Literature cited

- 1) Belck, L.H.: *A. I. Ch. E. Journal*, 1, 467 (1955)
- 2) Hirata, M. and H. Komatsu: *Kagaku Kōgaku*, 30, 989 (1966)
- 3) Hirata, M., H. Komatsu and Y. Misaki: *Kagaku Kōgaku*, 31, 1184 (1967)
- 4) Hirata, M., H. Komatsu, I. Suzuki and T. Ishikawa: The 1st Autumn Meeting of Chem. Eng. Soc., Japan, Oct. (1967)
- 5) Lapidus, L.: *Digital Computation for Chemical Engineers*, 88 (1962)
- 6) Marek, J.: *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* 19, 1055 (1954)
- 7) Marek, J.: *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 21, 269 (1956)
- 8) Othmer, D.F., S. Berman, H. Isbenjian and A. Sedoff: *Ind. Eng. Chem.*, 40, 2139 (1948)
- 9) Othmer, D.F. and C.E. Leyes: *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.*, 41, 157 (1945)
- 10) Yamada, I., H. Sugie and R. Sugiyama: The 6th General Symposium of Chem. Eng. Soc., Japan, Nov. (1967)
- 11) Yamada, I. and R. Sugiyama: The 34th Annual Meeting of Chem. Eng. Soc., Japan, Apr. (1969)

連続式攪拌槽の自由液面による2種のガスの同時吸収*

寺本正明**・磯田直志**

橋本健治**・永田進治**

京都大学工学部 化学工学科

緒 言

2種のガスが液相に溶解し、液相でガス同士が反応する例は石膏法による硫酸製造プロセスにおけるCO₂とNH₃の水中への同時吸収などにみられ、工業的に重要であるが、このような場合のガス吸収速度に関する化学工学的研究はあまり報告されていない。Hatch, Pigford⁶⁾および著者ら¹²⁾は先に液柱塔あるいは濡壁塔を用いてCO₂とNH₃の水中への同時吸収実験を行ない、CO₂の吸収速度が浸透説に基づく理論^{11,12)}とよく一致することを示した。しかしながら、それらの実験では気液接触時間が短いため、反応速度と物質移動速度の比を表わすパラメータ γ_i の値が小さい範囲に限られている。そこで著者らは γ_i が比較的大きな範囲でガス吸収速度を解析するため、気液両相とも連続式の定界面積型攪拌槽(自由表面攪拌槽)を用いてCO₂とNH₃の同時吸収実験を行ない、CO₂の吸収速度を境膜説に基づく吸収理論と比較、検討した。

1. 理論解析

1.1 基礎方程式

2種のガスA, Bが液相に溶解し、液相で

で表わされる2次不可逆反応が起こる場合について、各ガスの吸収速度を境膜説に基づいて解析する。液境膜内での各成分ガス濃度に関する基礎方程式は、次式で示される。

$$\frac{d^2a}{d\xi^2} = \gamma_i^2 ab \quad (2)$$

$$\frac{d^2b}{d\xi^2} = \frac{\gamma_i^2}{r_{BqB_i}} ab \quad (3)$$

連続式攪拌槽型気液反応器の模式図をFig. 1に示すが、この形式の反応器に対するEqs.(2), (3)の境界条件は

Fig. 1 Schematic diagram of continuous stirred tank reactor

* <Simultaneous Absorption of Two Gases into Free Liquid Surface of Continuous Stirred Tank>

Received on May 25, 1970

化学工学協会第1回秋季大会(大阪, 1967年10月13日)にて研究発表

** Masaaki Teramoto, Tadashi Isoda, Kenjia Hashimoto and Shinji Nagata (Dept. of Chem. Eng., Kyoto Univ., Kyoto)

次式で与えられる。

$$\xi=0; a=1 \quad (4)$$

$$b=1 \quad (5)$$

$$\xi=1; -\frac{da}{d\xi} = \gamma_i^2 \delta ab + \frac{a}{\theta} \quad (6)$$

$$-\frac{db}{d\xi} = \frac{\gamma_i^2 \delta}{r_B q_{Bi}} ab + \frac{b}{r_B \theta} \quad (7)$$

$$a=a_L \quad (8)$$

$$b=b_L \quad (9)$$

ここに $a=C_A/C_{Ai}$, $b=C_B/C_{Bi}$, $\gamma_i = \sqrt{k C_{Bi} D_A} / k_{iA}$, $r_B = D_B/D_A$, $q_{Bi} = C_{Bi}/\nu C_{Ai}$, $\delta = (\nu - x_i)/x_i$, $\theta = k_{iA} a_i t$, $a_i = S/V$, $t = V/L$ である。Eqs. (6), (7) の右辺第2項は液本体の流れによって反応器から排出される A, B の量を表わすが、液回分式の場合は液滞留時間を表わすパラメータ θ が無限大とみなせてこの項は消える。基礎方程式は非線型の二点境界値問題に属し、解析解は得られないので、Runge-Kutta-Gill 法により積分して数値解を求め、 A, B 両ガスの修正反応係数 β_A^* , β_B^* 対 γ_i 線図を得た。ただし、

