昭和 42 ・ 43 年 度

協会賞受賞記念講演要旨

論文賞

均一相連続ラジカル重合反応装置の反応工学的研究*

江 口 弥**

1. はじめに

受賞の対象となった研究の概要を、それを計画した経過から、順を追って述べてみたい。

1953年に矢木、宮内両教授¹⁾および Danckwerts 教授²⁾により相前後として発表された混合拡散の体系化に関する研究は、その後この方面の素晴らしい発展の端緒となった。近年では、電子計算機の普及とともに複雑な速度過程の解析も行なわれているが、流体混合に関する初期の研究はほとんど単純な速度過程の重畳するものに限られていた。

筆者も多年にわたり、各種の流通装置内における流体混合に関連する研究に従事してきた。それらの研究を通じて、流通装置内で進行する速度過程が複雑であるほど流体混合の作用も複雑化されることに興味をもった。

重合反応は、開始、生長および停止の3基本反応を主幹とする無限化学種の関与する複合反応であり、さらに、生成物の分布は得られる生成重合体の性質を決定する重要因子である。その上、総括重合速度は反応の進行

とともに極小値と極大値を経過するなどの特異性をもっている。これらの点は、流通系における流体混合の研究という立場からすると絶好の研究対象と思われた。工業的に重要な重合反応は多種多様に及ぶが、筆者は上述の立場から重合反応のうちでは最も単純な均一相ラジカル重合系の研究に着手した。

2. 均一相流通重合反応器における流体混合の効果

ラジカル重合系のうちから、最も解析的取扱いの容易な単量体0次-単量体停止、および単量体0次開始-再結合停止の2種の機構をとりあげ、しかも活性体濃度に対して動力学的定常状態法が適用される反応系について、これを流通操作する際の装置内流体混合の影響を理論的に考察した³⁾。結果を要約すれば、重合反応の連続化にあたり、目的が重合収率であるか、製品の平均重合度であるか、あるいは重合度分布であるかによって、選定すべき反応器内の混合状態を異にすることである。

その後、共同研究者の1人である原田は種々の開始と停止機構の組合わせの反応系についての一般的取扱い法を完成し、定常流通操作に注目した重合反応器の形式選

* 昭和43年4月22日受理

昭和42年度本会論文賞受賞講演

** Wataru Eguchi 京都大学工学研究所

定基準を明らかにした。

3. スチロールの溶液重合速度⁵⁾

上述の成果の上に立って、実際のラジカル重合系の連続溶液重合の実験的ならびに理論的研究を目指した。選んだ反応系は、トルオール溶媒下で AIBN を開始剤とするスチロールの重合である。これはラジカル重合のうちで最も基本的と考えられる代表的反応系である。

この反応については、反応の本質、重合反応機構の究明を主眼とした多くの研究がある。しかし、反応器の設計、解析の立場からすると、反応機構の究明はもちろん重要であるが、それと同程度、あるいはそれ以上に、反応の初期から末期までの広範囲にわたり、総括反応速度が解析的あるいは数值的に積分可能な形の数式で表現されることが望ましい。さらに、反応速度式として、単に単量体消失速度を表示するだけではなく、生成する重合体の平均重合度および重合度分布を表わすものが要求される。ところが、このような立場で重合速度を解析した例は意外に少なく、流通実験に先立ち重合速度の解析から実験に着手することになった。

スチロールの溶液重合の基本反応は

- 1) 開始剤分解による開始ラジカルの生成
- 2) 開始ラジカルと単量体の反応による連鎖ラジカルの生成
- 3) 連鎖の生長
- 4) 再結合反応による連鎖停止 (安定重合体の生成)

と考えられる。ラジカル濃度に動力学的定常状態の仮定が適用できるならば、総括重合速度は次式で与えられる。

$$-\frac{1}{V} \frac{dN_M}{dt} = k_p C_M \sum_{j=1}^{\infty} C_{R_j}^* = (2k_d)^{1/2} \left(\frac{k_p^2 \phi}{k_t} \right)^{1/2} C_k^{1/2} C_M \quad (1)$$

もし、一定温度において速度定数は一定であると考えれば、上式を積分して次式が得られる。

$$1 - f_M = \frac{C_M}{C_{M0}} = \exp \left[-BC_{K0}^{1/2} \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{k_d t}{2} \right) \right\} \right] \quad (2)$$

ここに、

$$B = \frac{4}{(2k_d)^{1/2}} \left(\frac{k_p^2 \phi}{k_t} \right)^{1/2}$$

図1は実測値を式(2)に基づいて整理したものである。反応初期の重合体量の少ない範囲では直線関係が成立

図1 未反応単量体の経時変化

し、その直線の勾配が開始剤初濃度の平方根に比例していることから、この範囲では式(2)に従うことがわかる。しかし反応が進行し、混合物中の重合体含有量が大きくなると、重合率は式(2)で与えられるよりも大となる。このように、重合速度に加速現象が現われても、反応の本質が変わらない限り反応進行のポテンシャルである濃度推進力は式(1)で示されるように $C_K^{1/2} C_M$ であろう。したがって、加速効果は式(1)における総括反応速度係数中の $(k_p^2 \phi / k_t)^{1/2}$ が反応進行により次第に変化すると説明できるのではないかと考えた。そこで、

著者紹介 昭和4年新潟市に生れる。同27年京都大学工学部化学機械学科卒業。引続き大学院入学、流通系における流体混合および液体抽出の研究に従事。京都大学工学部講師、同助教授を経て、昭和40年12月京都大学工学研究所教授。この間、昭和36年工学博士、同38年液体抽出装置の研究により近畿化学工業会化学技術賞を受ける。

図2 反応進行に伴う総括重合速度係数の変化

図3 重合収率の経時変化

微分法による解析を行ない、反応進行に伴う総括反応速度係数の変化を求めた。

反応系の粘度、拡散係数などの物性値は、系の温度、圧力および組成の関数である。加速現象の原因には種々の説があるが、混合物の物性値の変化が原因となってい

図4 反応進行に伴う開始剤効率の変化

るならば、一定の温度、圧力の条件下で前述のようにして求められた総括反応速度係数は組成の関数として表現できると思われる。そこで、各瞬間の総括反応速度係数の初期値に対する比を反応混合物中の重合体含有率に対して点綴したところ図2を得た。反応温度および初濃度に無関係にほぼ1曲線で表現される。他の研究者らのデータを同様な方法で再整理すると、平均分子量が 10^5 以下の筆者らの実験条件に近いものはほとんど図2の曲線に一致する。図3は回分実験の実測値を上述の解析で得た速度定数を用いて計算した値と比較したもので、よい一致を示す。生成物の平均重合度についても、ほぼ同様な考えで、まず積分法でデータを処理し、ついで微分法を適用して加速効果による重合度の増大を開始剤効率の変化として求めた結果が図4である。開始剤効率も重合体含有率のみで規定できる。図5は実測値と計算値の比較である。

筆者らは上述の手法が data fitting の便法に過ぎないという批判のあることは承知しつつも、流通実験値の解析を最終目的として、この手法を用いたのである。総括反応速度係数が反応系の重合体含有率のみで規定できるという結果は、反応器の設計や解析にあたり、速度式の数値積分を容易とし、誠に好都合である。しかし、今後はもっと現象論的な検討が加えられねばならない。

4. スチロールの連続溶液重合⁶⁾

つぎに、いよいよ主題であった流通重合反応器内の流体混合効果についての実験に着手した。

実験に用いた反応器は図6に示した完全混合槽と考えられる槽型と、完全混合流とピストン流の中間状態を示す多段攪拌翼型の2種である。図7および図8にそれぞれ重合率および生成物の粘度基準平均重合度を示した。

図5 粘度平均重合度の経時変化

(a) 槽型反応器 (b) 多段攪拌翼型反応器

図6 流通実験に使用した反応器の概要

図中●印は槽型反応器を回分操作したとき、▲印は同じ反応器を流通操作したとき、そして□印は多段攪拌翼型反応器を流通操作したときの実測値である。図中の破線は初期重合速度を解析して求めた速度定数を用いて、反応進行に伴う自己促進効果を無視した計算値、実線は自己促進効果を図2および図4で評価して計算した値である。なお、図中のパラメーター $M=Lu/2E$ は代表長と

図7 重合率対平均滞留時間におよぼす反応器混合特性の影響

図8 粘度平均重合度対平均滞留時間におよぼす反応器混合特性の影響

して反応器長さをとった混合ペクレ数の1/2である。

図の結果は、先に求めた重合速度定数、特に図2および図4の表示法が反応器の設計や解析にあたり十分であること、装置内流体混合特性と重合反応器特性についての理論的考察の正しいことを示している。

さらに、破線と実線との比較から、自己促進の影響は回分操作またはピストン流よりも流体混合の激しい反応器で顕著であり、特に重合率に対するより生成重合体性状に対して著しい影響をもつことが明らかにされた。

図9 重合率対平均滞留時間におよぼす供給原料中の単量体濃度の影響

5. 流通反応器の安定性

重合体が単量体に可溶な反応系でも、流通操作では反応の進んだ高粘度反応液中へ低粘度の原料が供給されるので、原料液が器内反応液に混合均一化される過程が反応の進行に影響することがあると思われる。このような見地から、その後溶媒使用量を次第に減少して実験を続けた。その結果は後に発表した⁷⁾が、この実験実施中にある範囲の操作条件では反応器がきわめて不安定であることを経験した。失敗の連続で研究も頓挫しかけたが、そのような操作条件について検討したところ、図9の曲線3に示すように、転化率対平均滞留時間曲線が τ の極大および極小値をもつS字形をしているのを見出した。

従来、van Heerden⁸⁾らにより発熱量と除熱量の関係から論ぜられている反応器の不安定操作域でも同様なS字形曲線を与えることから、筆者はこの転化率対平均滞留時間曲線の形によって槽型反応器の安定性は一般的に論ぜられるのではないかと思いついた。

流通反応器の安定性として発表した報文⁹⁾がまとめられたヒントも重合実験の失敗の経験から得たのである。

おわりに

筆者が行なった一連の研究は、重合反応のうちでは最

も単純な系を扱ったもので、すでに工業化されている操作の僅かな一部に理論的な裏付けがなされたにすぎない。明日の化学工業への寄与という点では、受賞は身に余るものである。しかし、筆者らの研究が、わが国の多くの化学工学者に重合反応工学への関心をよび、さらに高分子化学者と化学工学者とが共通の目的に対して相互協力しようとする機運を生む端緒になったとすれば、望外の喜びである。

本研究に際して種々の指導および助言をいただいた方々、研究に協力いただいた方々に深く謝意を表して結びとする。

使用記号

C : 濃度	[g-mol/l]
f : 転化率	[-]
k : 反応速度定数	[g-mol/l·min·C ⁿ]
$M=Lu/2E$: 流体混合パラメーター	[-]
N : モル数	[g-mol]
$\bar{P}_\mu$: 粘度平均重合度	[-]
T : 反応温度	[°C]
t : 時間	[min]
V : 反応混合物容積	[l]
ψ : 開始剤効率	[-]
τ : 平均滞留時間	[min]

添字

- 0 : 初期条件または原料混合時状態
- d : 開始ラジカル生成反応
- K : 開始剤
- M : 単量体
- p : 生長反応
- R* : 連鎖ラジカル
- t : 再結合停止反応

引用文献

- 1) 矢木, 宮内 : 化学工学, 17, 382 (1953)
- 2) Danckwerts, P. V. : Chem. Eng. Sci., 2, 1 (1953)
- 3) 江口, 原田, 永田 : 化学工学, 20, 583 (1962)
- 4) 原田, 江口 : 化学工学協会第5回反応工学シンポジウム要旨集, p. 151 (1965)
- 5) 江口, 原田, 山田 : 化学工学, 20, 301 (1965)
- 6) 原田, 山田, 江口 : 化学工学, 20, 500 (1965)
- 7) 原田, 田中, 江口 : 化学工学協会29年会要旨集, p. 297 (1964)
- 8) van Heerden, C. : Ind. Eng. Chem., 42, 1242 (1953)
- 9) 江口, 原田 : 化学工学, 20, 605 (1965)

ふるい分けに関する研究*

三輪 茂雄**

1. ま え が き

このテーマにとりつききっかけは、大学を卒業してから直ちに昭和電工株式会社に就職し、塩尻工場で、カーバイド電気炉の原料の品質管理を命ぜられたことにあった。昭和27年のことである。当時、炉の操作を安定させるためには、原料の生石灰とコークスの粒度変動を少なくする必要があり、貯蔵、粉碎、輸送、投原の全工程にわたっての変動因の調査と改善に従事していた。ところが約一年後、同工場では、研削材の製造工程の粒度について、総合的な検討と改造という課題が発生し、粒度のキャリアーをその分野で生かすことになったのであるが、当時、それが生涯の課題になろうとは思っても見なかった。ただ篩分けの問題は容易に解決されそうにはなかった。10年の研究を要するでしょうと、進言したところ、当時の工場長、別府滋樹氏(現昭栄興業社長)は、面壁9年では間に合わないから石の上にも3年でゆけと指示されたものであった。

今にして思えば、わが国の各種産業分野において、篩分け操作が重要性を帯びるに至ったのは丁度この頃であって、篩分機械メーカーの納入台数の統計が著しい上昇カーブを示す時期に一致している。このような情勢であったから、研究は、もっとも基礎的なところから始めなければならなかった。

2. 粒子通過確率と理論フルイ分け過程のモデル

Gaudin は粒子通過確率の考えについてのべている¹⁾が網の総面積にたいする網目開きの面積の比は、網の空間率として別に扱うこととし、網目開きの部分のみについて表すと、粒子通過確率 P は次式によって示される。

 a : 網目開き x : 粒子径 (球として)

$$P = \frac{(a-x)^2}{a^2} = \left(1 - \frac{x}{a}\right)^2 \quad (1)$$

この確率は、一辺 a なる正方形の網目に、直径 x なる球形粒子が網面に直角方向から衝突するとして、粒子の

重心が図1で点線で囲んだ一辺 $(a-x)$ なる正方形の範囲内へ入れば、粒子はまったく何物にも妨げられることなく網目を通過するし、もしその範囲外なら、網線に衝突して通過を妨げられると考えたものである。これには球粒子、正方形網目という非現実的な仮定が入っている。しかしながらフルイ分けは、一般にきわめて多数の網目と粒子とが関与する統計的な現象であり、しかもわれわれが知りたいのは、個々の粒子の通過々程ではなくて、それらの全体としての平均的な行動である。そこで上式の粒子径 x および網目開き a は、それらの平均的な値を代表するものと考えれば、実際のフルイ分け過程のモデルとして十分と思われる。

(1)式は、等しい粒子径 x なる多数の粒子が1回ずつ網面を打ったときに、網目を通過する確率と考えると、 i 回網面を打ったときは、個数網残留率 r_i を次式によって表わしうる。

$$r_i = (1-P)^i = \left\{1 - \left(\frac{a-x}{a}\right)^2\right\}^i \quad (2)$$

ここで i を試行数とよぶ。

時間 t なる実際のフルイ分けが、試行数 i なる理想フルイ分け過程に対応するならば、単位時間当りの試行数を ξ_i として

$$i = \xi_i \cdot t \quad (3)$$

また連続式フルイ分けでは、単位長さ当りの試行数を ξ_l として

$$i = \xi_l \cdot l \quad (4)$$

とおき、実際のフルイ分け過程を理論フルイ分け過程の

図1 粒子通過確率モデル

* 昭和43年5月4日受理

昭和42年度本会論文賞受賞講演

** Shigeo Miwa 同志社大学工学部

図2 理論部分分離効率曲線

モデルに対応させて考えることができる。

3. 理論部分分離効率曲線

上記の(2)式は、試行数 i 、すなわちあるフルイ分け段階において、粒子径 x なる粒子の網上残留率 r_i がいくらかであることを示している。したがって、粒子径 x を横軸にとり、それに対応する r_i を縦軸にプロットすれば、部分分離効率曲線を与える。図2がそれで、参考のため

著者紹介 出身は岐阜県です。名古屋大学の応用化学科で物理化学に興味をもっていたのですが、卒業後、昭和電工株式会社に入社してから今日のような粉体関係に入りました。昭和41年春に同志社大学へ来て今日に至っております。大学へ来たのは業種に制約されずにひろく粉体の問題と取組みたかったためです。化学工学の機械的操作の分野を粉体工学の立場から基礎づけたいというのが念願です。

め、標準フルイの網目開き間隔を $\sqrt[4]{2}$ シリーズで示してある。この図は、フルイ分けの進行にともなう分離の鋭さの変化を、典型的に示すもので、たとえば $i=50$ では、相対粒子径(目開きに対する)が0.7以下の細かい粒子はほとんど網上から姿を消しており、したがって、 $\sqrt[4]{2}$ シリーズの標準フルイで2段下のフルイを通過するような粒子はほとんどフルイ分けを完了していることを示している。さらに $i=200$ になれば、 $\sqrt[4]{2}$ シリーズで1段下のフルイを通過するような細かい粒子は、ほとんどフルイ分けを完了していることになる。

(2)式は解析的計算に不便であるから、以下の取扱いを簡略化するため、つぎのような近似式を用いる。

$$\ln r_i \approx -i \left(\frac{a-x}{a} \right)^2 \quad (5)$$

図2に点線で示したのは近似式の値である。 $i>20$ になれば、実用上、近似式で差支えないことがわかる。(5)式は、正規頻度分布関数で表わすことができる。つまりフルイ分けにおける部分分離効率曲線は、正規頻度分布関数によって表わされ、この点、風力分級機など流体中の粒子運動による分級装置の部分分離効率曲線が正規分布の積算形によって表わされるのと対照的で、網目よりも大きい粒子は、絶対に網下にならないというフルイ分けの基本的特徴を示している。

