の抽出量の全抽出量に対する割合は、系Aでは35~48%、系Bでは33~40%であった。系Cにおいては過渡期を含めた生成時の抽出量は全抽出量の50%を越えた。

累積層内の液滴の挙動はきわめて複雑であり、物質移動を表わすモデルを合理的に作ることは今のところ困難なので見掛け容量係数による整理を行なった。Fig. 2, 3のように層内には塔長方向に濃度分布が存在し、しかも飽和特性など示さないきわめて単調な曲線なので、累積層内の分散相にピストン流、層内で容量係数 K_{Da} = 一定、 $C_D^* = mC_G = mC_{Gi}$ = 一定および層内の連続相のホールドアップは十分に小さいことを仮定すると

$$(C_D^* - C_D)/(C_D^* - C_{Df}) = \exp(-K_{Dax}/u_D) \quad (1)$$

ここで $C_{Df} = C_D|_{x=0}$ である。Eq.(1)による片対数点線はFig. 4に示したようにほぼ直線となるから系A, Bの累積層内の濃度分布はEq.(1)で近似できる。系Cにおいてもほぼ同様の結果を得た。こうして求めた全ての H_s に対する平均の容量係数は本報の実験条件の範囲内で

$$\left. \begin{aligned} \text{系A: } (K_{Da})_{av} &= 2.42 \times 10^{-2} \quad [1/\text{sec}] \\ \text{系B: } (K_{Da})_{av} &= 1.49 \times 10^{-2} \quad [1/\text{sec}] \\ \text{系C: } (K_{Da})_{av} &= 2.84 \times 10^{-4} \quad [1/\text{sec}] \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

以上述べたように本報の実験条件下で液滴累積時の抽出はきわめて大きな終端効果であり、その見掛け容量係数はEq.(2)で与えられる。

〔謝 辞〕 本研究は日本コカコーラ株式会社の Research Fund. によったことを付記して謝意を表します。また実験に協力された堤正之氏に感謝します。

Nomenclature

C : concentration	[N]
F : volumetric flow rate	[cm ³ /sec]
H_s : distance from distributor to accumulated drops	[cm]
K_{Da} : capacity coefficient	[1/sec]
u : superficial velocity	[cm/sec]
x : distance in accumulated drops	[cm]
δ : total height of accumulated drops	[cm]

Subscript

C : continuous phase
D : dispersed phase
f : value at $x=0$
i : inlet

Literature cited

- 1) Fujinawa, K. & Nakaike, Y.: *Chem. Eng. (Japan)*, 25, 454 (1961)
- 2) Johnson, A. I. & Hamielec, A. F.: *A. I. Ch. E. Journal*, 8, 145 (1960)

複 合 反 応 の 生 成 物 分 布 に つ い て*

首 藤 昌 義**・高 橋 哲 雄**
小 中 隆 盛**

塩野義製薬(株)研究所

均一相系2次不可逆並発逐次反応において中間体Rの

生成物分布に関しては、従来はすべてAを基準として表現されている^{1,2)}。Aを基準とした表現法は反応の主要原料成分がAである場合や速度定数比 k が小さい場合などに用いるのが適している。また解析が比較的容易で

あり、かつ生成物分布の線図が一枚で表現できるので、他の反応形式と比較する場合³⁾や種々の理論的解析を行なう場合²⁾にも便利である。しかし実際には、反応の主要原料成分がBである場合や、速度定数比 k が大きくてRを多く得るために、Aを過剰に用いる場合などが数多くある。これらの場合にはBを基準にする方が合理的である。筆者らはアナログ形電子計算機を用いてB基準生成物分布を検討し、Rの収率や速度定数比を求めるのに、便利で精度良い線図を得た。

いま、回分法の場合を考えて、Eq.(1)の各成分につき物質収支をとり、無次元化を行なうと、Eqs.(2)~(6)

* <Product Distribution in Consecutive-Competitive Reaction Systems>

Received on April 10, 1967

** Masayoshi Shuto, Tetsuo Takahashi, and Ryusei Konaka (Shionogi Research Laboratory, Shionogi & Co., Ltd., Osaka)

Fig. 1 Product distribution based on R ($\kappa=1$)