$$\beta_A^* = N_A/k_{iA} C_{Ai} = -(da/d\xi)_{\xi=0} \quad (10)$$

$$\beta_B^* = N_B/k_{iB} C_{Bi} = -(db/d\xi)_{\xi=0} \quad (11)$$

なおつぎの場合に対しては解析解が得られる。

(a) $r_B q_{Bi} = \infty$ のとき β_A^* は擬1次反応を伴うガス吸収に対する修正反応係数と一致する。

(b) $r_B q_{Bi} = 1$ かつ γ_i が充分大きくて $a_L = b_L = 0$ のとき¹³⁾

$$\beta_A^* = \beta_B^* = \sqrt{2/3} \gamma_i \quad (12)$$

また Eqs. (2), (3) より反応項を消去し、境界条件 Eqs. (4)~(9) のもとで積分すれば β_B^* と β_A^* および b_L と a_L の関係が得られる。

$$\beta_B^* = \frac{1}{r_B q_{Bi}} \left(\beta_A^* + \frac{r_B q_{Bi} - 1}{\theta r_B + 1} \right) + \frac{a_L}{r_B q_{Bi} \theta} \left(\frac{\theta + 1}{\theta r_B + 1} - 1 \right) \quad (13)$$

$$b_L = \frac{a_L(1 + 1/\theta) + r_B q_{Bi} - 1}{r_B q_{Bi}(1 + 1/\theta r_B)} \quad (14)$$

1.2 近似解

Van Krevelen ら¹³⁾ によれば2次反応を伴う反応吸収速度は液本体における液側成分の濃度よりもむしろその界面濃度に依存するという。そこで2種のガスの同時吸収に対してもこの考え方を採用し、境界内での B の濃度はその界面濃度 C_{Bi} に等しく均一であるとして A の吸収速度の近似解を求めた。境界内の A の濃度分布および修正反応係数 β_A^* は次式で表わされる。

$$a = [\sinh \{\gamma_i(1-\xi)\} + a_L \sinh \{\gamma_i \xi\}] / \sinh \gamma_i \quad (15)$$

$$\beta_A^* = (\gamma_i / \tanh \gamma_i) (1 - a_L / \cosh \gamma_i) \quad (16)$$

Eqs. (14), (15) を Eq. (6) に代入すると次の2次方程式が得られ、 a_L はその正根として求まる。

$$\{\gamma_i \delta (1 + 1/\theta) \sinh \gamma_i\} a_L^2 + \{ (r_B q_{Bi} - 1) \gamma_i \delta \sinh \gamma_i + r_B q_{Bi} (1 + 1/\theta r_B) \{ \sinh \gamma_i / (\theta \gamma_i) + \cosh \gamma_i \} \} a_L$$

$$- r_B q_{Bi} (1 + 1/\theta r_B) = 0 \quad (17)$$

Eqs. (13), (16), (17) より β_A^* , β_B^* と γ_i の関係が得られる。

1.3 計算結果および考察

基礎方程式 Eqs. (2), (3) の数値解による β_A^* , β_B^* vs. γ_i 線図を Fig. 2 の実線 (β_A^*) および破線 (β_B^*) で示す。 $r_B q_{Bi} = 1$ に対する β_A^* は $\gamma_i > 3$ の範囲で Eq. (12) による計算結果と一致し、その値は近似解すなわち Eq. (16) で与えられる $\beta_A^* (\approx \gamma_i)$ の $\sqrt{2/3} \approx 0.82$ 倍である。Fig. 3 は $r_B = r_B q_{Bi} = 1$ の場合、すなわち Eqs. (2), (3) から明らかのように A, B の濃度分布が一致する場合の両成分の境界内における濃度分布を γ_i の種々の値に対して示したものである。図に示すように B の濃度は気液界面近傍で急激に低下しており、Van Krevelen の近似法を2種のガスの同時吸収に拡張するのは非常に大胆であるといえる。それにもかかわらず近似解の誤差が18%程度に過ぎないことは興味深い。これは A の吸収速度が B の界面濃度に大きく影響され、液本体の濃度にはほとんど無関係であることを示すものである。また $r_B q_{Bi} > 5$ であれば数値解と近似解はよく一致し、その誤差は1%以内である。 γ_i が非常に小さい範囲では、各成分が反応によって消費される速度よりも液の流れによって吸収器外へ持ち去られる速度が支配的になるので、 β_A^* , β_B^* は $r_B q_{Bi}$, γ_i , δ にあまり影響されず、液平均滞留時間を表わすパラメータ θ のみの関数となる。 $\gamma_i \rightarrow 0$ では両ガスの吸収は物理吸収となり、 β_A^* は $1/(1+\theta)$ に、また β_B^* は $1/(1+r_B \theta)$ に漸近する。しかし γ_i が小さくても θ が大きければ β_A^* , β_B^* は反応による影響を受け、 δ , γ_i の値によって変化する。Fig. 2 の1点鎖線は Eqs. (16), (17) で与えられる近似解を示すが、 $\gamma_i < 0.6$ では数値解とよく一致し、また $\gamma_i > 2$ では $r_B q_{Bi} = \infty$ に対する解析解 (key 8, 9 の曲線) と一致する。また浸透説に基づく β_A vs. γ_i の関係¹³⁾ を2点鎖線で示したが、 $\gamma_i > 1$ の範囲では境界説に基づく β_A^* vs. γ_i 線図とはほぼ一致する。

