1951)
- Murphy, G. M. : "Rroduction of Heavy Water," pp. 145 (McGraw-Hill Co., N. Y. 1955)
- Nagata, N., Adachi, M. and Yamaguchi, I. : *Memoir of the Faculty of Eng., Kyoto Univ.*, **20**, 72 (1958)
- Oldshue, J. Y. and Rushton, J. H. : *Chem. Eng. Progress*, **48**, 297 (1952)
- Saito, H. : *Jour. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Section*, **60**, 1245 (1957)
- Sakata, S. and Morita, N. : *Chem. Eng. (Japan)*, **18**, 64 (1955)
- Yamanaka, T. and Takagi, Y. : *J. Sci. Res. Inst.*, **51**, 168 (1957)

Kinetics of Catalyzed Gas-Liquid Reaction in a Stirred Reactor

—Deuterium Exchange between Gaseous Hydrogen and Liquid Water—

Hirotaaro Saito,* Noriyoshi Morita* and Osamu Sataka*

The rate of isotopic exchange between heavy hydrogen and normal water, catalyzed by suspended platinum-active carbon catalyst, was measured in a stirred reactor at atmospheric pressure, and the total rate of exchange, R , was calculated by the use of Equation (15). The rate of string, the bubbling velocity and the diameter of the catalyst particle exhibited remarkable effects upon the total rate of exchange as shown in Figures 4 to 8 and by Equation (21). It may be concluded that the chemical reaction at the catalyst surface is extremely rapid and the mass transfer of hydrogen through the liquid is the rate-controlling step in this reaction.

Since the total rate of exchange controlled by mass transfer may be related to the over-all mass transfer coefficient by Equation (8), the experimental data on the exchange are to be correlated in the similar way as given in the previous paper¹⁰⁾ under the assumption that the resistance to the mass transfer consists of two separate parts : namely, the resistance in the liquid surrounding the bubbles and that in the liquid surrounding the suspended solid particles.

The general equation derived from the above assumption :

$$\left(\frac{\mathcal{D}}{K_0 a D^2}\right) \left(\frac{\mu}{\rho \mathcal{D}}\right)^{1/3} = A' \frac{(\sigma/V_0 \mu)^{0.75}}{(D^2 N \rho / \mu)^{2.24}} + B' \frac{(d_p \rho_s / m D)^{1.0}}{(D^2 N \rho / \mu)^{0.89}} \quad (22)$$

was in a satisfactory agreement with the experimental data as shown in Figures 12 to 14.

Equation (22) was also compared with the previous one, Equation (23), which had been derived from the experimental data on the hydrogenation of alpha-methylstyrene carried out by using a palladium-alumina catalyst. A fairly good agreement was obtained in the order of the magnitude of the total rate of exchange calculated by means of the two equations that were based upon entirely different chemical reactions which took place in different reactors having different sizes and different mechanical constructions and for which different kinds of catalysts were employed.

In order to explore the possibility of employing a single or series of continuous stirred reactors for the commercial production of heavy water, the reactor volume required for obtaining some conversion was estimated for the operation at 100 atmospheres, assuming that the mass transfer remained the controlling step even at such a high pressure.

* Department of Chemical Engineering, Nagoya University, Nagoya, Japan,