4. フルイ分け過程における分離粒度の変化

部分分離効率 $r_i=0.5$ に対応する粒子径は分離粒子径とよばれ、分離点の目安として使うことができる。いまこれを $x_{0.5}$ で示すと、(5)式より

$$\ln 0.5 = -i \left(1 - \frac{x_{0.5}}{a} \right)^2$$

変形して

$$x_{0.5} = a - \frac{0.832a}{\sqrt{i}} \quad (6)$$

(4)式を用いて

$$x_{0.5} = a - \left(\frac{0.832a}{\sqrt{\xi_i}} \right) \cdot \frac{1}{\sqrt{l}} \quad (7)$$

をうる。すなわち単位フルイ分け長さ当りの試行数 ξ_i が定数なら $1/\sqrt{l}$ にたいして $x_{0.5}$ をプロットすると直線関係を得ることができ、 $l \rightarrow \infty$ に対応する $x_{0.5}$ の外挿値として a の値を、また直線の勾配より ξ_i の値を得ることができることになる。

このことは非常に興味深いことであって、理想的なフルイ分け過程のモデルにおいて仮想的な数として導入した試行数を、実際のフルイ分け過程に対応させて得ることができることを示している。

図3は、これを実験的に調べるために使った装置の略図である。フルイに試料を定量供給してフルイ分けを行

図3 実験装置（フルイ分け過程における分離粒度的変化）

ない、網上産物および各フルイ分け長さ別の網下産物を採取し、フルイ分け終了後、それぞれの重量と粒度を測定した。図4は、 $1/\sqrt{L}$ にたいし $x_{0.5}$ をプロットしたもので、この例は、供給量を3通りに変化させたもので、供給量による ξ_i の変化および、 a の値が示してある。また図5は、これに対応する部分分離効率曲線である。これにより(7)式の成立が実験的に証明されている。とくに ξ_i はフルイ分け成績の明確な目安として利用できるので、使用した網目や粒度測定法によって左右されない利点がある²⁾。

5. 粒度測定法への応用

試料の重量頻度分布関数を $\varphi(x)$ で表わせば、粒度測定のさいの、任意の試行数 i における網上残留率 $R_{(i)}$ は次式で示される。

$$R_{(i)} = \int_0^a \varphi(x) \cdot \exp \left\{ -i \left(\frac{x-a}{a} \right)^2 \right\} \cdot dx + R_{(\infty)} \quad (8)$$

ここに $R_{(\infty)}$ は、試行数が無量大のときの網上残留率、すなわち、網目より大きい粒子の割合である。

実際の粉体の粒度分布は、算術目盛のグラフ用紙上で粒子径にたいし積算網上残留%をプロットすると、特別の加工を施してない自然の粉砕物などでは直線に近いが、少くともなめらかな曲線によって表わされるのが普通である。その曲線のうちの狭い粒子径範囲をとれば、直線で近似してもよい。以下ではこのような分離点近傍の分布のみを考える。

フルイ分けの終点に近いフルイ分け時間経過後、網上に残っている粒子群をとると、網目開きより小さい粒子は大部分網下となっている。いま $a > a_0 > 0$ なる値 a_0 を考え、 a_0 より小さい粒子は網上に存在しないものとする。 a_0 が a に十分近ければ、粒子径 $a \sim a_0$ なる狭い粒子径範囲では、試料の積算重量分布曲線は直線で近似でき $\varphi(x) = b$ (一定) とおく。したがって(8)式の右辺第1項をつぎのように書くことができる。

$$b \int_0^a \exp \left\{ -i \left(\frac{x-a}{a} \right)^2 \right\} dx \\ = a \cdot b \sqrt{\frac{\pi}{i}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{\frac{a_0-a}{a/\sqrt{2i}}}^0 \exp \left\{ -\frac{z^2}{2} \right\} dz$$

図4 $1/\sqrt{L}$ と $x_{0.5}$ の関係

図5 部分分離効率曲線

ここに、

$$z = \frac{x-a}{(a/\sqrt{2i})}$$

いま、

$$\Phi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^x \exp \left\{ -\frac{z^2}{2} \right\} dz$$

とおくと、 $\Phi(x)$ は正規確率積分で、これを用いて上式を書直すと、

$$a \cdot b \sqrt{\frac{\pi}{i}} \left[\Phi(0) - \Phi \left(\frac{a_0-a}{a/\sqrt{2i}} \right) \right]$$

したがって、(8)式はつぎのように書ける。

$$R_{(i)} = R_{(\infty)} + a \cdot b \sqrt{\frac{\pi}{i}} \left[\Phi(0) - \Phi \left(\frac{a_0-a}{a/\sqrt{2i}} \right) \right]$$

正規確率積分の性質から $\Phi(0) = 1/2$ であり、また $\Phi \left(\frac{a_0-a}{a/\sqrt{2i}} \right)$ は $a_0 < a$ であるから負側の積分値となり、 i が十分大ければ非常に小さい値となる。したがって次式を得る。

$$R_{(i)} \approx R_{(\infty)} + \frac{a \cdot b}{2} \sqrt{\frac{\pi}{i}} \quad (9)$$

この式は試行数 i における網上残留率 $R_{(i)}$ が、網の

表1 実効目開きを求めるデータ (真比重 3.97 の溶融アルミナ)

フルイ・セット No.	Set 1			Set 2			Set 3		
公 称 目 開 [μ]	420	350	297	420	350	297	420	350	297
算 定 粒 子 個 数	1000	1000	1000	2000	2000	2000	1000	1000	1000
算 定 粒 子 重 量 [g]	0.1711	0.1132	0.0756	0.3741	0.2335	0.1548	0.1785	0.1022	0.1521
1 個の粒子の平均重量 10^{-3} [g]	0.1711	0.1132	0.0756	0.1871	0.1168	0.0774	0.1785	0.1022	0.0761
1 個の粒子の平均体積 10^{-3} [cm ³]	0.0431	0.0285	0.0190	0.0471	0.0294	0.0195	0.0450	0.0258	0.0192
分 離 点 (立方体) a' [μ]	351	305.5	267	361	309	269	356	296	268
" (球) D [μ]	435	379	331	448	383	334	442	367	332
積 算 フ ル イ 上 [%]	14.9	63.2	95.2	8.5	61.0	94.7	12.1	74.7	96.0

図6 分離点の定義の仕方

図7 粒度分布線

目開き a より大きい粒子から成る $R(\infty)$ と、 a より小さいので網目を通過しうが、なお網に残っている粒子を示す右辺第2項とから成ることを示している。 i が無限大になれば分離点は目開き a にひとしくなるが、有限の i では第2項の分だけ、 a よりも小さい粒子径のほうへ分離点がずれることになる。

図6は分離点の定義の仕方を示したもので、分離点近くの粒度分布(網上)を重量頻度で表わしている。 b = 一定の高さの水平線は試料の分布、 $a_0 \sim c$ の曲線は網上の分布である。いま $a_0 < a$ なる面積(ハッチング)に等しい面積を有する矩形 $a'c'ca$ を考え、 a' をもって分離点と定義する。

$$\frac{ab}{2} \sqrt{\frac{\pi}{i}} = b(a - a')$$

なる関係がある。

a' の値は、理論的に、 i から $3i$ だけさらにフルイ分けを継続したときに、フルイ網を通過する粒子の平均立方体相当径にひとしいことが示される³⁾。すなわち、実際の粒度測定における分離点、あるいは実効目開きを求めることができる。以上では簡単のため立方体考えたが、実際の測定には、不規則形状粒子を扱うことが多いことから、Stokes 径との対応も考えてつぎの球相当径 D

を用いるのが便利である。

$$D = \sqrt[3]{6/\pi} \cdot a' = 1.24a' \quad (10)$$

6. 実効目開き法

従来、フルイの網目は光学的測定法によって投影径を求めその平均値を網目開きの値とし、これに対して、各フルイ网上的積算%を示すことによって粒度分布を表示する方法が行われてきた。しかしながら実際のフルイ分けでは、投影径のほかにフルイ分けの仕方、フルイ分け時間、試料の量その他、種々の影響因子がある。そこでそれらすべての影響を考慮して目開きを評価する必要がある。このような評価にもとづく目開きを実効目開きという。

実効目開きの求め方については、Hatch の方法、Bond と Maxson の方法、Weber, Moran の方法、Carpenter, Deitz の方法などがあるが、いづれもその精度は十分でない。そこで前記 (10) 式の D の値を用いることについて検討したところ、従来のどの方法よりも遥かに精度がよいことがわかった。図7はその一例で、表1はその測定値である。分布範囲が狭い粒体であるから対数確率線図に、 D とそれに対応する網上残留%をプロットした。フルイ分け時間はいづれも5分であり、同一の Ro-Tap ジェーカーを用いたが、標準フルイは、製造ロットのちがう3組のフルイ各3個を使用した。したがってフルイの実効目開きはそれぞれちがうが、粒度分布線は1本の曲線(直線に近い)にのっている。このことは非常に多くの粒度について行なったが、いづれも非常に良好な結果をうることができた。

このことは、もし1つの組のフルイを用いて、ある一つの基準とすべき試料の粒度分布線を求めておけば、この分布線そのものは、フルイ網やフルイ分け条件が変化しても変わらないことを示し、換言すれば、一度粒度分布線を正確に求めておけば、この試料を他の条件でフルイ分け、各フルイ網上%を求め、これに対応する D を分布線上で読みとれば、その条件での実効目開きを得られる

図8 実効目開き線の傾向の実験例

ことを意味する。つまり校正試料として用いる。

上述のようにして、特定の試料の特定の粒度についての各フルイ網の分離点を求めることができるが、同じ試料でも、粒度分布が変わると、網上の粒子の絶対量が変わるから、実効目開きも変化する。一般に、網上量が少なくなると、実効目開きはやや小さくなる傾向にある。このことは図8によって示される。したがって実効目開きは対数確率線図上で左上りの傾斜線になり、互に平行である。これについても非常に多くの試料について、 2000μ から 44μ のすべてのフルイについて調べて確認した。

つぎに、目開きが正しく公称目開き通りに作られた理想のフルイについては、この実効目開き線がどのように現われるかをきめ、基準とする必要がある。実験によると、球状粒子では、分離点が投影径とよく一致するので、球状粒子にたいする分離点 $D_{50(s)}$ が公称目開きに等しいとおき、一般の不規則粒子にたいする分離点 $D_{50(srr)}$ との比

$$v = D_{50(srr)} / D_{50(s)}$$

を種々の物質および粒度について求め、その平均値として $v = 1.067$ を得ることができた。そこで粉碎によってえられるような不規則形状粒子にたいする実効目開き線は、フルイの目開きが公称目開き通りに作られておれば、 $R = 50\%$ において

$$D_{50(srr)} = (\text{公称目開き}) \times 1.067$$

を有するものとする。図9は、以上のことを実用的な実効目開き法に用いる線図としてまとめたものである。この例は 297μ から 590μ までのフルイを含み、これに対応する校正試料の粒度分布線を示している。すべてのフルイ目開きについて同様に書くことができる。

この方法は厳密な粒度比較を必要とする場合に有効である。たとえば生産物の粒度管理においては、長期間にわたり一定の粒度に保たねばならないが、その検査に用いる標準フルイは老朽化するので取替えなければならない。Ro-Tap シューカーなどの調子も変わるおそれがある。

図9 実効目開き法線図の一例

る。そのような場合、実効目開き法によれば、当初の標準試料を基準にした管理をつづけることができる。売手と買手における粒度比較にも同様に有効である⁵⁾。

さらに、金網と絹網のように、網の性質や目の形がちがう場合の比較にも応用でき、絹網を使用した標準フルイの開発を行なった。これは粉碎研究⁶⁾にも利用したが、ここでは詳細は省略する。

あ と が き

フルイ分け操作は、従来は余り重要な地位を占めてはいなかった。どこの工程でも使われることは多くても、付随的なものでしかなかった。ところが、最近では、粉体の特性の高度な厳密な利用が発達し、従来使用されなかった分野にまで、フルイによる整粒がひろく行なわれるようになってきつつある。さらに処理量が格段に増大した結果、本格的な化学装置として大規模化する傾向もみられる。このような要求の中にあって、フルイ研究に課せられた任務はきわめて大きいものと思われる。今回の受賞は、遅々たる歩みに鞭を加えられたものと考え、奮起してさらに研究を進めるつもりである。

なお本研究の大部分は、筆者が昭和電工株式会社が職中に行なったものである。研究遂行に当って、種々お世話いただいた同社、常務取締役、加納安久氏をはじめ、多くの方々に謝意を表する次第である。

参 考 文 献

- 1) Gaudin, A. M.: "Principles of Mineral Dressing" (1939)
- 2) 三輪茂雄: 化学工学, 24, No. 3, 150 (1960)
- 3) 三輪茂雄: 化学工学, 28, No. 2, 124 (1964)
- 4) 三輪茂雄: 化学工学, 28, No. 2, 113 (1965)
- 5) 三輪茂雄: "粉体のフルイ分け" (日刊工業新聞社刊) (1965)

気泡塔における気泡の挙動と物質移動に関する研究*

只 木 楨 力**

1. はじめに

私が東北大学の応用化学科を卒業し、応用化学専攻の大学院修士課程に入学したのは昭和29年のことであったが、そのとき気液系の物質移動を life work になされていた恩師八田四郎次先生より戴いたテーマが気泡塔で、それ以来他の研究も多少行なったが、約7年の間八田、前田両先生の御指導のもとに主としてこの問題に取り組むことになった。

テーマを戴くとすぐ硝子管を探してきて適当にあけた孔から気泡をだし、炭酸ガスの吸収の実験を行なったのであるが、その結果物質移動装置としてはかなり特徴のある、良い装置であるということはわかったが、同時に解析してゆく上に種々問題のあることもわかったのである。

その第1は液の逆混合の問題であった。テーマを戴くと同時に行なった文献調査では、気泡塔の物質移動に関する実験を化学工学的に行なったものとしては、Pennsylvania 大学における Prof. Shulman および Prof. Molstad⁹⁾ の水素および炭酸ガスの向流吸収実験以外見当らなかったのであるが、これは液、ガスとともに押し出し流れをすると仮定して解析していた。つまり充填塔の計算と同じように流入、流出するガスおよび液の組成より、N. T. U. を計算し、HTU で整理するという方法であった。もっとも報文の中に流入液の濃度と塔頂の液濃度とは一致しないことが述べられており、液が逆混合をうけていることは示唆されていたのであった。

拡散モデルとかセルモデルなど、流体混合の問題は今では化学工学の方では常識になっており、今もし気泡塔の研究をやりはじめるとしたら、恐らくははじめからこのことを考慮して、実験計画を樹てたであろうが、当時は拡散モデルに関する理論的研究が本邦では、矢木、宮内両先生¹⁰⁾、外国では、Prof. Gilliland¹¹⁾ や Prof. Danckwerts¹²⁾ によって漸く発表されたという時代であり、実

験的研究もほとんどなく、本邦では、私達の向流気泡塔に関する実験とほとんど同じ時期に、大阪大学の大竹、樺田両先生¹³⁾により、充填塔の液の滞在時間分布が、また山梨大学に当時おられた加藤康夫先生¹⁴⁾により、同様並流気泡塔に関する実験結果が発表されたという状態に過ぎなかった。

しかし、染料を流してみると忽ち分散してしまい、完全混合でもなければ押し出し流れでもない中規模混合の装置であることから随分解析するためには、是非ともこの問題を解決せねばならないと考えた。

つぎに問題となったのは、気泡の形と大きさであった。気泡というものは現象としても至極ありふれたものであるから、昔から数多くの研究^{6,7)}がなされていたが、いざ計算してみるとどうもよく合わなく、実際に発生している気泡より一般に小さくなってう。当時その原因については皆目見当がつかず、ただ何か抑えられていない factor がありそうだと漠然と感じたのであった。また既往のデータはほとんど水中で取られたものだったので、他の液体への推算が困難であった。しかし気泡塔は恐らく反応器として使う時、最もその特質が生かせることになると考え、そのため気泡の大きさも測定することにしたのであった。

それから気泡の形の問題も非常に気になる現象で、ごく大雑把に見積もってみても、球として計算したものよりは20~30%程度接触面積が大きそうだということがあった。

こういったことから、八田、前田両先生の御指示もあり、一時 mass transfer の実験をやめ、気泡塔に関連するこれらの問題を一つ一つ解決していくことにしたのであった。