Fig. 2 Product distribution based on B ($\kappa=10$)

Fig. 3 Relationship of κ , M , and $Y_{R\infty}$

の基礎式を得る。

$$dX_A/d\tau = -X_A Y_B \quad (2)$$

$$dY_B/d\tau = -M X_A Y_B - \kappa Y_R Y_B \quad (3)$$

$$dY_R/d\tau = +M X_A Y_B - \kappa Y_R Y_B \quad (4)$$

$$dY_S/d\tau = \kappa Y_R Y_B \quad (5)$$

$$\tau=0 \text{ で } X_A=Y_B=1, Y_R=Y_S=0 \quad (6)$$

Eq.(2), (3), (4) および (6) を解くと、次式の解を得る。Eq.(7) は

$$Y_R = \frac{M}{1-\kappa} \left[\left\{ 1 - \frac{1}{2M} (Y_R + \eta) \right\}^{\kappa} - \left\{ 1 - \frac{1}{2M} (Y_R + \eta) \right\} \right] \quad (7)$$

中間体RのB基準生成物分布を示す式である。しかし、この式を用いて生成物分布の線図を求めるには、かなり複雑な数値計算を行なわねばならない。筆者らはEq.(2), (3), (4) および (6) の基礎式を直接アナログ計算機にシミュレートして、以下に示す方法で計算を行なった。まず κ を適当に定め、 M をパラメータとして Y_R vs. η 曲線を求める。同様にして種々の κ について演算を行ない、B基準生成物分布を示す一群の線図を得た。その例としてFig. 1, Fig. 2にそれぞれ $\kappa=1$, $\kappa=10$ のときの線図を示す。これらの線図はBの変化率に対して直接Rの生成率を与えているので、主要原料成分がBである反応に用いると有用である。また特に、 κ が大きくてAを過剰に用いる反応に対してこれらの線図を用いると、従来のA基準の線図¹⁾より精度よく収率計算を行なうことができる。

なお、Bが反応し終ったとき、すなわち $\eta=1$ のときのRの収率 $Y_{R\infty}$ とモル比 M と速度定数比 κ との関係を、これらの線図より求めるとFig. 3となる。Fig. 3を用いると、反応が速すぎて速度データが得られぬような場合に、モル比とRの収率のみから速度定数比を得ることができる。また速度定数比が既知の場合には、あるRの収率を得るに必要なモル比をも直接、簡単に得ることが可能である。

Nomenclature

C_i : concentration of i component [mol/l]

k_1, k_2 : second order reaction rate constants [l/mol·min]

$M=C_{A0}/C_{B0}$: molar ratio of reactants [—]

$X_A=C_A/C_{A0}$ [—]

$Y_i=C_i/C_{B0}$ [—]

$Y_{R\infty}$: yield of R based on B [—]

$\eta=1-Y_B$: conversion of B [—]

θ =time [min]

$\kappa=k_2/k_1$: ratio of reaction rate constants [—]

$\tau=k_1 C_{B0} \theta$: dimensionless time [—]

Literature cited

- 1) Levenspiel, O.: "Chemical Reaction Engineering", p. 189 John Wiley & Sons, N. Y. (1962)
- 2) Kerber, R. and W. Gestrich: *Chem.-Ing.-Tech.*, **38**, 536 (1966)
- 3) Gillespie, B. and J. J. Carbery: *Ind. Eng. Chem., Fundamentals*, **5**, 164 (1966)

有機溶媒-水-塩化ナトリウム系の液相平衡(渡辺 昭, 化学工学, 31, 1179~1183 (1967)) 溶媒抽出による塩水転換法の基礎データを得るため, プタノールの4種の異性体, メチルエチルケトン, ジオキサンおよびテトラヒドロフランのおおのとおと塩化ナトリウム系の液相平衡を25°Cで測定した。それらの対応線データを用いて, Othmer-Tobiasのプロットを試み, また x - y 線図および水に関する各種の有機溶媒の選択性の比較図表を作成した。プタノール類が他の溶媒より優れていることがわかった。