以上整理すると、物質移動速度は物質移動係数 k_L 、接触面積および濃度推進力 ΔC の3者の積で表わされるから、まず物質移動係数を知る必要がある。つぎに滞在液単位体積当りの接触面積 a は液の体積割合を ϵ 、気泡径を d 、表面積基準の気泡の形状係数を ϕ_s とすると、次式

$$a = 6\phi_s(1-\epsilon)/\epsilon d$$

* 昭和43年5月4日受理

昭和42年度本論文賞受賞講演

** Teiriki Tadaki 東北大学工学部化学工学科

で表わされるので、 ε , ϕ , ならびに d を知る必要がある。また気泡はお互いに干渉しないで上昇すると仮定すると、ガスの体積割合 $(1-\varepsilon)$ は、ガスの空塔速度を u_g , 上昇速度を U_B で表わせば次式となるので、

$$(1-\varepsilon)=u_g/U_B$$

上昇速度 U_B もまた必要である。

さらに濃度推進力には流体混合が関与するので、流体混合特性もまた求めておく必要があり、これらに関する実験をそれぞれ行なうことにしたのである。

2. 単一気泡の上昇速度と形状⁸⁾

まず初めに上昇速度と形状についてであるが、前述のように既往の研究⁹⁾は大半が水中で行なわれており、さらに液の種類を20位を変えて行なった実験結果¹⁾もあるが、1" 管という細い硝子管であったため、いわゆる wall effect が大きくて明確でない。そこで 10cm×10cm の角型硝子槽を作り、14 種類の液体を用いて求めた上昇速度の結果が図1である。すなわち普通使われる液中では、小気泡の上昇速度は粘度 μ ばかりではなく表面張力 σ によって大きく変動するが、気泡径が大略 1.5cm 以上になると液の種類に関係がなくなることなどを見出し、つぎの実験式を得た。

$$C_D=2.6, \quad 16.5 < Re_B \cdot M^{0.23}$$

$$C_D=1.25(Re_B \cdot M^{0.23})^{0.26}, \quad 6 < Re_B \cdot M^{0.23} < 16.5$$

$$C_D=0.076(Re_B \cdot M^{0.23})^{1.82}, \quad A < Re_B \cdot M^{0.23} < 6$$

ここに $A=8M^{0.068}$ である。

つぎに気泡の形状についてであるが、当時は定量的なことはほとんど知られてなかった。図2は同じ気泡をストロボで4回撮影したフィルムのスケッチで、この長径 a を測定して平均値を求め、つぎの実験式を得た。

$$d/a_B=0.62, \quad 16.5 < Re_B \cdot M^{0.23}$$

$$d/a_B=1.36(Re_B \cdot M^{0.23})^{-0.28}, \quad 6 < Re_B \cdot M^{0.23} < 16.5$$

$$d/a_B=1.14(Re_B \cdot M^{0.23})^{-0.176}, \quad 2 < Re_B \cdot M^{0.23} < 6$$

$$d/a_B=1, \quad Re_B \cdot M^{0.23} < 2$$

これに基づいて気泡の表面積を求め、 ϕ , と気泡径 t を点綴した1例が図3で、2~3mm 程度の小さい気泡では大体球形とみなせるが、大きくなるにつれどんどん球形より外れだし、1cm 付近の気泡では酢酸エチルの場合、50%も大きいという結果になり、接触面積の計算の際一考を要することがわかる。

3. 気 泡 径^{9,10)}

つぎに気泡径であるが、図4は1個の孔より発生した気泡を撮影したフィルムをスケッチしたもので、ガス流量が小さいときは大体同じ大きさの気泡が発生している

図1 気泡の上昇速度におよぼす液の物性の影響

が、ガス流量が大になるにつれ種々の大きさの気泡が発生するようになる。そこでガス流量の小さい所では、約30個大きい所では約200個の気泡を測定し、その幾何平均径 $\bar{d}$ と標準偏差 S とを求めた。この実験は根気のいる単調な仕事の連続であり、その考察については省略するが、孔径 δ , 液の物性蓄気室容積 V_c およびガス流量などとの相関を求め、最終的につぎの実験式を得た。

$$N_G < 1, \quad N_W < 16 \text{ のとき } N_D^3 = 6 + 2.5 N_W$$

$$1 < N_G < 9, \quad N_W < 2.4(N_G - 1) \text{ のとき } N_D^3 = 6 N_G$$

$$1 < N_G < 9, \quad 2.4(N_G - 1) < N_W < 16 \text{ のとき}$$

$$N_D^3 = 6 + 2.5 N_W$$

著者紹介 昭和7年1月24日仙台に生る。昭和29年3月東北大学工学部応用化学科卒。31年3月東北大学大学院工学研究科応用化学専攻修士課程修了。31年4月、工学部助手、37年6月助教授、39年11月工学博士。

図2 撮影したフィルムの1例

図3 表面積基準の形状係数

$$9 < N_G, N_W < 16 \text{ のとき } N_D^3 = 55$$

$$N_W > 16 \text{ のとき } N_D^3 = 1,730 N_W^{-1.3}$$

4. 液の流体混合¹²⁾

図5は液の流体混合特性を調べるため、KClをトレーサーとして行なった矩形パルス波応答の実験結果の1例である。また図中の実線は、矢木宮内両先生による拡散モデルの理論解¹⁴⁾で、これよりほぼ気泡塔内の液の挙動は拡散モデルで表現できるのが知られる。種々の実験条件下で求めた混合拡散係数の1例を図6に示した。

(a) $v = 10 \text{ cm}^3/\text{min}$ (b) 50 (c) 250 (d) 500
図4 撮影した生成気泡の1例

図5 矩形パルス波応答の1例

5. 物質移動特性¹¹⁾

以上1.において述べた問題点に関する検討を済ませたのち、炭酸ガスの放散の実験ならびに解析を行なった。まず液は4.で述べたように拡散モデルで表現できるが、一方気泡の運動をみると大体真直ぐ上昇しており、ほぼ押し出し流れとみなしても差支えないように思われる。そこで液は拡散モデルに従い、装置外の混合拡散が装置

図6 混合拡散係数の測定値の1例

内のそれに比して小さいこと、およびガスは押し流れをすることなどを仮定すると、放散の場合塔内の液の濃度分布として次式をうる。

$$\frac{Y}{m_a \cdot C_1} = a_1 e^{\nu_1 x} + a_2 e^{\nu_2 x} + a_3$$

$$\frac{C}{C_1} = a_1 \left\{ 1 - \frac{\nu_1}{2SR} \right\} e^{\nu_1 x} + a_2 \left\{ 1 - \frac{\nu_2}{2SR} \right\} e^{\nu_2 x} + a_3$$

ここに a_1 , a_2 および a_3 は次式の解である。

$$\begin{pmatrix} \nu_1(2SR - \nu_1)e^{\nu_1}, & \nu_2(2SR - \nu_2)e^{\nu_2}, & 0 \\ e^{\nu_1}, & e^{\nu_2}, & 1 \\ 1, & 1, & 4S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 4S \end{pmatrix}$$

図7中の実線ならびに点線はそれぞれ K_{La} として図中の値を入れたときの式で濃度分布の実測値とはほぼ一致しているのがみられる。そこで今まで求めた data より比表面積 a を計算し、 K_L を分離図示したのが図8である。ガス流速の小さい所では、単一気泡の K_L と大体一致するという結果を得た。

む す び

以上気泡塔に関して行なった研究の概要を述べたが、

図7 塔内の液濃度分布

図8 物質移動係数 K_L

まだまだ不明のことも数多い。たとえば1個の気泡が上昇してゆくとき、気泡はジグザグ状ないしは螺旋状に上昇するが、そのときの液と気泡の相対的な運動(液の速度分布、気泡の時間的変形など)は定量的には不明であり、それに伴って物質移動もまた完全には解明されていない。今後ともさらに研究を推し進める必要がある。最後に御指導戴いた八田、前田両先生をはじめとして実験に御協力戴いた多数の方々、さらに種々御討論戴いた化学工学協会の会員諸氏の御厚情に厚く感謝する次第である。

使用記号

a : 液滞在量単位体積あたりの接触面積 [1/cm]
 a_g : 気泡の長径 [cm]
 C : 液濃度 [mol/cm³]
 C_1 : 気泡塔に流入する液濃度 [mol/cm³]
 C_D : 抵抗係数 [—]
 d : 相当直径 [cm]
 $\bar{d}$: 幾何平均径 [cm]
 D : 管径 [cm]
 E : 混合拡散係数 [cm²/sec]

$Fr (= u^2/2g\delta)$, フルード数 [—]
 g : 重力の加速度 [cm/sec²]
 K_L : 液側基準総物質移動係数 [cm/sec]
 K : 静止液中を上昇する単一気泡の物質移動係数 [cm/sec]
 $M (= g\mu^4/\rho\sigma^3)$, 無次元数 [—]
 m : 孔数 [—]
 $m_e (= Y/C)$, ヘンリー恒数 [—]
 $Nc (= 4 V_e g \rho / \pi \delta^2 (P_0 + P_h))$, 無次元数 [—]

$N_w (=W_c \cdot Fr^{-0.5})$, 無次元数	[—]	Y : 気体中の炭酸ガス濃度 [mol CO ₂ /cm ³ of inert gas]	
$N_D (=d(gp/\sigma\delta)^{1/3})$, 無次元数	[—]	z : 塔高	[cm]
P_0 : 大気圧	[dyne/cm ²]	δ : 孔径	[cm]
P_{hs} : ノズル面の静水圧	[dyne/cm ²]	ϵ : 気泡塔中の液の容積割合	[—]
$R (=2 \cdot K_{La} \cdot z \cdot \bar{u}_L)$, 無次元数	[—]	ρ : 液密度	[g/cm ³]
$Re_B (=dU_B\theta/\mu)$, レイノルズ数	[—]	σ : 表面張力	[dyne/cm]
$S (=u_L/4m\epsilon u_g)$, 無次元数	[—]	μ : 液の粘度	[g/cm·sec]
u : 孔を通るガスの流速	[cm/sec]	ϕ_s : 表面積基準の形状係数	[—]
u_L : 液の空塔速度	[cm/sec]	θ : 時間	[sec]
$\bar{u}_L (=u_L/\epsilon)$, 液の平均流速	[cm/sec]	θ_0 : トレーサー送入時間	[sec]
u_g : ガスの空塔速度	[cm/sec]	θ_T : 液の平均滞在時間	[sec]
U_B : 気泡の上昇速度	[cm/sec]	$\phi (= \theta/\theta_T)$	[—]
$U (= \bar{u}_L z/2E)$, 無次元数	[—]	$\phi_0 (= \theta_0/\theta_T)$	[—]
v : ガスの流量	[cm ³ /sec]	$v_1 (= (U+SR) + \sqrt{(U+SR)^2 + UR})$	[—]
V_c : 蓄気室容積	[cm ³]	$v_2 (= (U+SR) - \sqrt{(U+SR)^2 + UR})$	[—]
$We (= \delta u^2 \rho/\sigma)$, ウェーバー数	[—]		

引用文献

- 1) Danckwerts: *Chem. Eng. Sci.*, **2**, 1 (1953)
- 2) Gilliland: *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 1191 (1949); **44**, 218 (1952)
45, 1177 (1953)
- 3) 大竹, 樺田: 化工協会21年会 (1956)
- 4) Peebles: *Chem. Eng. Prog.*, **49**, 88 (1953)
- 5) Shulman and Molstad: *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 1085 (1950)
- 6) 只木: 化学工学, **23**, 181 (1959)
- 7) 只木: 同上, **24**, 603 (1960)
- 8) 只木, 前田: 化学工学, **25**, 254 (1961)
- 9) 只木, 前田: 同上, **27**, 147 (1963)
- 10) 同上: 同上, **27**, 402 (1963)
- 11) 同上: 同上, **27**, 808 (1963)
- 12) 同上: 同上, **28**, 270 (1964)
- 13) 矢木, 加藤: 化工協会22年会 (1957)
- 14) 矢木, 宮内: 化学工学, **18**, 507 (1955)

技術賞

ジアリルフタレート樹脂の製造および応用技術について*

勝 村 龍 雄**

ま え が き

アリル樹脂の一つであるジアリルフタレート樹脂(以下 DAP 樹脂という)は, 苛酷な環境のもとで優れた電気的特性, 寸法安定性, 耐熱性および機械的特性をもちその信頼性がきわめて高いことや, 各分野での実績向上が認められ, 最近の電子工業, 通信機器工業などの発達とともに実用範囲も広がってきた。

わが国では, 大阪曹達が独自の技術により研究開発を行ない, 1961年に初めて工業化したアリルクロライド(以下 AC という)を利用して, ジアリルフタレートモノマー(以下 DAP モノマーという)から DAP 樹脂の工業的一貫生産を始めた。1963年に大曹化成工業が設立され経済的規模で生産販売を行なっている。原料である AC は, 1961年春にわが国で初めて工業的規模でプラントの稼動が行なわれたものである。

この AC のプラントからは, ジクロロプロパンおよびジクロロプロペンの混合物(以下 D-D という)も取出すことができ, 手始めに, 農林省の助成処置がとられて

* 昭和43年3月22日受理

昭和42年本会技術賞受賞講演

** Tatsuo Katsumura 大曹化成工業株式会社 専務取締役 理学博士

いた殺線虫剤として本格生産が実施され、AC製造のために組まれたプラントであったが当初はD-Dリッチの操業条件で運転された。しかしわが国ではACの基本的な姿をアメリカにおける如くする必要性に迫られ、AC誘導体のアリル樹脂のうち代表的なDAP樹脂に目をつけたのであり、今日漸くにしてAC計画の初期に期待された姿となったものである。

1. 製造方法

1.1 樹脂の製造

DAPモノマーは、一般にはアリルアルコールと無水フタル酸のエステル化反応によって製造されている。アリルクロライドよりアリルアルコールを経てDAPモノマーとするにはアリルアルコール製造技術上にも問題があるが、その他にその強い刺激性のため取扱いが著しく不便であった。さらにアリルアルコールは、DAP樹脂以外の用途には当面の大きな需要が期待できず、アルコールを経ることは、わが国においては経済的に良い合成方法ではないと考えた。

そこで当社では検討の結果、アリルクロライドとフタル酸ソーダとを直接反応させる脱食塩反応の工業化に成功した。この反応は適切な触媒および反応条件を選ぶことによりDAPモノマーを好収率でしかも経済的に製造することができる。この方法は、当社独自の研究技術によって開発されたものである。

DAP樹脂は、過酸化物触媒の存在下でDAPモノマーの重合を行なうとβポリマーが得られ、このβポリマーはアセトンに可溶であるが、モノマーを溶解しβポリマーを溶解しない溶剤で沈殿させ、粉碎乾燥すれば白色粉末状の製品として得られる。DAPモノマーよりそのポリマーであるDAP樹脂を得るための重合方法、特種な重合触媒、DAP樹脂の品質改善、βポリマーの収率向上およびβポリマーとモノマーの分離方法について、特に集中的に研究を進めることにより、いくつかの障害はあったが、当社独自のDAP樹脂の製造技術を確立し工業化に成功した。重合工程図は図1に示した。

1.2 樹脂の一般的性質

DAPモノマーとDAP樹脂の一般的性質は表1および表2に示した。DAP樹脂はβ-Stageのポリマーであるので、さらに重合しうる二重結合をもっており、加熱すると軟化流動し冷却すれば固化する性質がある。DAP樹脂は、パーオキシドの添加によって加熱硬化するがビニール型の架橋反応を行なうため他の熱硬化性樹脂と異なり、水蒸気やガスの発生がない。また光や熱に対して安定である。これらのことは、積層あるいは成形において加熱加圧の操作を容易にし長期間の貯蔵に堪えることができる。

図1 DAP樹脂の製造工程

2. DAP樹脂の応用

成形品、積層品、化粧板などのそれぞれの用途について簡単な製法を述べる。

2.1 成形材料の製法

成形材料の製法には湿式法と乾式法の二つがあるが、成形材料を作るに当たっての基本方針は共通しており、(a)樹脂、触媒、充テン剤、その他の材料をよく混合す

(中央筆者)

著者紹介

大正11年9月9日生

現住所 大阪府吹田町泉町2丁目36-5

学歴 昭和13年3月 大阪大理学部化学科卒

” 36年3月 理学博士

職歴 昭和33年1月 大阪曹達株式会社取締役

” 34年1月 同常務取締役

” 35年7月 同専務取締役

” 36年3月 同研究所長

” 38年8月 同取締役

大曹化成工業株式会社専務取締役

表1 DAP モノマーの性質

外 観 無色透明ないしは微黄色液体
分子式

分 子 量	246.3
比 重 (30/4°C)	1.110
屈 折 率 (n_D^{20})	1.515
静止率係数 (20°C)	0.186
粘 度 (30°C) [cp]	8.4
比 重 (50~150°C) [cal/g/°C]	0.50
蒸 発 熱 [cal/g]	73.9
重 合 熱 [cal/g]	134
凝 固 点 [°C]	-70
式 火 点 [°C]	166
沸 点 (760 mmHg) [°C]	305

表2 DAP プリポリマーの性質

色および形状	白色微粉末
見掛け比重 (20/20°C)	0.3
比 重 (20/20°C)	1.265
軟 化 範 囲	90~105°C
ケ ン 化 価	450
収 縮 率 (硬化時)	0~1%

ること (b) 流れ特性と硬化時間とがうまくバランスのとれるようにプリキュアを行なうことの2点である。

湿式法では、(a) の操作をスムーズに行なうためにアセトンなどの溶剤を使用して混合を十分したのち、乾燥し溶剤を除去する方法であり、長繊維のガラスなどを充テン剤にしたとき、これを切断することが少い利点がある。

乾式法は、熱ロールで (a) と (b) の操作を同時に行ない、十分混練したのち粉碎あるいはペレット化する方法で、溶剤を使用しない点前者より有利である。

DAP モノマーは架橋剤として働くほかに、成形材料の流れの調節にも役立つ。しかし添加量の多少によっては流動性や収縮に影響する。そのほかに充テン剤や顔料などは一般的なものを使用しても支障がない。コンパウンド化されたものは、乾式湿式とも DAP 樹脂と同様に長期間の貯蔵に堪え、流動性、色彩保持力とも再現性がある。もちろん、精密機器や金属インサートのある成形は容易にできることなど、他の成形材料より優っている。

2.2 プリプレグの製法

工業用積層品に用いる樹脂含浸基材 (プリプレグという) は、あらかじめ調製された樹脂液を用いて、ガラス布や化学繊維系布に含浸させ、適当な条件で加熱乾燥させることによりできる。この場合樹脂液のモノマー量を多くしたものであれば、wet のプリプレグとなり、少くすると dry のものとなる。そのいずれのプリプレグも長期間の保存ができ経時変化が少い。

2.3 含浸紙・布の製法

化粧紙あるいは布などに樹脂液を含浸し、適当量の樹

脂を付着させ次いで乾燥機で溶剤を完全に除去することにより含浸紙布が得られる。これらはべつつかないため取扱いがきわめて簡単であり、そのほかにも在来のメラミンやポリエステルなどの化粧板と比較して種々の利点がある。

3. 特性と用途

3.1 成形品

DAP 樹脂成形品の特性を列举するとつぎの通りである。

- (1) 高温高湿時でも電気特性はほとんど劣化しない。
- (2) 寸法安定性が優れている。
- (3) 耐熱性、耐水性、耐薬品性が優れている。

これらの DAP 樹脂成形品の諸特性は、苛酷な条件下で使用されるとき、特にその真価が発揮される。

アメリカでは、電子工業、通信機工業、航空機工業などの発展によって需要開拓された樹脂であるだけに、電子計算機部品、電子式交換器部品、その他のエレクトロニクス部品の順位で多く使用されている。そのほかには、耐薬品性、耐菌性を利用して医薬、食品器具にも進出している (表3)。

わが国でもアメリカとはほぼ同じ分野に応用されており特に、コネクター、端子板、プラグキャップ、テレビチューナー、マイクロスイッチ、高圧配電盤用ハウジング、電車モートル用絶縁ブラシスビンドルなど実用化されている。DAP 樹脂成形品、積層品ともに IEC の電気絶縁材料区分では F 種にランクされるものである (表4)。

3.2 工業用積層品

重電機、電子工業の著しい進歩にともない、各種樹脂積層品の諸性能の向上および新品種の開発が強く望まれるようになった。なかでもフェノール樹脂積層品は誘電特性、耐熱性、寸法安定性の改良が望まれ、ポリエステル樹脂積層品では寸法精度の向上および生産方式の改善が必要となった。DAP 樹脂はポリエステル樹脂に比較して製造が容易であり、さらにフェノールやエポキシ樹脂積層品よりも寸法安定性が良好で優れた誘電特性を有しているなど、これらの要求を十分に満すことができる。

このことより DAP ガラス布積層品や合成繊維積層品は、変圧器、配電盤、モーターウェッジ、プリント配線基盤など応用分野も広い (表5)。

3.3 化粧板

建築材料としてのプラスチック化粧板は、プリント、ポリエステル、メラミン化粧合板など種類も多い。JIS または JAS に定められた各種化粧板は、用途により幾分異なった性能が要求される。

表3 DAP樹脂成形品の特性

	DAP 木粉	DAP アスベスト	DAP ミネラル	DAP ガラス短繊維	DAP ガラス長繊維	DAP ポリエステル 系繊維	DAP (イソ型)ガラ ス短繊維	フェノール PM-EE	エポキシ 絶縁材料
曲げ強さ [kg/cm ²]	7~8	6~7	6~7	7~9	7~9	5~7	7~9	7~9	6~8
衝撃強さ [kg/cm ²]	2~3	2~3	2~3	3~6	<15	12~15	3~6	2~4	2~3
引張強さ [kg/cm ²]	3~4	3~4	2~3	4~5	3~5	3~4	3~4	4~6	—
絶縁抵抗 [Ω]	>2×10 ¹²	>2×10 ¹²	>2×10 ¹²	>2×10 ¹²	>2×10 ¹²	>2×10 ¹²	>2×10 ¹²	5.5~10 ¹¹	1×10 ¹²
絶縁抵抗 [Ω]	1×10 ¹⁰	9×10 ⁹	2×10 ¹¹	>2×10 ¹²	>2×10 ¹²	>2×10 ¹²	>2×10 ¹²	5~10 ¹⁰	10 ¹¹ ×10 ¹²
耐熱性 [2hr]	180	180	200	200	200	180	250	160	200
熱変形温度 [°C]	—	160	160	200	200	160	250	—	115~120
耐電圧 [kV/mm]	10~13	15~18	15~18	16~19	16~19	12~15	16~19	14~16	20
耐アーク性 [秒]	110~130	130~140	125~135	130~140	130~140	100~120	170~180	—	120
誘電率 [Mc]	5.5~5.0	4.5~4.0	5.0~4.5	4.0~4.5	4.0~4.5	4.0~4.5	4.0~4.5	5~8	4~5
誘電正接 [Mc]	400~ 500×10 ⁻⁴	350~ 450×10 ⁻⁴	400~ 450×10 ⁻⁴	200~ 250×10 ⁻⁴	200~ 250×10 ⁻⁴	250~ 300×10 ⁻⁴	120~ 150×10 ⁻⁴	200~ 600×10 ⁻⁴	300~ 350×10 ⁻⁴
吸水率 [%]	0.3~0.4	0.2~0.4	0.1~0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.2~0.3	0.1

表4 IEC*に準じた絶縁材料分類表

区分	最高連続使用温度 [°C]	樹脂
A 種	105	フェノール、メラミン、エポキシ
B 種	130	フェノール、メラミン、エポキシ、ポリエステル
F 種	155	ジアリルフタレート、耐熱用エポキシ、耐熱用ポリエステル
H 種	180	シリコン、ジアリルイソフタレート

* IEC は International Electrotechnical Commission の略

表5 JIS規格による一般特性

試験項目	単位	品 種 厚さ (mm)	ガラス布基材 DAP 積層板			ガラス布基材 フェノール 積層板			ガラス布基材 ポリエステル 積層板			ガラス布基材 エポキシ 積層板		
			1.6	3.2	12.7	1.6	3.2	12.7	1.6	3.2	12.7	1.6	3.2	12.7
沿層耐電圧 [kV]		O-0.5/90	—	—	8kV 1分 OK20.2	—	—	8kV 1分 OK10.0	—	—	8kV 1分 OK20.0	—	—	8kV 1分 OK24.0
衝撃強さ たてよこ [kg-cm/cm ²]	A		—	42.8 32.1	58.9 56.3	—	32.1 31.0	49.8 39.0	—	41.7 29.4	54.4 49.8	—	68.0 49.3	63.6 62.0
曲げ強さ たてよこ [kg/mm ²]	A		50.3 45.0	43.8 42.1	38.8 33.3	47.7 44.0	42.9 38.6	22.0 19.7	54.4 45.1	46.9 41.3	42.8 41.3	54.2 49.4	55.2 54.5	52.7 46.4
ヘキ開強さ [kg]	A		—	—	558	—	—	677	—	—	604	—	—	1,043
誘電率 (1Mc)	C-90/20/65		—	4.24	—	—	6.13	—	—	4.28	—	—	5.16	—
誘電正接 (1Mc)	C-90/20/65		—	0.0151	—	—	0.0266	—	—	0.0172	—	—	0.0268	—
体積抵抗率 [Ω-cm]	C-90/20/65		—	383× 10 ¹¹	—	—	219× 10 ¹¹	—	—	198× 10 ¹¹	—	—	401× 10 ¹¹	—
表面抵抗率 [Ω]	C-90/20/65		—	122× 10 ¹²	—	—	305× 10 ¹¹	—	—	613× 10 ¹¹	—	—	122× 10 ¹²	—
吸水率 [%]	E-24/50 +D-24/23		0.12	0.05	0.02	0.45	0.19	0.62	0.08	0.06	0.02	0.08	0.04	0.02
絶縁抵抗 [Ω]	C-90/20/65		6.5× 10 ¹²	6.5× 10 ¹²	6.5× 10 ¹²	3.4× 10 ¹²	3.5× 10 ¹²	8.6× 10 ⁹	5.4× 10 ¹²	1.6× 10 ¹²	1.6× 10 ¹²	6.5× 10 ¹²	6.5× 10 ¹²	6.5× 10 ¹²
	C-90/20/65 +D-2/100		2.9× 10 ¹¹	1.1× 10 ¹¹	3.0× 10 ⁸	8.2× 10 ¹⁰	1.1× 10 ⁸	—	6.0× 10 ⁸	2.7× 10 ⁸	7.4× 10 ⁷	1.1× 10 ¹¹	8.1× 10 ¹⁰	6.7× 10 ⁷
耐熱性 [—]	A		変化なし			変化なし			いちじるしい変化なし			変化なし		
比重 [A]	A		1.84			1.84			1.88			1.92		

注: A: 受理状態
O-0.5/90: 90°の恒温油中で30分処理
C-90/20/65: 20°, 65% RHの恒温恒湿の空气中で90時間処理

E-24/50: 50°Cの恒温空气中で24時間加熱処理
D-2/100: 100°Cの水中に2時間浸漬

DAP樹脂化粧板は、耐候性、耐摩耗性に優れ、湿気、温度、溶剤に影響されない特徴がある。商品性の点では反りがなく見栄えが非常に良いことである。さらに壁材、床材、家具材として施加工が容易である。

その用途も耐候性を生かして玄関の扉、家屋の内装、あるいは耐摩耗性のあることから床材、テーブルトップなどその用途も数限りなく多い。

3・4 塗料・ワニス

表6 各種樹脂被膜の性能比較

種 類	被 膜 の 厚 [m/m]	耐シガレ ツ ト 性 [秒]	耐摩耗性 (テーパ ー式)[回]	摩耗値 [mg]
DAP-パターン紙	0.0019	135	250	80
DAP-ポリエステル系繊維				
オーバーレイ	0.0037	70	375	80
ポリエステル-パターン紙	0.0033	70	340	80
メラミン-フェノール (オー バーレイ+パターン紙)	0.0022	100	520	100
メラミン-パターン紙	0.0004	120	45	120
ポリエステル-パターン紙	0.0028	10	1,100	30
塩ビフィルム	0.0070	45	1,630	70
ウレタンワニス	0.0020	70	155	60
ポリエステルワニス	0.0080	95	800	80
エポキシワニス	0.0008	—	105	—

図2 強制クラックテスト

DAP 樹脂は各方面で用途開発がされているが、塗料ワニスとしての適切な用途が少い。DAP 樹脂皮膜は、湿気、化学薬品、腐食性ガス、カビなどに優れた抵抗性があり、しかも成形品と同じように電気特性、寸法安定

性がよく耐熱性が高いなど数々の優れた特性をそなえている。それで変圧器、蓄電器、トランジスターダイオードなどの被覆に十分応用が可能である (表6, 図2)。

3.5 その他

DAP 樹脂ワニスは鉄や非鉄金属の鋳造物の止め剤として応用されている。

DAP モノマーは不飽和ポリエステル樹脂の架橋剤としてあるいは塩化ビニル樹脂の反応性可塑剤として使用されており、この他にも各種樹脂との共重合が可能であり応用分野はきわめて広い。

む す び

DAP 樹脂の歴史は浅いが、漸くアクリル樹脂としての認識も高まり、樹脂の特性と実績がそれぞれの用途に如実に反映しているのが現状である。

成形品においては、精密化、小型化などの要求を満たした化粧板では需要家から好まれる製品として脚光をあび、そのほかの用途でも前途は明るい。また樹脂以外の樹脂の変性剤としての分野もありその研究成果が期待される。

現在 DAP 樹脂のメーカーはアメリカの FMC 社と大曹化成工業、住友化学工業の3社であるが、国内、海外ともにさらに多くの新分野に躍進するものと確信できる。

技術賞

高純度シクロヘキサン製造技術の確立*

安 永 和 民**

1. 結 論

昭和35年頃まではナイロンは石炭酸から造られていたが、ナイロン需要の増加に伴い直接法、光合成法等各種の新技術が開発されてきた。しかし、これらの新製造

法は、いずれもシクロヘキサンを出発原料としており、わが国ではきわめて少量しかシクロヘキサンを製造していなかったため、ほとんど全量アメリカから輸入せざるを得ない状態であった。一方、当社は製造しているベンゾールの約半量が石炭酸合成用に使われていた関係上、ナイロン動向に大きな関心を持っていた。

当社は昭和36年、広畑製鉄所において コークス炉ガ

* 昭和43年4月13日受理

昭和42年度本会技術賞受賞講演

** Kazutami Yasunaga 富士製鉄株式会社取締役

スの深冷分離法による水素の製造並びにユニファイニング・ユデックス法による高純度ベンゾールの製造を開始したので、シクロヘキサンを製造する条件に恵まれていた。そこで新たに、シクロヘキサン製造方法の研究に着手し、富士製鉄法ともいふべき新方法を開発し、昭和39年3月15000t/年の製造装置を建設、生産を開始した。さらに研究を続けた結果、これから述べるような非常に経済的に製造できる改良法を開発し、昭和41年3月既設設備を改造し、同時に30000t/年に能力を倍増し、以来順調な稼動を続けている。本法について以下に述べるが、その前に若干シクロヘキサンの市況に触れて見たいと思う。

2. シクロヘキサンの市況

内外の景気の上昇に伴ってわが国化学工業の最終成品の中で30%近い構成比率を占める化学繊維業界も漸く活況を取り戻してきたが、その中でも大きな比重を占めるナイロンの市況は著しく好転しており、各メーカーともフル稼動の上、さらに増産の気運が濃厚となってきた。その上、今年度は新規稼動メーカーも現われるものと思われるが、その原料であるシクロヘキサンの供給についてはやはり主力を輸入品に依存せざるを得ない状況である。ナイロン以外の用途としてはアジピン酸、シクロヘキシルアミンおよび溶剤などの需要もかなり伸びている。昭和40、41年需給実績および42年の見透しは表1の如くである。また国産シクロヘキサンメーカーの動向は表2の通りである。

一方海外においてはベトナム動乱の影響により、世界最大の生産国であり輸出国でもあるアメリカの市況は、原料ベンゾールの値上りに伴いシクロヘキサンも27~28セント/ガロンと値上りしており、今年はさらに1セント値上りが予想されている状況である。従来の輸入国であるヨーロッパにおいても20万トン前後の新増設が予定されており、前述の如く日本における国産化計画もあるので、これらの動向が今後のシクロヘキサンの国際市況に大きな影響を与えるものと考えられる。(注、その後の需給関係は、昭和44年では、需要310千トンに対し全量国産品で充当できることが予想され、昭和45年には、需要推定350千トンに対し国産品供給量は、390トンと予想され供給過剰となる。従って価格も次第に下降気味にある)(S. 43年3月)。

以上のような状況の下で国産シクロヘキサンの展開方向を定める主因となるものは、原料であるベンゾールと水素を如何に安価に確保するかということと、最良の技術を駆使してシクロヘキサン製造コストを切下げることにあることは当然のことである。

表1 シクロヘキサン需給表

	需 要	国 産	輸 入
40 年	161,700吨	58,400吨	103,300吨
41 年	192,000	71,000	121,000
42 年	240,000	120,000	120,000
43 年	268,500	231,000	37,500
44 年	309,500	312,000	—
45 年	354,000	394,000	—

表2 国産シクロヘキサンメーカーの動向

メーカー名	稼動時期	公称生産能力	水 素 源	ベンゼン 源
富士製鉄	昭和39年3月	16,000吨/年	COG 水素	自 製
A 社	(増強)	36,000	アンモニア余剰水素	購 入
	昭和42年7月	4,800		
	昭和37年	58,000		
B 社	昭和42年(増強)	72,000	電 解 水 素	購 入
	昭和30年	14,000		
	昭和40年(増強)	25,000		
C 社	昭和42年4月	25,000	石油精製余剰水素	自 製
D 社	昭和43年1月	40,000	アンモニア余剰水素	自 製
E 社	昭和43年2月	72,000	アンモニア余剰水素	自 製
F 社	昭和43年4年	30,000	石油精製余剰水素	自 製
G 社	昭和44年	125,000	石油精製余剰水素	自 製

3. カプロラクタムの各種製造方法

シクロヘキサンは大部分ナイロン原料であるカプロラクタム合成用に使われているので、カプロラクタムの各種製造法について若干述べる。

従来石炭酸法が中心であったがシクロヘキサンを原料とする各種の方法が開発された。すなわちシクロヘキサ

著者紹介

富士製鉄株式会社 名古屋製鉄所 取締役
大正5年生 兵庫県出身
昭和15年3月 京都帝国大学工学部工業化学科卒業
同 15年4月 日本製鉄(株)広畑製鉄所入社
同 41年10月 東海製鉄(株)参与に就任
同 42年5月 富士製鉄(株)取締役に就任

表3 カプロラクタムの各種製造法

<シクロヘキサン
酸化法(直接法)>

<ニトロ化法>

<光合成法>

<トルエン法(スニア法)>

ノール, シクロヘキサノンを經てカプロラクタムを製造する直接法や東洋レーヨンで開発された光合成法, Dupont社のニトロ化法, ソ連で開発された直接硝酸酸化法, スニア社で開発されたトルエンからヘキサヒドロ安息香酸を得るスニア法などがある。各国の情勢はアメリカではフェノール法を Allied-Chemical 社, シクロヘキサン法を Dupont 社が採用しており, Union Carbide 社がカプロラクタム法を開発中である。西ドイツはフェノール法発祥の地であるが, 最近はシクロヘキサン法に向いつつある。またベルギー, オランダはシクロヘキサン法が大部分である。イタリアではフェノール法もあるがトルエン法が大勢を占めようである。ヨーロッパでは増設が盛んで1970年には総生産能力が500,000 吨/年になるであろう。日本ではフェノール法, シクロヘキサン法の両社があるが, シクロヘキサン法が大勢を占めると推定される。