反応を伴う気液平衡関係の相関——酢酸, メタノール, 水, 酢酸メチル系の気液平衡——(平田光徳, 小松弘昌, 身崎陽之介, 化学工学, 31, 1184~1190 (1967)) このエステル化反応系では, $\log K_i$ と $(1/T)$ をプロットすると仕込割合別に各成分とも直線と相関し得て, 酢酸以外の勾配はそれぞれの蒸発潜熱から近似でき, その縦軸との切片は非反応系の気液平衡関係から求められる。この相関方法から反応進行中の x - y 関係の挙動を充分な精度をもって推測できる。

逐次反復法による多成分系蒸留計算法(杉江日出澄・山田幾徳, 化学工学, 31, 1190~1194 (1967)) 筆者らは, 非理想系多成分系蒸留計算法を単純化し, 塔内を通じた比揮発度の大小関係が変化しない系に対して逐次反復法I, 変化する系に対して逐次反復法IIを提示する。

この結果, 非分配成分に対する漸近形および固有値を必要としない。
メタノール-エタノール-水系に対して計算例を示す。

横型攪拌式抽出装置について(村田芳治, 化学工学, 31, 1194~1201 (1967)) 本研究で, 液滴を生成させて, ただちに消滅させる機構をもった新しい抽出装置を開発して, 装置要因と総括容量係数および接触効率との相関関係を求めた。
MIBK-酢酸-水系を用いた場合, 本装置の接触効率は最悪条件において, 0.8~0.9にも達するが, 空塔速度が大きくなると急激に低下する傾向がある。

イオン交換膜を使用した電気透析の物質移動——電解質の濃縮および脱塩に関する基礎的物性——(北本朝史・高島洋一, 化学工学, 31, 1201~1207 (1967)) イオン交換膜を隔膜とする電気透析法によって, 電解質を濃縮および脱塩する場合の基礎的特性を, 工学的にまとめた。

まずイオンの拡散方程式を誘導し, 次元解析を行なった。その結果, 透析槽の大きさ, 形状, 印加電圧, 流速等に関する外部変数の無次元パラメータ群が得られた。本実験では実測によってパラメータ相互間の影響を検討した。

実測の結果, 脱塩室内の境界層の存在が, 電気透析系の最大支配要因であることがわかり, 物質移動流速はイオン交換膜の特性に関係なく, 間隙にまとめられた。

攪拌槽内の輸送現象——熱伝達——(水科篤郎・伊藤竜象・生田義明・平岡節郎・小中義博・渡辺純吉, 化学工学, 31, 1208~1212 (1967)) 反応系, 非反応系の二種の実験法により攪拌槽熱伝達実験を行なった。両実験結果はほぼ一致し, 実験法による差異はみられなかった。また, 従来の非反応系の実験結果とも一致した。従って, 反応熱除去を必要とする反応器の設計に非反応系の結果が使用できる。次に, スクレーパーつき攪拌槽の伝熱実験を行ない, $Re > 10^3$ では伝熱機構モデルより得られる理論解と一致した結果を得た。 $Re < 10^3$ では槽内に温度斑が生じて熱伝達が急激に悪くなる。

V形混合機内の混合の進行と粒子群循環流れについて(沢島 恭, 化学工学, 31, 1212~1218 (1967)) 商用V形混合機の模型実験機を用い, 混合機の回転にともなう容器内粒子群循環流れに着目した研究を行なった。V形混合機に特有な循環流れを見だし, 混合物中における粒子群の平均循環時間を求めた。混合速度が平均循環時間で表現できることを確認した。最高濃度に関する混合度 M_{max} は粒子群の循環回数に関しつぎのごとき変化を示した。

$\ln M_{max} = -\kappa(\theta/T) + k$
ここで, κ は無次元混合速度係数である。なお, 実験の過程でみだした諸量についても若干の検討を行なった。