4. シクロヘキサンの製造法

1) 基礎研究

ベンゾールと水素をニッケル触媒の存在下に反応させるとほとんど完全にシクロヘキサンに転換することは古くから知られていた。しかし, この反応は, 大量の発熱を伴うので (49.2 cal/mol), 反応温度の調節が非常に困難である。適当な温度調節をしないと急激に反応温度が上昇し, n-ヘキサン, メチルシクロペンタンなどの副反応が起こる。ベンゾールとシクロヘキサンの化学平衡において水素分圧1気圧であれば反応温度 200°C 以下でシクロヘキサンの転換率 99.99% 以上となり, ほとんど完全に反応するが, 同時に化学平衡上は副反応物の濃度も高くなる。したがって主反応のみ進行し, 副反応を抑制するためには適当な触媒の選択をすると同時に, これらの副反応が平衡にならないよう反応温度を低くして, 反応速度を抑制する必要がある。なおトルオールの水添によるメチルシクロヘキサンの生成もベンゾールの場合とほとんど同じであるので原料ベンゾール中のトルオールを少なくしておかないと高純度シクロヘキサンを得ることができないことは当然である。ベンゾールの水添には普通ニッケル触媒が用いられるが, ニッケルは硫黄などの不純物に被毒されるので, 原料ベンゾールおよび水素中の有害物質を少なくしなければならないが, 工業化において触媒寿命もまた非常に重要な問題である。またベンゾールの水添反応には大量の反応熱が発生することは前に述べたが, この反応熱を回収し, 有効利用できるかどうかということも工業化において重要な問題となる。また一方, 反応工程をできるだけ単純にするということは装置を簡単にし, 建設費を安くする点で重要である。さらにベンゾール, 水素, シクロヘキサンの損失をなくし歩留を高くすることや, ユーティリティなどの運転費を少なくすることも工業化において大きな問題である。

そこでわれわれはこれらの点を調査するためにパイロ

表4 シクロヘキサン製造法の比較

(シクロヘキサントン当り)

単位	U 社	I 社	富士製鉄改良法
原料ベンゼン [kg]	930	940	930
75 % 水 素 [Nm ³]	1180	1100	1070
電 力 [kWh]	98	28	20
蒸 気 [kg]	247	160	0
冷 却 水 [m ³]	41	25	25
触 媒 [kg]	0.06	0.1	0.06
発 生 蒸 気 [kg]	—	845	800

ットプラントを製作し、種々実験した結果、予想された問題を全て解決することができた。

2) 富士製鉄法の特徴

上述の如く種々検討した結果、富士製鉄法の開発企業化に成功した。製造工程は図1の如きものである。

すなわち、大気圧以上の圧力に保持した水素濃度 10～30 容量%の希薄な水素、窒素混合ガスにシクロヘキサン以外の不純物 0.1 容量%以下の純ベンゾールを装入し、水素とベンゾールのモル比を 4～8 として加熱蒸発気相とし、この混合ガスを管内に水素添加触媒を充填した多管式反応器に装入して反応を行なわせしめ、反応熱は管外の冷却剤に吸収させ、反応温度を 160℃ 以下に保ち反応ガスを冷却凝縮させできるだけ完全にシクロヘキサンを除去したガスを水素濃度を調節して循環せしめる高純度シクロヘキサン製造法である。化学工学的見地から見ると、触媒表面における反応熱を多管式反応器と大量の窒素ガスの流通の組合せによって制御することの特徴とした反応器である。触媒径と反応管径をディメンジョン関係において苦心が払われたことはもちろんである。

その後、本法についてさらに研究を続け、原料消費量の低下、用役使用量の低下、副生蒸気の利用を可能とする改良法を考案し企業化した。

さて現在各国で企業化されている代表的シクロヘキサン製造法にはアメリカU社と欧州I社の方法がある。U社の方法は断熱反応器を用い、製品シクロヘキサンを循環させ、その蒸発潜熱を利用して反応熱を制御させる方法であり、I社の方法は流動触媒層を用いて液状水添を行なって反応熱の除去を効率的に行なう方法である。こ

表5 シクロヘキサン品質比較表

	G 社	富士製鉄
比 重 [15/4℃]	0.783	0.783
シクロヘキサン純度 [%]	99.92	99.96
銅 腐 蝕 試 験	合 格	合 格
硫 黄 分 [ppm]	4	0.1
ベ ン ゼ ン 分 [ppm]	10	5
不 揮 発 分 [g/100 ml]	0.001	0.0005
紫 外 線 透 過 率		99
色 数 A P H A		3
蒸 留 試 験 F B		80.4
D P		80.8

れらと富士製鉄法(改良法)について比較すれば表4の如く富士製鉄法が非常にすぐれていることがわかる。

すなわち原料ベンゾールおよび水素の消費量が理論値に近くほとんど損失がない。また成品純度は 99.95% 以上できわめて高純度でありアメリカ品をはるかにしのいでいる。また電気、水などの用役使用量も少なく、しかも装置が簡単で建設費もきわめて安くできる。これらの資料から各法の製造原価を比較試算すれば富士製鉄法に比べU社で約 4,000 円/t、I社で約 2,000 円/t の原価高となることがわかる。

また一方、本法の工業化に当っては徹底的に自動化方式を採用したことも特徴の一つである。すなわち平常時は、すべて自動コントロールされているが、突発事故が発生しても装置が自動的に安全に停止するよう考慮されている。たとえば冷却水が停止した場合、原料ベンゾール、水素の装入が自動的に停止すると同時にガス循環機も自動的に停止し装置の安全を保持するようにしている。したがって本装置の運転に要する労役は運転開始時若干必要なだけで、後はほとんど監視の必要もないので、運転要員もほとんど不要である。

以上富士製鉄法を中心にシクロヘキサンについて述べたが、シクロヘキサンは今後益々国際競争が激化すると思われるので、製造技術の改良はもちろん安価な原料の入手努力が続けられねば国際競争に打ち勝って行くことはできない。そういう意味でも、また日本化学工業の発展のためにもわれわれは今後益々努力を続けていく必要があると思われる。

攪拌式粉粒体反応装置に関する研究*

東 稔 節 治**

緒 言

最近接触々媒、焙焼、ガス化などの粉粒体の反応性を利用した化学工業が発展し、粉粒体を処理する反応装置として固定層、移動層がある。固定層では粒子、流体間の接触が良好であるが、伝熱能力は小さく、反応による局所的過熱があり、触媒の劣化などの不都合な現象が起こり、粒子の取り換えが困難とされている。移動層は固定層の長所を兼ね、粒子と流体の並流・向流接触が容易であり、粒子を連続処理できる反面、伝熱係数が小さく、また装置出口における粒子の架橋現象、高温反応における凝集現象などがあり、操作自動化に障害をきたす。本研究では固定層と移動層のそれぞれの特徴を生かし、粒子層へ攪拌羽根を挿入し、粉粒体特性にもとづく装置内の諸現象を防止し、均一流動化できる攪拌式移動層反応装置を開発した。本装置において攪拌粒子層の流動、混合並びに伝熱現象を解明するとともに、これらの基礎特性の相互関連を考慮した操作設計法を確立することを目的として研究をおこなった次第である。

1. 粒子層の流動並びに混合特性

移動層操作では、供給・排出装置としてオリフィス、

* 昭和43年5月6日受理

昭和43年度本会論文賞受賞講演

** Setuji Tone 大阪大学基礎工学部化学工学科

ホッパが採用されるが、粉粒体の移動に際して装置上部と底部の粒子層にかなりの混合現象がみられるとともに、排出口直上の壁近くに静止粒子層が存在し、粒子が不均一な流れを呈する。攪拌羽根を挿入する方式では、均一流動化のもとに粉粒体の連続処理ができ、反応操作を円滑に逐行できる。このとき操作設計の基礎関係に攪拌作用にもとづく槽内の粒子滞留量と粒子供給速度の相関、粒子層の半径方向混合現象および粒子層完全混合となる操作条件の知見が必要である。

1・1 攪拌粒子層の平均滞留量¹⁾

図1に示す攪拌式移動層において、粒子を連続的に供給し、かい型羽根で流動化したときの粒子滞留量と供給管からの流出速度の関係を実測した。供給管流速が大となると、粒子層の平均高さは供給管高さよりも低く保持され、供給管流速が低く、羽根回転速度が大となる操作条件では、粒子層平均高さは供給管高さよりも大となる。この現象を観測して確かめたところでは、攪拌羽根の回転に伴って粒子層の表面波が生じ、供給管から流出した粒子群が粒子表面波上に安息角で一部堆積し、羽根翼が管口下方を通過するとき、波面の山が管口にとどき、管口面積の一部が閉塞される。このとき供給管流速は急激に減少する。さらに羽根翼が通過して、波面の山が移動し、波面の谷が管口にきて、管口が開放されるとき、管口流速は急速となる。結果として波面の山と谷との周期運動によって管口流速が調節され、この流速に応じて粒子層平均高さがきまる。

いま羽根翼一端から他端までの中心角を 2π 、一端翼を基準にした角度 ψ とすると、粒子層平均高さ H にもとづく、粒子波面の周期的高さ H_ψ は実測によって、余弦関数で近似できた。

$$H_\psi - \bar{H} = a \cdot \cos 2\psi \quad (1)$$

振幅 a は波高の最大値 H_{max} 、最小値 H_{min} として次式を用いた。

$$a = (1/2)(H_{max} - H_{min}) \quad (2)$$

粒子層平均滞留量について解析するため、粒子波面の周期運動にもとづく管口面積の変化模型として図2に示すものを適用し、管口流出機構を波面の堆積粒子による閉塞部分(I)と開放部分(II)の二つの流出機構に分けた。管口の波面周期に対応する流速 u_0 は、管口径 D_0

閉塞部分 (I) の口径 x とする
とき、連続の式から次式となる。

$$u_0 = (x/D_0)^2 \cdot u_1 + [1 - (x/D_0)^2] \cdot u_2 \quad (3)$$

閉塞部分 (I) の流速 u_1 は波面の下降速度に等しいので、式 (1) を用いると、次式で与えられる。

$$u_1 = -\frac{d(H_0 - \bar{H})}{d\theta} = 2a \cdot \sin 2\phi \cdot \frac{d\phi}{d\theta}$$

$$(0 \leq \phi < \pi) \quad (4)$$

開放部分 (II) の流速 u_2 は間隙部分の粒子が見かけ上自由落下するとして扱えるので、粉体オリフィスの関係式を適用して

$$u_2 = \left(1 - \frac{x}{D_0}\right)^{1/2} \cdot u \quad (5)$$

ここに u は管口径 D_0 にもとづく最大流速である。

したがって管口平均流速 $\bar{u}_0$ は波面周期の平均値として次式となる。

$$\bar{u}_0 = \frac{\int_0^{2\pi} u_0 d\phi}{\int_0^{2\pi} d\phi} \quad (6)$$

平均滞留高さ $\bar{H}$ に対して以上の関係式 (3)~(6) を用いて供給管流速 $\bar{u}_0$ が計算でき、実測値と比較したところ、これらの解析が適用できた。

1・2 粒子層の半径方向混合^{2,3)}

粉粒体装置の加熱・冷却操作では、粒子層半径方向混合は伝熱速度に関係する。粒子層混合機構を解析するため、粒子を供給しない条件のものに、図 3 に示す攪拌槽において着目粒子を中心軸に円筒状に装入し、かい型一段・多段羽根を用いて混合し、各時間ごとに半径方向濃度分布を実測した。

粒子が羽根の機械的作用によって強制的に位置交換される移動現象について、粒子群のランダムウォークを考慮して、拡散現象類似として扱った。羽根挿入部 (I) と羽根-槽壁間部 (II) とで混合機構が異なるとして扱うことができ、軸方向混合拡散を無視すると、濃度分布の基礎式として次式が成立する。

$$D_i \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) = \frac{\partial C_i}{\partial \theta} \quad (i=1, 2) \quad (7)$$

ここに D_i は見かけの拡散係数にあたる混合係数。

攪拌槽で実測した濃度分布に式 (7) を適用して混合係数を算出し、操作因子との関係を整理すると

$$D_i = 2.80 \times 10^{-2} \left(\frac{D_p}{D_r} \right)^{1/2} \cdot \phi_i \cdot D_r^2 N \quad (i=1, 2) \quad (8)$$

図2 供給管口の粒子流出機構に対する模型

① 粒子層 ② 多段羽根 ③ 加熱用ヒータ
④ 熱電対 ⑤ 補償用ヒータ ⑥ 温度調節計
⑦ 変圧計

図3 攪拌槽実験装置

式 (8) の係数 ϕ_i は羽根翼間隙の影響を含み、羽根段間隔と翼幅の比が 1 となるとき、すなわち、1 段羽根において $\phi_i = 1$ となり、翼間隙の存在する多段羽根では ϕ_i は 1 より小さい値となる。

また移動層において粒子が押しだし流れとなる条件

著者紹介

生年月日 昭和 11 年 2 月 4 日生

勤務先 大阪大学基礎工学部化学工学科

(所在地) 大阪府豊中市待兼山 1-1

現住所 大阪府池田市市町 4 番 1 号

学歴

昭和 33 年 3 月 大阪大学工学部応用化学科卒

昭和 35 年 3 月 大阪大学大学院修士課程修了

昭和 42 年 1 月 大阪大学工学博士

(論文題目) 攪拌を併用する粉粒体反応装置に関する研究

職歴

昭和 35 年 5 月 大阪大学工学部助手に採用される

昭和 39 年 5 月 同基礎工学部へ配置換えされる

昭和 43 年 4 月 大阪大学基礎工学部助教授昇任

図4 装置出口における実測値と粒子濃度と時間の関係

のもとに粒子下降方向の各断面で半径方向濃度分布を実測・解析した。羽根挿入部（Ⅰ）と羽根-管壁間部（Ⅱ）混合機構が異なるとして扱い、濃度分布の基礎式に攪拌槽の時間 θ を平均滞留時間におきかえた式 (7) を適用した。算出した混合係数 $D_i' (i=1, 2)$ を整理して次式をえる。

$$D_i' = 3.00 \times 10^{-2} \left(\frac{D_p}{D_r} \right)^{1/2} \cdot \phi_i D_i^2 N \quad (i=1, 2) \quad (9)$$

攪拌槽に比べて1割ほど大なる値となっているが、粒子移動層では粒子相互間の動きが円滑になるためと考えられる。

1.3 粒子層完全混合条件の測定¹⁾

移動層において粒子層高を低く、羽根径を槽径に等しく保持した条件のもとに粒子層完全混合条件を明らかにするため、粒子滞留時間分布について実測した。図1に示す装置入口で着目粒子を一定濃度 C_0 でステップ状に供給し、出口での排出着目粒子の過渡的濃度変化を測定した。入口濃度に対する出口濃度の比 $F(\tau) = C/C_0$ と平均滞留時間 θ_h に対する経過時間 θ の比 $\tau = \theta/\theta_h$ とおき、実測値の一例を $1-F(\tau)$ と τ の関係で図4に示した。

回転速度、平均滞留時間が小さくなると、実測値は完全混合曲線から偏倚する。完全混合条件となる操作因子を整理するため、実測値と完全混合の両曲線の交点を時間 τ^* とし、時間が0から τ^* までの両曲線のそれぞれの面積比を η とした。

$$\eta = \frac{\int_0^{\tau^*} [1-F(\tau)]_{obs.} d\tau}{\int_0^{\tau^*} [1-f(\tau)]_{th.} d\tau} \quad (10)$$

ここに下添 obs., th., は実測、完全混合曲線に対応し

$$[1-F(\tau)]_{th.} = e^{-\tau} \quad (11)$$

$\eta=1$ となる操作条件、すなわち完全混合の条件として、粒子波面の振幅 a と層高 $\bar{H}$ の比 $a/\bar{H}$ を算出し、これと回転速度 N 、平均滞留時間 θ_h の関係を整理した。

2. 粒子層の伝熱特性⁽⁴⁻⁶⁾

粉粒体反応装置では粒子層伝熱速度、温度分布は反応速度に直接影響する。攪拌を伴わない伝熱機構については、固定層伝熱において相当明らかにされ、流体が粒子層を通過するとき層内温度分布の推定に必要な有効熱伝導度、壁部伝熱係数が測定され、一般式の形で整理されている。攪拌粒子層の半径方向伝熱機構の解析のため、図3に示す攪拌槽の壁部を一定温度に加熱、保持し、一定温度の粒子を装入し、半径方向温度分布を各時間について実測した。混合過程と同様に羽根挿入部（Ⅰ）と羽根-槽壁間部（Ⅱ）で伝熱機構が異なるとし、軸方向熱伝導を無視し、層内の有効熱伝導度 k_e 、壁部伝熱係数 h_w を用いて温度分布の基礎式として次式を適用した。

$$k_{e,i} \left(\frac{\partial^2 t_i}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial t_i}{\partial r} \right) = C_i \rho_i \frac{\partial t_i}{\partial \theta} \quad (i=1, 2) \quad (12)$$

ここに C_i, ρ_i は粒子層の熱容量、見かけ密度。

壁温 t_w が一定のとき境界条件として次式が成立する。

$$-k_{e,i} \frac{\partial t_i}{\partial r} = h_w (t_i - t_w) \quad (13)$$

実測温度分布に式 (12), (13) を適用して $k_{e,i}, h_w$ を算出した。

有効熱伝導度の整理に伝熱機構が攪拌に関係しない機構と攪拌によって寄与をうける機構とに分けられるとして次式を用いた。

$$k_{e,i} = k_{e,i}^0 + (k_{e,i})_{id} \quad (i=1, 2) \quad (14)$$

$k_{e,i}^0$ は粒子静置時の値で、固定層伝熱における推算式を用いることができた。 $(k_{e,i})_{id}$ は攪拌によって増加した値で、これについて伝熱過程と混合過程との相似性が成立するとして扱い、先にえた混合係数 D_i を用いて次式で整理した。

$$(k_{e,i})_{id} = \phi_i C_i \rho_i D_i \quad (i=1, 2) \quad (15)$$

実測値に式 (15) を適用した結果では、 ϕ_i は1より低い値、すなわち攪拌槽では $\phi_i = 0.210$ 、移動層では $\phi_i = 0.310$ をえた。このことは攪拌を伴う伝熱過程では、羽根翼による移動粒子塊の非定常伝熱があるためによるものと考えられる⁷⁾。

壁部伝熱係数については有効熱伝導度におけると同様に次式で整理した。

$$h_w = h_w^0 + (h_w)_{id} \quad (16)$$

粒子静止時の値 h_w^0 は固定層と同等に扱うことができる。攪拌による増加値 $(h_w)_{id}$ は羽根径、回転速度などの操作条件で整理した。

3. 攪拌式移動層反応装置の解析・設計

先に解明した粒子層の流動、混合並びに伝熱特性の知見のもとに移動層反応装置の解析並びに設計を行なうこ

とができる。解析理論の実証のために反応例として砂鉄の水素還元を採用した。

3・1 砂鉄の水素還元反応速度¹⁾

移動層における反応実施に適合する速度式をうるため、砂鉄単一粒子の水素還元速度を解析した。砂鉄は主成分がマグネタイトで、還元されるとき鉄と水蒸気を生成する。単一粒子が還元される過程は、酸化鉄と生成鉄の反応界面が中心部へ後退する殻状模型が適用できる。

反応初期にて、ガス流速が大なとき、生成鉄相およびガス境膜拡散抵抗が無視でき、界面化学反応律速となる。還元反応過程では生成水蒸気による速度低下が著しく、これについて界面での水蒸気吸着を考慮して、粒子反応率 γ について次式を導いた。

$$\frac{dy}{d\theta} = \frac{9k_c\rho_s}{4r_0\rho_s} \cdot \frac{(1+1/K_s)[(x_{H_2O})_s - x_{H_2O}]}{1+K_p x_{H_2O}} \cdot (1-y)^{2/3} \quad (17)$$

式(16)中の x_{H_2O} は水蒸気モル分率、 K_s は化学平衡定数、 K_p は吸着平衡定数。

砂鉄粒子を熱天秤中に吊し、水素-水蒸気混合ガスをを用いて還元速度を実測し、反応初期において式(17)が適用できることを確かめた。

反応進行に伴う生成鉄相拡散抵抗、ガス流速の低い操作条件での境膜拡散抵抗について評価するため、殻状模型に従って総括速度式を求めた。このとき化学反応抵抗、生成鉄相拡散抵抗、境膜拡散抵抗の各比率 η_c 、 η_d 、 η_g をとって操作条件の範囲で検討すると、拡散抵抗は2割以下ではば化学反応抵抗が支配とみなせた。

3・2 多段移動層反応装置の解析¹⁾

移動層反応装置として攪拌抵抗が少なく、均一混合条件に保持でき、熱交換割合、粒子反応率が高い多段移動層形式を採用した。粒子、ガスが向流接触する多段移動層の解析において各段の粒子平均反応率の推算が必要となるが、図5に示すように各段での粒子滞留時間分布があるために、個々の粒子反応率がことなり、各段不等温、容積が相異するときには、反応率の解析は複雑となる。この観点から各段での粒子反応率密度関数 $f_m(y)$ を新たに導入した。このとき平均反応率 $\bar{y}_m$ は次式で与えられる。

$$\bar{y}_m = \int_0^1 y f_m(y) dy \quad (18)$$

いま解析の仮定として 1) 粒子は各段で独立に挙動し、均一混合状態にある。 2) 各段は定常状態に保たれる。 3) 単一粒子の反応速度は、定温では先の砂鉄の水素還元速度式(17)のように、粒子側の推進力 $Q(y)$ とガス側の推進力 $R(x)$ の積で表わされ、すなわち次式

$$dy/d\theta = R(x) \cdot Q(y) \quad (19)$$

と与えられる。

とおくと、粒子側、ガス側の物質収支から次式に因すこ

図5 向流多段反応器

とができる。

$$\bar{y}_m = \sum_{i=1}^m \frac{\bar{Y}_i}{\prod_{j=1}^m h_{ij}} \quad (m=1, 2, \dots, m) \quad (20)$$

$$\text{ここに } \bar{Y}_i = \int_0^1 \exp\left(-\int_0^y P_i(y) dy\right) \cdot dy \quad (21)$$

式(20)は各段独立にもとめた反応率 $\bar{Y}_i$ の一次結合となっており、多段反応器の解析が非常に簡単化されることを示している。

この理論を検証するため攪拌式多段移動層において砂鉄の還元反応を実施した。先にえた単一移動層混合特性の見解にもとづき、粒子層完全混合となる羽根回転速度、供給流量条件のもとに、上部ホッパーから砂鉄を各段に供給し、下部のスクリーフフィーダーで一定流量に調節する。各段の温度一定のもとに下部から窒素ガスを流通させ、置換が十分におこなわれてから、水素ガスに切換え、還元を遂行する。粒子反応量は出口砂鉄の重量分析と水分捕集速度の両者から求め、測定誤差の少ない水分捕集量を基準にした。また本操作では酸化鉄の還元にみられる粒子凝集現象はみられず、攪拌効果があるとみられる。

実測反応率の値は低くなっているが、これは生成水蒸気分率の増加が速度低下に著しい影響を与えるためである。砂鉄の還元速度式(17)を用い、ガス側が押し出し流れとして式(20)から計算した反応率は実測値と良好な一致を示した。

結 言

これまでの固定層、移動層などの粉粒体処理装置の改良として粒子層を羽根により機械的に均一流動化する攪拌式移動層を開発し、粒子層の流動・混合並びに伝熱特性の基礎資料をもとめた。さらに移動層反応装置の解析・設計にこれらの結果が適用できることを確かめた。

〔付 記〕本研究のまともに直接御指導いただいた大阪大学・大竹伝雄教授並びに御協力いただいた大竹研究室の諸兄に深甚の謝意を表します。

引用文献

- 1) 東稔, 樋口, 田村, 大竹: 化学工学, 30, (11), 1033 (1966)
- 2) 東稔, 大竹: 化学工学, 30, (5), 439 (1966)
- 3) 大竹, 東稔, 松尾: 化学工学, 30, (10), 941 (1966)
- 4) 東稔, 大竹: 化学工学, 30, (6), 495 (1966)
- 5) 大竹, 東稔, 清水: 化学工学, 30, (10), 891 (1966)
- 6) 東稔, 樋口, 阿部, 大竹: 化学工学, 30, (12), 1107 (1966)
- 7) 東稔, 大竹: 化学工学, 31, (1), 31 (1967)
- 8) 大竹, 東稔, 小田: 化学工学, 31, (1), 71 (1967)
- 9) 東稔, 河村, 大竹: 化学工学, 31, (1), 77 (1967)

論文賞

反応系における触媒内のガス拡散に関する研究*

若 尾 法 昭**

三名ある化学工学協会論文賞を頂き大変光栄に存じます。種々御教示下さった東京工大の佐藤一雄教授, 藤田重文教授, 東京大学の矢木栄教授はじめ諸先生に, またこの研究の直接の発端を与えて下さった Univ. of Calif. の Prof. J. M. Smith にも厚く感謝する次第です。

細孔拡散の抵抗は一般に, 触媒反応の速度を低下させ, 反応次数, 活性化エネルギーにも影響を与え, また, ある種の複合反応では反応選択性にも影響することがわかっています。工業触媒はいろいろな面から研究されていますが, 多孔質触媒内の移動現象は化学工学分野であって, 触媒化学などの研究面と相俟って, 触媒の総合的な解明がなされてゆくものと考えます。以下, 細孔拡散に関する記念講演の梗概を記させていただきます。

1. 毛管内の拡散, 流動

1本の毛管(半径 a) 内のガス (i) 拡散流束を N_i , 拡散係数を $D_i(a)$ とすれば^{2,7,9)}

$$N_i = -D_i(a) \frac{dC_i}{dx} \quad (1)$$

表1 毛管内の拡散係数 $D_i(a)$ と permeability 係数 $C_i(a)$

系	式
拡散, 反応系	$D_i^R(a) = \frac{1}{\frac{1}{D_{Ki}} + \sum_j \frac{y_j - (N_j/N_i)y_i}{D_{i-j}}} \quad (2a)$
物理拡散 (2成分) 系	$D_i^D(a) = \frac{1}{\frac{1}{D_{Ki}} + \frac{1 - (1 - \sqrt{M_i/M_j})y_i}{D_{i-j}}} \quad (2b)$
permeability	$C_i(a) = D_{Ki} \frac{1 + \left(\frac{\pi}{4}\right)\left(\frac{2a}{\lambda}\right)}{1 + \left(\frac{2a}{\lambda}\right)} + \frac{a^3 P}{8\mu} \frac{1}{1 + \left(\frac{\lambda}{2a}\right)} \quad (5)$

* 昭和43年5月4日受理

昭和43年度本会論文賞受賞講演

** Noriaki Wakao 横浜国立大学工学部

$$D_i(a) = 1 / \left[\frac{1}{D_{Ki}} + \sum_j \frac{y_j - (N_j/N_i)y_i}{D_{i-j}} \right] \quad (2)$$

$$D_{Ki} = 2v_i a / 3$$

拡散流束比 N_j/N_i は反応系では反応の量論的關係で決まる(この場合 $D_i^R(a)$ とする。表1)。一方, 単なる物理的な拡散系 ($D_i^D(a)$ とする) においては, 2成分では

$$-N_j/N_i = \sqrt{M_i/M_j} \quad (3)$$

なる関係にあることが実験的にわかっている(一般には $\sum N_j \sqrt{M_j} = 0$)。この関係は Knudsen 域のみならず, 通常の分子拡散の領域でも成り立つ実験事実であり, これに基づいて式(2)が導かれたのであるが, 式(3)の関係は Knudsen 拡散係数そのものの比にも等しいため, 初期の研究では多孔質固体内の拡散をすべて Knudsen 域と考えてしまったようである。

毛管内をガスが圧力勾配下に流れる時(流量 Q_i)

$$Q_i = - \frac{C_i(a)}{RT} \frac{dP}{dx} \quad (4)$$

permeability constant $C_i(a)$ にはいくつかの式が提案されている。たとえば¹⁰⁾表1の式(5)のごとくであり, 流量と毛管内平均圧との関係は図1のように最小値をもつ曲線で表わされる。

2. 毛管の一次元配列模型と有効拡散係数

簡単のために図2に示す模型粒子(a)(断面積 A_a , 高さ L , 密度 ρ_p)について考える。模型(b)は半径 $\bar{a}^R$ の均一毛管群が空隙率 f^R なるように配列したもので, (a)と(b)とは反応速度が等しいとする。 $\bar{a}^R, f^R$ を反応系での平均細孔半径およびその空隙率とよぼう。ま

図1 圧力差を有する毛管内のガス流れ

た、粒子 (a) で 2 成分のガス拡散実験を行なったとし、それと等しい拡散流れを示すような均一細孔群の模型 (c) を考え、その半径 $\bar{a}^D$ 、空隙率 f^D を物理拡散系での平均細孔半径、空隙率と称することにする。粒子 (b)、(c) の有効拡散係数はそれぞれ次式で表わされる。

$$D_{ei}^R = f^R \cdot D_i^R(\bar{a}^R) \quad (6)$$

$$D_{ei}^D = f^D \cdot D_i^D(\bar{a}^D) \quad (7)$$

半径 a 、長さ L の毛管 1 本あたりの反応速度 $r(a)$ は反応速度定数を k_s 、有効係数を $E_f(a)$ として、成分 i の 1 次反応であれば $r(a) = 2\pi a L k_s C_{i0} E_f(a)$ 、粒子 (a) については、その単位質量あたり半径 $a \sim a + da$ 間の毛管数を $n(a)da$ とすれば (毛管容積は $dV = \pi a^2 L n(a)da$)

$$2A_s L \rho_p k_s C_{i0} \int_0^{V_i} \frac{E_f(a)}{a} dV \quad (8)$$

一方、粒子 (b) 内の反応速度は

$$2A_s L f^R k_s C_{i0} E_f(\bar{a}^R) / \bar{a}^R \quad (9)$$

よって、式 (8)、(9) より

$$\int_0^{V_i} \frac{E_f(a)}{a} dV = \frac{f^R}{\rho_p} \frac{E_f(\bar{a}^R)}{\bar{a}^R} \quad (10)$$

有効係数 $E_f(a)$ は Thiele 因子 $\phi (\equiv (L/2)\sqrt{2k_s/aD_i^R})$ の関数であり、式 (10) は

(i) ϕ が小さく、 $E_f = 1$ では

$$\int_0^{V_i} \frac{dV}{a} = \frac{f^R}{\bar{a}^R \rho_p} \quad (11)$$

(ii) ϕ が大きく、 $E_f = \phi^{-1} \propto \sqrt{aD_i^R(a)}$ では

$$\int_0^{V_i} \sqrt{\frac{D_i^R(a)}{a}} dV = \frac{f^R}{\rho_p} \sqrt{\frac{D_i^R(\bar{a}^R)}{\bar{a}^R}} \quad (12)$$

これら両式を数値計算すれば未知量 $\bar{a}^R$ 、 f^R を知ることができる。以上では 1 次反応としたが、1 次のみならず、吸着項を含む一般的な速度式でも、 ϕ の大きな域では $E_f \propto \phi^{-1}$ である^{1,3,6,8)}から、上述の $\bar{a}^R$ 、 f^R の算出法は常に妥当である。

ここで興味あるのは、Wheeler¹⁶⁾ の提案した平均細孔半径 $\bar{a}$ の算出式との比較である。

$$\bar{a} = 2V_i / S_{BET} \quad (13)$$

Knudsen 拡散域では $D_i^R(a) = D_{Ki} \propto a$ であるから、式 (12) は

$$f^R = \rho_p V_i = \varepsilon \quad (14)$$

細孔面積を S とすれば $dV/a = dS/2$ であり、式 (11) は

図2 模型粒子

図3 模型な細孔分布

$$S_i/2 = f^R / (\bar{a}^R \rho_p) \quad (15)$$

かくて

$$\bar{a}^R = 2V_i / S_i \quad (16)$$

となり、Wheeler の式は Knudsen 拡散域でのみ成り立つことがわかる。

物理的な拡散系で、粒子 (a) 内の有効拡散係数 D_{ei}^D は、

$$D_{ei}^D = \rho_p \int_0^{V_i} D_i^D(a) dV \quad (17)$$

これと式 (7) との比較から

$$\int_0^{V_i} D_i^D(a) dV = \frac{f^D}{\rho_p} D_i^D(\bar{a}^D) \quad (18)$$

著者紹介 昭和 27 年早稲田大学応用化学科を卒業。一年間の会社勤務で化学工学の必要性を痛感。東京工業大学 (修士)、東京大学 (博士) 大学院化学工学科に学ぶ。ノースウェスタン、カリフォルニア大学留学 (昭 35—37 年)、東大講師、助教授を経て、昭和 40 年より横浜国立大学工学部化学工学科教授。

図4 模型粒子について $f^R - \bar{a}^R$, $f^D - \bar{a}^D$ の関係

(a) ①, ②, ③: NiO-Kieselguhr (I), (II), (III)
④, ⑤: CuO-Cr₂O₃ (I), (II)
⑥, ⑦, ⑧: Al₂O₃ (I), (II), (III)

(b)
図5

例として図3のような細孔分布をもつ粒子を考える。 H_2-N_2 の2成分系拡散では (1atm, たとえば $21^\circ C$), 粒子内の平均モル分率を0.5として

$$\frac{1}{D_{H_2, N_2}(a)} = \frac{1}{0.00117 \times a [\text{Å}]} + \frac{0.634}{0.640} \text{ (sec/cm}^2\text{)}$$

であり, 式 (18) 左辺の数値積分から, $f^D - \bar{a}^D$ が図4に示す曲線のように得られる。一方 $H_2 + A \rightarrow B$ なる接触反応が 1atm, $21^\circ C$ で不活性ガス N_2 の存在下で行なわれ, モル分率は $y_{H_2}, y_A, y_B \ll y_{N_2} \approx 1$ ならば

$$\frac{1}{D_{H_2, R}(a)} = \frac{1}{0.00117 \times a [\text{Å}]} + \frac{1}{0.640} \text{ (sec/cm}^2\text{)}$$

式 (11), (12) を計算すれば, $\bar{a}^R = 42 \text{ Å}$, $f^R = 0.54$ と

なる (図4)。

一方, Wheeler の式 (13) によれば $\bar{a} = 46.5 \text{ Å}$ となり, $\bar{a}^R$ と比較的良好一致している。これは図2の粒子が $10 \sim 1000 \text{ Å}$ 半径の細孔を有しているが, 内部面積に基づく接触反応に関してはマイクロ細孔の寄与が圧倒的なためである。また, f^R は $\epsilon (=0.6)$ より若干小さい。同様に f^D も ϵ より多少小さい値であろうから, 図4から $\bar{a}^D$ は 200 Å 程度となり, $\bar{a}^R \ll \bar{a}^D$ なることがわかる。