流系攪拌型反応装置モデルの実験的検討(辻川浩雄・井上博愛・矢木 栄, 化学工学, 31, 1218~1224 (1967)) 径4cmのタービンで攪拌する内径11.5cmの流系攪拌槽の2次反応を伴う時, および無反応の時の入口濃度変化に対する過渡応答を求める実験を行なった。結果は1次近似としては完全混合, 2次近似としては1循環流を有する循環モデルにて表わすことができた。循環モデルの設定に必要な種々の量を測定し, 過去の研究と比較してほぼ妥当な結果を得た。

連続攪拌反応槽の解析法——逆混合モデルにおける定常解の多様性について——(三増節雄・綾部孝夫・大野辰弥・伊藤紀文, 化学工学, 31, 1225~1231 (1967)) 逆混合モデルに発熱を伴う均相ラジカル重合を重量させた場合の定常解を求める方法として濃度-温度曲線を広い範囲について求め, 解の特性を調べたうえで求めるべき定常解を決定する方法を提出した。逆混合流がない場合および無限大の場合について解の物理的意義を明らかにしたうえで, これを基礎に一般の場合の解の特性について考察した。

乳化重合におけるインクレメント法(谷山 巖, 佐藤忠正, 化学工学, 31, 1232~1237 (1967)) 著者が先に提案した乳化重合モデルの拡散方程式の取り扱いを改め, インクレメント法の解析を行なった。その結果, 平均重合度はインクレメント添加後ある時間遅れをもって変化すること, 規定の反応率での平均重合度とインクレメント添加時間の曲線は極小値を持つこと, インクレメント法により得られた重合体の重合度分布は初期法によるそれよりせまいことを明らかにした。これらは他の研究者の実験とよく一致する。

ガス系流動層における気泡による粒子の運動(桐柴良三・松野隆一・手島俊彦, 化学工学, 31, 1238~1239 (1967)) 本研究は前報(化学工学, 31, 457~463 (1967))をさらに発展させたものである。ガス系流動層に吹込んだ単一気泡によって粒子がどのように動くか調べた。特に気泡のwake内の粒子の運動および気泡の後方の粒子の運動を重点に調べた。その結果wake内は弱い渦になっていること, wake以外の粒子の運動が前報のモデルで表わされることがわかった。

濡壁管の溢注限界点(飯島徳治・葛岡常雄, 化学工学, 31, 1240~1241 (1967)) 濡壁塔の安定運転範囲を決定する因子に溢注限界があり, これについて検討した。実験に使用した垂直円管は長さ3mのもので管径は17~29mmφであり, 管の材質には銅およびガラスの2種を用いた。そして流下液の物性の影響を見るためメタノール水溶液および水を用い, 空気を垂直円管の下部より送入して溢注限界を検討した。実験結果は亀井らの行なった無次元整理法で整理することができ, 溢注限界はガス入口構造に大きく左右されることを知った。

液滴累積層内の抽出について(城塚 正・村上昭彦, 化学工学, 31, 1241~1243 (1967)) 水-ベンゼン系において液滴累積層内の濃度分布を実測した。この結果, 実験条件の範囲内で, 全抽出量に対する液滴累積時の抽出量の割合は, 溶質の錯酸がベンゼン滴から水中に移動する系Aで45~55%, プロピオン酸がベンゼン滴から水中に移動する系Bで40~58%, 錯酸がベンゼン連続相から水滴中へ移動する系Cで20~30%であり, 累積時における抽出は生成時における抽出とほぼ同程度のきわめて大きな終端効果であることを示した。

複合反応の生成物分布について(首藤昌義・高橋哲雄・小中隆盛, 化学工学, [31, 1243~1244 (1967)) $A+B \xrightarrow{k_1} R, R+B \xrightarrow{k_2} S$ の2次不可逆複合反応の生成物分布について, Bを基準とした新しい表現を検討した。従来はすべてAを基準として表現しているが, Bを基準とした表現の方が妥当である場合がしばしばある。アナログ計算機を用いて基礎式を解き, Rの収率, 速度定数比を求めるのに, 精度良く便利な線図を得た。