3. 触媒内の有効拡散係数

実際の触媒粒子はもちろん図2のような細孔配列ではない。しかし, 目的は細孔配列自体の議論ではなく, 要は $D_{e, R}$, $D_{e, D}$ を推算することであり, このためには最も簡単な模型に基づくのが便利である。実際の触媒では細孔迷宮度因子 k^2 を考慮して次式を仮定する。

$$D_{e, R} = \frac{f^R}{k^2} D_i^R(\bar{a}^R) \quad (19)$$

$$D_{e, D} = \frac{f^D}{k^2} D_i^D(\bar{a}^D)$$

実測の細孔分布 (図5) に基づいて, 式 (11), (12) を計算すれば, Al_2O_3 (III) の例については図6に示すように $f^R = 0.35$, $\bar{a}^R = 26 \text{ Å}$ である。一方, 式 (17) から求めた $f^D - \bar{a}^D$ 関係 (図6) によれば $\bar{a}^D$ は明らかに数百 Å であるが, 定量的値はこの式からだけではわからない。そこで, たとえば仮に, $\bar{a}^R = \bar{a}^D$ として, それに対応する $f^D(\text{at } \bar{a}^R)$ (これは真の f^D ではないので $f^D(\text{at } \bar{a}^R)$ と記す) を求め, これと k^2 との関係をみたのが図7である。低温では k^2 があたたかも小さくなっているが, これは表面拡散の寄与によって実測値が大きくなったためで, 真の k^2 は図中の実線と考えられる。なお, 反応系での有効拡散係数のみを知りたい場合には, 迷宮度因子を物理拡散以外の適当な因子と相関させていた方が便利であり, これは可能である。

つぎに, 工業触媒としては円筒粒子の用いられることが多い。この場合の実際の問題として, 粒子の断面方向と高さ方向とで強度が異なるために細孔拡散も異なるかもしれないという疑問がある。いくつかの工業触媒について断面方向と軸方向との拡散実験を行ない, それぞれの有効拡散係数を求めたところ, 両者の比は $0.8 \sim 1.2$

図6 Al_2O_3 (III) について $f^R - \bar{a}^R$, $f^D - \bar{a}^D$ の関係

であった。反応系の細孔拡散にもこの程度の差があるとして E_f を計算してみると、差がないとした時の E_f に対してその影響は最大で8%であり、普通には無視して差支えない。また、円筒触媒を用いた時の逐次反応の選択性について理論検討したが、球触媒¹⁵⁾の場合とほとんど同一に取扱えることがわかった。

以上の解説において明記しない限り文献は(11~14)によった。御協力頂いた連名の諸氏に感謝する次第である。

主な使用記号

- a : 細孔(毛管)半径
 D_e : 有効拡散係数
 $D_i(a)$: 半径 a の毛管内のガス i の拡散係数
 D_{i-j} : i, j 2成分ガスの相互拡散係数
 D_{Ki} : ガス i の Knudsen 拡散係数
 M : 分子量
 P : 圧力
 S_i, V_i : 粒子単位質量あたりのそれぞれ内部面積, 細孔容積
 $\bar{v}$: 分子平均速度
 y : モル分率
 ϵ : 細孔空隙率
 λ : 分子の平均自由行程
 μ : ガス粘度

図7 細孔迷宮度

- ρ_p : 粒子密度
 上添字
 D : 物理拡散系
 R : 反応系

引用文献

- 1) Chu, C. and O. A. Hougen: *Chem. Eng. Sci.*, **17**, 167(1962)
- 2) Evans, R. B., G. M. Watson and E. A. Mason: *J. Chem. Phys.*, **35**, 2076 (1961)
- 3) Hutchings, J. and J. J. Carberry: *A. I. Ch. E. J.*, **12**, 20 (1966)
- 4) Knudsen, M.: *Annalen der Physik*, **28**, 75 (1909)
- 5) Rao, M. R. and J. M. Smith: *A. I. Ch. E. J.*, **10**, 293 (1964)
- 6) Roberts, G. W. and C. N. Satterfield: *I. E. C., Fundamentals*, **5**, 317 (1966)
- 7) Rothfeld, L. B.: *A. I. Ch. E. J.*, **9**, 19 (1963)
- 8) Schneider, P. and P. Mitschka: *Chem. Eng. Sci.*, **21**, 455 (1966)
- 9) Scott, D. S. and F. A. L. Dullien: *A. I. Ch. E. J.*, **8**, 113 (1962)
- 10) Wakao, N., S. Otani and J. M. Smith: *ibid.*, **11**, 435 (1965)
- 11) 若尾, 山崎, 山田: *化工*, **30**, 159 (1966)
- 12) 若尾, 藤代: *化工*, **30**, 745 (1966)
- 13) 若尾, 舟木: *化工*, **31**, 485 (1967)
- 14) 若尾, 橋: *化工*, **31**, 719 (1967)
- 15) Weisz, P. B. and C. D. Prater: "Advances in Catalysis", Vol. 6, Academic Press, New York, 1954
- 16) Wheeler, A.: "Advances in Catalysis", Vol. 3, *ibid.*, 1951

電解二酸化マンガンの製造技術開発*

中 村 威 夫**・中 野 勝**

序 論

今般電解二酸化マンガン製造装置として昭和43年度化学工学協会技術賞を受賞し感激に堪えない次第であります。特別にすばらしいという程のことはありませんが、ただ固体、粉体、液体をうまく組合せて回分式の装置を集中制御の連続オートメーション方式にしたに過ぎませんが、栄誉ある受賞に對し心より御礼を申し上げる次第であります。

K. K. 鉄興社日向工場は昭和39年8月より着工し、昭和40年5月第1期工事完成、引続き第2期工事に着工し昭和42年1月完成、以後1,000t/Mの操作を維持し現在に至っている(図1参照)。

当工場は宮崎県日向市すなわち日向延岡新産業都市の細島臨海工業地帯にあり、敷地264,000m²、従業員150人、電解二酸化マンガン1,000t/Mを製造している。この工業地帯は工業港を有し水深10m、15,000tの岸壁2バース、3,000tの岸壁3バースを有する。この工業港を利用して原料製品の搬入、搬出を行なっている。

1. 電解二酸化マンガンの用途

当社で製造する二酸化マンガンの用途は、主に乾電池

の減極剤として使用されているが、最近になってテレビ、トランジスタラジオなどに使用されるマンガンフェライト用としての需要のびており、また有機合成用の酸化剤として使用されている。現在乾電池には電解二酸化マンガンと天然の二酸化マンガンが使用され、その比率は40対60位の比率であるが最近になって天然品より電解品への転換が行なわれつつある。第一の理由は乾電池の高級化に伴って不純物の少い二酸化マンガンが要求されていること。第二の理由として電子機器の開発に伴って高性能、小型化が要求され、より高品位の二酸化マンガンが必要となってきたこと。第三の理由としては天然の二酸化マンガンの質量の低下にある。当社の電解二酸化マンガンの約85%は世界各国に輸出している。すなわち、南北アメリカ、欧州、東南アジア、中近東、オーストラリア、南アフリカなどで、輸出されない国を見つかる方が早い位、世界各国に輸出している。乾電池の利用機器としてはつぎの如きものがある。

1. 医療機具：血圧計、脳波計、マツサージ機、安眠器、電灸器
2. 通信器類、測定機器：ガイガーカウンタ、方向探知機、魚群探知機、騒音計、磁束計、記録計、風力計、pH計等
3. 音響機器：トランジスタラジオ、テープレコーダー、フォノプレーヤー、携帯電着等
4. 写真用：セン光球発光器、ストロボ発光器、スライドビューアー、ネガ撰別機等

図1 第2期工事を終えた(株)鉄興社日向工場

* 昭和43年5月13日受理
昭和43年度本会技術賞受賞講演

** Takeo Nakamura・Masaru Nakano (株)鉄興社

図2 電解二酸化マンガン製造工程図(株・鉄興社日向工場)

5. 信号報知器: ブザー, オルゴール, インターホン, 発破器, チャイム, 火災報知器等
6. 日用雑貨品: 石油ガス機具類, ガスライター, 扇風機, 釣具, 鉛筆削り, ロースター等
7. 玩具用: 金属玩具, プラモデル等
8. 時計用: 各種時計
9. 照明灯火用: 懐中電灯, 信号灯等

かも, それぞれが連動しているのがこの装置の特徴である。詳細なデータはノーハウに属するので発表し兼ねるが, 集中制御のコントロール室は図3に示す通りである。

精製した溶液はオートメフィルターで残渣を自動的に分離して清澄液を作り電解槽に注入する。

2. 装置の概要

電解二酸化マンガン製造装置は三つの工程より成っている。すなわち, 原料のマンガン鉱石を粉砕, 溶解, 精製する工程, 精製された電解液を電解して二酸化マンガンを着着させる工程, 最後に着着した二酸化マンガンをそれぞれの用途に従って製品化する工程より成り立つ。工程図を図2に示す。

1. 原料, 溶解, 精製工程

原料のマンガン鉱石はロータリードライヤーで乾燥し, 品位別にオーワービンに貯蔵し, 必要に応じ一定量をホッパースケールで計量配合した後粉砕機で粉砕する。

連続溶解精製槽に連続的にチャージされるものは粉鉱, 電解よりの戻り液, 硫酸, 精製剤そして中和剤である。しかもこれらは全部連続的に一定の比率をもって自動制御でチャージされる。この工程は粉体(鉱石), 液体(戻り電解液), スラリー液(精製剤および中和剤)がそれぞれ混合, 反応, 抽出, 濾過を同時に実施する。個々の装置, および反応などは普通の化学工学の基礎をなすものであるが, 経済的に種々の装置を組合せて, し

(写真左から中村氏・中野氏)

著者紹介

中村威夫: 昭和16年12月東京工業大学応用化学科卒業。卒業教室内田俊一教室, 藤田重文教授のお世話になる。三菱石油 K.K., 軍隊, 川研フアインケミカル K.K. を経て昭和28年(株)鉄興社に入社, 工場技術部, 中央研究所研究室長, 本社技術部長歴任。現在, 取締役開発部長。

中野 勝: 昭和20年九州帝大工学部応用化学科卒業。九大工学部を経て昭和23年12月(株)鉄興社に入社。酒田大浜工場にて塩化ビニール樹脂の工業的製法の研究を行い, 翌24年国内で最初にその工業的生産を行った。工場のソーダ電解製造部長, 技術部長を歴任し, 昭和37年本社技術部に電解二酸化マンガンの日向工場建設計画を行い昭和39年日向工場建設を実施, 現在同工場工場長。

図3 コントロール室

2. 電解工程

各電解槽にチャージする清澄液はフローメーターでコントロールされている。各電解槽の温度はスキヤナーで自動制御をし、電圧はコンセントラメーターで集中監視をする。

電解槽にセットされた極板はある一定期間電着後クレーンで引き上げ、電極送り込み装置に送り込み、この装置により自動的に電極処理装置のチェンコンベヤーに装着して電着物を剥離した後各電極処理を自動的に行ない電極は再び電解槽にセットする。電着物は剥離後つぎの製品処理工程に送られる。

3. 製品工程

電極より剥離した不定形の電解二酸化マンガンを水洗、乾燥、粉碎と連続的に処理する。この工程も上記の如くそれぞれの機器は化学工学的には簡単であるが、それぞれが自動コントロールされると同時に連動している。粉碎工程では適正なる粒度分布が要求される。粉碎した二酸化マンガンはつぎの品質調整工程に送られる。この工程は乾電池原料としての最適の特性を有する如く調整している。この調整したスラリー状の電解二酸化マンガンを連続フィルターにて脱水しそのケーキを乾燥機にて乾燥して袋詰として製品化を行なっている。

結 論

電解二酸化マンガンの装置の概要について説明を行なったが、上記装置は弊社山形工場で完成した回分式製造方式を連続かつ自動化し集中監視制御可能のプロセスとしたことに特徴がある。

なおこの装置を完成するに当たり、御協力を賜った三菱化工機株式会社ならびに東北電機鉄工株式会社およびそれぞれの装置のメーカーに対して誌上を通じ厚く感謝の意を表わす次第である。

技 術 賞

キシリレンジアミン製造技術の確立*

尾 賀 泰 二 郎**

今回、第2回化学工学協会技術賞を受けることと相成りまして、本技術の開発に当ってそれぞれの部所において一致協力して参りました関係技術者は身に余る榮譽と感じ居る次第でございます。われわれ技術者が常に前を向いて新しい、またはより良い技術の開発に努めることは至極当然の習性となっておりますが、実際につき当たる壁は以外に堅たく、以外に厚く容易に打破ことがで

きないこともしばしば経験するところであります。幸にして一つの新しい門戸を開き得ましたことは、技術者としてひそかな喜びを感じるものでございますが、重ねて当協会より表彰をうけ一層の励みを覚えております。

さて、今回の受賞対象となりました首題について今までの経過と概要を御報告させていただきたいと存じます。

本研究を開始したのは、昭和35年に遡るが、その

* 昭和43年5月23日受理

昭和43年度本会技術賞受賞講演

** Taijiro Oga 昭和電工(株)石油化学管理部長

動機は芳香環と脂肪鎖をもったジアミンに用途面から強い関心を抱いたところにあり、如何にして合理的な製造プロセスを組立てるかという仕事に手をつけたわけである。当時、一般的に考えられていたプロセスとわれわれが意図したものはつぎの通りである。

すなわち、炭化水素からアミン合成へのプロセスとしてはカルボン酸を経てこれをアンモニウム塩とし、この塩を熱分解して得られるニトリルを水素添加する法が常道であった。この方法は迂遠なことの他に、それぞれの工程にかなりの費用を要しアミン合成法として満足すべきプロセスとは考えられなかった。したがって、もっと簡略な方法をとるという考えから、キシレンを一挙にアンモニアと酸素と反応せしめ (Ammoxidation)、ニトリルを得るという方法を求めたわけである。

当時、芳香族ニトリル製法としてこのような考えに基づいた製法は工業的には例がなかったので、われわれとしては全く基礎的な研究から出発せねばならなかった。まづこの反応を如何に効率的に進めるかに関して触媒の研究が始められ、さらに反応に伴う大きな発熱の制御、操業の安全性などについての一般的工学研究を進めた。ニトリルの水素添加についても併行的に同様な研究が行なわれたわけである。

上記の図は反応機構の概要であるが、さらに派生する種々の副反応の可能性を含むことは他の一般的化学反応と同様のものである。したがって与える諸条件によって生成物はかなりの変動を伴うものであって工業のプロセスとしての条件探究は重要な要素であった。

また、プロセスにおける系は気、液、固あるいはそれらの混相から成り、物質の工学的取扱いに関しては多く

プロセスフローシート概要

の未知の分野を蔵していたので、パイロットプラントによる解析と実際の解決法が要求されたわけである。約6カ年の研究のすえ、われわれは化学的、工学的知見をもとに一つのプロセスを組上げ、プラントとして運営するメドを立てるに至った。概要を図示すれば上図の通りである。

すなわち、キシレン、アンモニアおよび空気の混合ガスをつくり、これを予熱器を経て酸化反応器に供給して反応させた。反応によってキシレンのメチル基はシアノ基に変化しニトリルとなる。この際生成したニトリルは融点が高く (イソフタルニトリル: 161°C, テレフタルニトリル: 224°C) 常温においては固体であるが、他の

著者略歴

大正11年8月18日東京に生る。

本籍：東京都千代田区
神田須田町 2-17
—11

現住所：東京都杉並区清
水 3-15-19

学歴・職歴：

昭和17年9月 米沢高等

工業学校応用化学科卒業

昭和20年9月 東京工業大学応用化学科卒業 同学研究嘱託

昭和24年1月 昭和合成化学工業株式会社入社

昭和32年5月 昭和電工株式会社入社

同社 中央研究所勤務
石油化学開発部勤務
千鳥工場勤務を経て
現在 石油化学管理部長

学位：

昭和37年12月 工学博士 (アルデヒドコリジンの製造とその利用研究)

主なる研究歴：

- 酢酸ビニル製造技術の研究
- アセトアルデヒド誘導体の合成研究
- レップ反応の研究
- 低級オレフィンオキシドの製造研究
- アルデヒドコリジン製造研究
- 芳香族炭化水素のアンモキシデーション並にキシリレンジアミンの製造・応用研究

キシリレンジアミンの一般的物理性質

分子量	136.2
凝固点	メタ体 14.1°C
	パラ体 62.5°C
	メタ/パラ=70/30 混合 約 12. °C
d_4^{20}	1.051
粘度 (20°C)	6.8 c. p.
表面張力 (20°C)	48 dyne/cm
屈折率	1.5709
引火点 (クリーブランド O.C.)	143°C
蒸気圧	100°C 0.35 mmHg
	150°C 8.8 "
	200°C 120 "
	(推定) 247°C 760 "
比熱 (30°C)	0.452 cal/g/°C
燃焼熱 (30°C)	8490 cal/g
融解熱 (12°C)	37.2 cal/g
蒸発潜熱 (50~150°C)	139.8 cal/g
透電率	メタ体 7.42
	パラ体 6.25
	メタ/パラ=70/30 混合, 6.98
溶解性: 次のものに可溶	
	水, 低級脂肪族アルコール, アセトン, MEK, クロロホルム, クロロベンゼン, 芳香族炭化水素, ビリジン, ジエチルエーテル, 酢酸エチルなど
次のものに難溶	
	石油エーテル, n-ヘキサン, シクロヘキサンなど
毒性: マウスに対する経口投与	$LD_{50}=1.75 \text{ g/kg}$

熱ガスとともにガス状でニトリル捕集器に入り、冷却されて固体ニトリルとして分離される。ニトリル分離後のガスからは余剰のアンモニアを回収し、アンモニアは再び原料系にもどし、他は無毒化して放出する。固状ニトリルは溶媒を添加し連続的に水添反応器に供給され、触媒存在下に加圧水素によって水素添加シアミンに変化するが、この際、芳香環の水添、脱アンモニアを防止する

ことが肝要である。

反応終了後、溶媒は回収され循環使用に供され、粗ジアミンは精留して夾雑物を除去し、純ジアミンが得られるというプロセスである。

図式化すれば比較的簡単なものであるが、きわめて多くのユニットプロセスから成り、各エンジニアの密接なる協力が何にもまして必要であった。

かくして昭和 41 年に初めてプラントを建設し、昨年初より順調に稼動、生産を続けている次第である。

本プロセスの内容については、技術上の機密に属するものが多く、詳細を報告しかねるが、以上述べたことで、大かたの御理解を賜りたい。なお、私どものプラントは、原料キシレンの異性体に対応してメタキシレンからはメタジアミンを、パラキシレンからはパラジアミンをつくり得るフレキシビリティーをもっているが、主として経済的な理由からメタ・パラ混合キシレンを原料として、混合ジアミンを生産している現状である。

これまで述べたように、このジアミンは芳香環と脂肪鎖の両者をもっているために、従来市場にある芳香族ジアミンまたは脂肪族ジアミンとも異った性質をもっており、用途面でもいくつかの特色が見いだされている。ここで、逐一それらを御紹介する余裕がないが、ポリアミド系ハイポリマーの素材として合成繊維、フィルム分野に、ジイソシアネートとしてポリウレタン分野に、またエポキシ樹脂硬化剤、染色助剤、ゴム薬、離型剤などの多岐にわたる分野で新しい製品の実用化が推し進められている。キシリレンジアミンの物理性質を別表に示したので、御参考にしていただければ幸いである。

紙数の関係もあり、少々舌足らずの話となったが、本件受賞者一同を代表して御報告させていただいた次第である。

化学プロセス汎用シミュレータの開発*

矢 島 敬 二**

受賞者を代表して筆を執ることは、いささか不適任のように思うが、作業全体の推進者の立場から述べてみたい。日本科学技術研修所電子計算機センターは、財団法人日本科学技術連盟の姉妹機関であり、昭和35年に設立され、現在まで8年間にわたって産業界における電子計算機の利用の普及に微力をつくしてきた。今回技術賞を受賞した作業は、昭和40年の終りごろから準備が進められ、41年に始められたものである。ここでは、なぜこういう仕事をやったのか、どんな経過をたどり、どんなものができ、そして現在どんな考えをもっているか、といったことを述べてみる。

いったい、化学工業というものを眺めてみると、他の産業とはかなり違った特徴があるのではないかと感じる。まず第1には、技術進歩が早く、企業間の競争がはげしいことである。このために化学プロセスの生命は一般に短かく、したがってそれらプロセスの製作にあたっては経済評価を十分に行なっておかないと競争には勝てないということになる。設計段階において、運転の状況も含めた最適化がはかられるという、きびしい事情が化学工業にはあるわけである。

第2には処理工程の複雑さが指摘される。副産物があるいろいろあり、プロセス構造が高度に錯綜しているため全体として経済的に評価しておかなければならない。

このような理由から、化学プロセス全体の各種の特性を総体的につかむことがいろいろと試みられている。ある場合には、特定のリアクターやプロセスについて解析が行なわれ、ある場合には化学プロセスを全体として解析する手法が使われている。最近の電子計算機の発展にはめざましいものがあるので、これを活用してプロセスの解析を行なうことにも努力が払われている。この場合には、プロセスを一般的に扱うプログラムをつくっておき、特定のプロセスを扱うさいにはデータを指定して解析する。その一つの例としてIBM社の子会社であるサービス・ビューロー・コーポレーションでつくられたGIFSというプログラムがある。GIFSというのは、generalized interrelated flow simulationの略である。この

プログラムは日本においても広く使われており、全体としてたいへんすぐれたプログラムである。しかし、このプログラムについてくわしく事情を調べてみると、使用上の問題点がいろいろとあることがわかる。

たとえば、重要な点はこのプログラムの内容を知ることができず、データを与えると答えは出るわけなのだが、目的に応じた改造が不可能であったということ、そのほか、機能上の点からもいろいろと問題があり、この種のプログラムとしてすぐれたものをわが国において開発することは大きな意義をもつものと、われわれは考えた次第である。

そこで、われわれはかねてから、各種の活動において御協力を願っている研究者の方々との連携のもとに、いわゆる産学協同してこの作業を進めることを考え、全体の指導を東京大学工学部の森口繁一教授にお願いするとともに、数値計算とグラフ理論の応用という面から立教大学理理学部の藤川洋一郎助教授、東京大学工学部の伊理正夫助教授、また化学工学の面では東京大学工学部の大島栄次助教授に研究協力を依頼し、委員をお願いした。また、この事業に協力願えることになった化学工業に関係する6社からは研究委員就任をお願いした。さらに、わたくしどもの計算センターが、これらの委員会で定められた作業を行なうという体制を整えた。

こうして、昭和41年の1月にJUSE-GIFS委員会が発足した。JUSEというのは、わたくしどもの会社の略号である。この委員会の仕事は、まずIBM社のGIFSの使用経験をもつ会社側の研究委員の希望をきき、これを中心にしてプログラムの作成方針を定めることであった。その方針について述べるまえに、ここでプログラムがどのようなものであるかを述べるのがよいかと考える。

われわれは現実の化学プロセスを模擬して特性をつかもうとするのであるが、そのためにはまずプロセスのモデルをつくる必要がある。そこで蒸留、抽出、反応、吸収などの標準的な操作、いわゆる単位操作、これを今後unitともよぶが、これを構成要素とした。

たとえば、図1は2塩化エチレン生成プロセスの概念図であるが、ここで反応器とか精製塔が単位操作とよばれるものである。さて、このプロセスに投入される材料

* 昭和43年4月30日受理

昭和43年度本会技術賞受賞講演

** Keiji Yajima 日本科学技術研修所

図1 2塩化エチレン生成系の概念図

図2 2塩化エチレン生成系のフローシート

は塩素とエチレンであり、製品として2塩化エチレンが生成されるのであるが、反応器には精製塔で分離された塩素も、原料と同時に入るわけで、いわゆるリサイクルを形成している。

したがって、われわれは単位操作に対する物の流れを特徴づける必要がある。それが図1の矢印で示されているわけで、これを stream とよぶが、矢印に流れの中味を書いておけばプロセスが規定できる。

さて、これでプロセスは単位操作と流れとによって記述されたが、ここで1例として、毎時100モルの塩素とエチレンが流れこんでくるとき、定常状態において製品としての2塩化エチレンのモル流量はどれだけになるか、という問題を考えてみたい。このときには、単位操作について機能を規定しておかなければならない。それは、図1にあるように反応器における転化率が90%であること、精製塔の回収率が塩素98%、エチレン92%、2塩化エチレン0.1%であるとして規定できる。また、この図1では精製塔から反応器にもどされる流れで、モ

ル流量の5%がある目的のために他の工程に投入されていると考える。

以上で特徴づけられた化学プロセスから、われわれは計算のためにつぎの図2のようなフローシートをつくることになった。この図からわかるように、流れに1からはじまる通し番号をつけた。この流れは、化学的狀態を規定する温度、圧力、蒸気率、熱量、モル流量によって特徴づけられる。こうして規定された流れの各特性値を変化させるのが単位操作である。つまり、単位操作は流れ込む stream に関するいろいろな特性量と、流

出する各特性量との関数関係を与えるものと解釈できる。たとえば、単位操作の第1のものはSTADというもので、これは stream add という意味を示しており、働きは stream 1と8を加えて、stream 3とするもので、stream 1と stream 8のモル流量と熱量の和が stream 3のモル流量、熱量となる。これ以外の温度、圧力、蒸気率については関数関係はない。図2のその他のREACT、CRSEP、SPLTはそれぞれ reactor, component R separation (Rは蒸気率をあらわす)、stream split というこ

とばの略でSTADと同じようにそれぞれ機能が規定されている。このような unit が JUSE-GIFS では約30ほど用意されている。こうして、各 stream に対する特性値を変数と考えるとこれらがいくつかの関数関係で結ばれているわけで、この連立方程式のなかの未知数を定めることがわれわれの課題となる。この場合 unit は一般的に書かれているため、変数として扱っているもののなかには、あとの計算のためには不必要なものがでてくる。たとえば、反応器の温度を400℃で操作するというときには、反応器に入る前の unit からの stream の温度は何度でもかまわない、ということになる。

このようにして、むだな計算をはぶいて連立方程式の個数を減らすことが必要となる。また、リサイクルを含んでいるためにくり返し計算がある場合には、計算が収束したあとで求めればよい変数と、収束させる計算に直接関係のある変数とを分けることができる。JUSE-GIFS ではグラフの概念を応用して連立方程式の整理を行なっている。これは実は IBM 社の GIFS と大きく異なるところであって、これによって JUSE-GIFS の機能は大きくなった。

さて、図2のように整理されたプロセスを解析するには、計算機にかけるためにインプット・データとして整理をされる必要がある。これには JUSE-GIFS DATA SHEET という専用のデータ・シートが用意されているので、これを使った。たとえば、SYSTEM STRUCTURE を示すデータ・シートを図3に示すが、ここでは、このプロセスが3個の components, 9個の streams, 5

著者略歴

昭和5年8月9日東京に生れる

学歴・職歴

昭和31年3月 東京都立大学理学院数学科大学院修士コース卒

昭和31年4月 東洋経済新報社出版局入社

昭和35年3月 日本科学技術研究所電子計算機センター入社

現在 同センターディレクター

東京経済大学助教授

PROBLEM		WRITTEN BY		PAGE 5 OF	
1	OUTPUT FORMS				
2	QUANTITIES NOT REQUIRED TO BE PRINTED OUT (I, P, R, V, L, F)				
3	UNIT SYSTEM FOR OUTPUT (K, L, LB, G)				
4	GRAPH STRUCTURE				
5	VARIABLE TABLE				
6	SEQUENCE OF COMP.				
7	END				
8					
9					
10					
11					
12					

図3 データシートの例

(0 6) FINAL RESULTS				PAGE 5
STREAM 9 PRODUCT				
COMPONENT	MOLES/HR	MOLE FR	LBS/HR	WT. FR.
1 CL ₂	0.3674	0.0037	26.0861	0.0027
2 C ₂ H ₄	0.8766	0.0088	24.5453	0.0025
3 C ₂ H ₄ CL	98.6144	0.9875	9762.8250	0.9948
TOTAL	99.8584	1.0000	9813.4564	1.0000

図4 計算結果の一部

個の units からなることが指示され、つぎには、系全体の基本となる温度、圧力が指示されている。そして、このシステムで利用する単位系が LB 系であることを指示しているのがつぎの行である。LB 系を採用しているのは、IBM のマニュアルの例題と同じものを使うことを示すためである。このようなデータ・シートを 10 枚ほど書いて、次にカードにパンチする。これを計算機に読ませると、図 4 のような結果が印刷される。もちろん、これは結果の一部であるが、たとえば stream 9、すなわち最終製品の 2 塩化エチレンを含む流れでは同製品は毎時 98.61 モルの流量であることがわかるわけである。

以上が、この JUSE-GIFS プログラムの内容の説明であるが、どういう点に特色があるかを示すには、このプログラムを作成するにあたって決めた方針を紹介すればよいであろう。基本的な方針となったのはつぎのようなことである。

1) 単位操作のプログラム上の名前やデータの構造などに関しては、IBM の GIFS とできるだけ多くの共通点をもたせること、これは、使用上の無駄な勉強をなくすためである。

2) アセンブラ言語を使わずに FORTRAN でプログラムを書く。これは、利用者によるプログラム変更を容易にするためである。

3) 多数の量がたがいに複雑に関連している大規模な系を処理するために、系のグラフ表現という概念の助けを借りること。これについては先に述べたが、これによ

って連立方程式の解法として直接反復法だけでなく、ニュートン-ラフソン法の利用も可能となり、解の収束を早めることができるようになった。

4) システムの入口の値を与えて、出口の値を求める open simulation のほかに、入口量以外の値を与えてそれに見合う装置のパラメータや供給量を定める controlled simulation を可能とすること。

5) 初期値、計算法の指定、パラメータの修正の指定ができるようにして、連続して多くの事例研究が実施できるようにすること。

6) 用意された標準の unit 以外に、利用者が適当に unit を追加することを可能にすること。

このような方針のもとに、各種の仕様を定めてプログラムを作成した。プログラムの大きさは、FORTRAN の文、すなわち、カードの枚数にして、約 2300 あるが、昭和 41 年 8 月までにはほぼこの作業を終え、以後翌年 3 月まで、プログラムの修正整備を行なった。作成にあたっては、原子力産業会議に所属する CDC 3600 を使用したが、昭和 41 年の 4 月 1 日に計算機を使用しはじめてから翌 42 年の 3 月末までに、総計 3 時間 52 分計算機を使った。なお、使用回数は 68 回である。

CDC 3600 は磁心記憶装置 96 K 語であるが、開発参加会社の多くは 32 K 語のものが標準であったから、96 K 用を作成してからこれを 32 K 用に縮小した。

また、昭和 42 年 4 月から昭和 43 年 3 月までは、引き続いて第 2 期の作業を行なったが、この期には実際に使用した上での経験にもとづいて機能の拡大を行なう一

方、各種の利用法を開発するという考え方で進めた。重点となったのはつぎの諸点である。

1) 事例研究のさいの初期値の指定における機能を拡大して、研究の便宜をはかる。

2) 非線形連立方程式の解法において減速係数を利用して、振動と発散を防ぐ。

3) ある unit の変数の値、たとえばパラメータの値などを他の unit で利用できるようにする。

4) 物性定数を表としてではなく、計算式としても与えることができるようにする。

これら以外に、コスト計算に DUMMY というサブルーチンを利用すること、遅延 unit の DELAY を利用する研究などを行なった。

現在は、研究の第3期に入り、この JUSE-GIFS プログラムを含むような、さらに大きなプログラムシステムを考えるために、開発各社の協力のもとに委員会において検討を進めつつある。

なお、上記のプログラムの使用説明書は公開されており、日科技連出版社が“JUSE-GIFS プログラム利用の

手引き”の配布元になっていることを紹介しておく。

最後に、受賞者を代表いたしまして研究開発に御協力いただいたつぎの研究委員の方々、味の素株式会社の西村俊昭氏、石川島播磨重工業株式会社化工機事業部の片山章氏、帝人株式会社生産技術研究所設備研究室の笹野忠久氏、東洋レーヨン株式会社システム部の吉田格郎氏、日産化学工業株式会社技術部の安部季夫氏、三井石油化学工業株式会社技術部の盛本靖夫氏に厚くお礼申し上げます。

また、第2期において参加された三井化学工業株式会社、東亜合成化学工業株式会社、株式会社日立製作所、徳山曹達株式会社、三菱化成工業株式会社、丸善石油株式会社の関係各氏に対し、御協力いただいたことを厚くお礼申し上げます。

われわれは、今後も、このような産学協同の事業が成功し、日本の産業の発展に寄与することを心から希望するものであります。

書評

Clark, Hansen 共著
井本立也、ほか訳

「反 応 器 計 算 法」

発行所 化学同人（京都）
価 格 1,200 円

原書名は“Numerical Methods of Reactor Analysis”, Advances in Nuclear Science and Technology, Vol. 3 で、これからわかるように、“Reactor”は訳者らの専門である化学反応器ではなく、原子核反応器を意味する。本書は“原子核反応器の分野において用いられる数値解析の原理に関する入門書”とうたっているが、主内容は“工学の分野”と言葉を入れ換えてもよいほどで、専門違いの訳者らが訳出した動機もこの辺にある。全編は次の6章

- 第1章 1次方程式と行列
- 第2章 差分方程式
- 第3章 方程式の数値解法
- 第4章 多数の組分け拡散法

第5章 輸送方程式

第6章 モンテカルロ法

と4つの付録とから成る。

各章の内容は数値解析法やその応用に関する話ではなく、その原理に関する数学的事項の解説でしかない。例題はなく、章末の問題も大部分は数学の練習で、わずかに中性子や炉に関する応用問題があるが、これも数学の問題に近い。本書は数学的な厳密さを幾分ゆるめて、物理学をはじめ工学一般に用いられている数値解析法の、原理的な数学的知識を理工系学生に植えつけるといった目的に適しているように思われる。原子炉工学以外の読者には若干“反応器”という題名が気になるだろうが、これにこだわる必要はない。

各章の本文中には応用や具体的な表象を与えるための例題がなく、このことがかえって読者の頭にすがすがしい知識を残す。そのほか細かい点では、引用文献が豊富で、より突込んだ知識を欲する人のためには便利である。また、必要な用語には邦訳のあとに英語名が並記されているのも親切で、ありがたい。

本書は、これにそれぞれの方面の適用例を加えて学部高学年または修士課程の教科書として用いたら、さぞかし学生に喜ばれるだろうと思う。そのほか、数値解析の立場から必要な数学的知識を整理しておこうという人にもノート代りになろう。

[山口賢治]