2. 実験装置および実験方法

境界説に基づく2種のガスの同時吸収理論を検証するため CO_2 と NH_3 の水中への同時吸収実験を行なった。実験装置のフローシートは前報¹²⁾ とほぼ同じである。実験に用いたガス吸収器は Fig. 4 に示した連続式攪拌槽 (定界面積型攪拌槽) である。この反応器は回分式ではなく気液両相とも連続式になっているため、定常操作が可能であること、擬定常状態を仮定しなくても吸収速度の解析ができることなどの特徴をもつ。攪拌槽は直径10 cm、高さ19.5 cm のアクリル樹脂製円筒で気相側と液相側共に攪拌翼を備えている。ガス側の攪拌は永久磁

Fig. 2 β_A^*, β_B^* vs. τ_i diagram

石を利用したもので槽外側に取り付けた永久磁石が槽の周囲を回転すると、それとともに槽内のガス攪拌翼（2枚羽根パドル）に取り付けた磁石が回転し、ガス相の攪拌が行なえる。液側の攪拌翼は8枚羽根変形タービンであり、これを液深さのほぼ中央に取り付け、90°の往復動攪拌機により駆動する。回転数が350rpmまでの範囲では、液の自由表面の乱れは小さく、気液界面積は一定に保たれているとみなされる。使用したCO₂、NH₃はいずれも純度99%以上のものであり、また吸収液は十分に脱気したイオン交換による精製水である。反応吸収実験において、CO₂とNH₃のみを混合すると、カルバミン酸アンモニウムが析出するので空気を混入してこれを防止した^{6,12)}。ガスは攪拌槽の外周に沿って備えつけられたガス分散器に入り、槽壁にけられた36個の穴(径4mm^φ)より液面上に送られる。液およびガスを所定の流量、温度(25°Cおよび30°C)に調節して、ガス吸収器

Fig. 3 Concentration profile of A and B in liquid film

に送り反応器内の液体積を液面調節計により700ccに保って定常状態に達せしめた後、出口液を採取しCO₂およびNH₃の濃度を分析した。液分析¹²⁾はCO₂の物理

① gas outlet	⑨ paddle impeller in gas phase
② bearing guide	⑩ flange
③ pulley	⑪ bearing
④ magnet	⑫ gas inlet
⑤ gas distributor	⑬ stop ring of paddle impeller
⑥ liquid inlet	⑭ liquid surface
⑦ modified vaned disc for liquid agitation	⑮ gas distributor hole
⑧ mercury seal	⑯ liquid outlet

Fig. 4 Schematic diagram of continuous stirred tank reactor with free liquid surface

Fig. 5 Liquid phase mass transfer coefficient of CO₂

吸収では Winkler 法, NH₃ の物理吸収では中和滴定法, CO₂ と NH₃ の同時吸収では Warder 法により行ない, これらの方法で求めた全 CO₂, 全 NH₃ の濃度と液の流量よりガス吸収速度を求めた。

3. 物理吸収実験

CO₂ と NH₃ の同時吸収実験結果を境膜説に基づく理論解と比較するには γ , β_A^* などに含まれる液境膜物質

Fig. 6 Gas phase mass transfer coefficient of NH₃

移動係数 k_L , および CO₂ と NH₃ の界面濃度の推算に必要なガス境膜物質移動係数 k_g を知る必要がある。そこで反応吸収実験に先立ち, 物理吸収実験を行なった。

3・1 CO₂ の物理吸収実験

液側回転数を 100~340rpm の範囲で変化させて純 CO₂ の水中への物理吸収実験を行ない, CO₂ の液境膜物質移動係数 k_{LA} を測定した。実験結果を Fig. 5 に示す。 k_{LA} は回転数の 0.75 乗に比例しているがこれは既往の実験結果^{5,6)} とほぼ一致する。なお液流量が 0.7~3 cm³/sec の範囲では k_{LA} に対する液流量の影響は認められなかった。

3・2 NH₃ の物理吸収実験

ガス側および液側の搅拌翼回転数を変化させて NH₃ と空気の混合ガスから NH₃ の水中への吸収実験を行ない, NH₃ のガス側物質移動係数 k_{gB} を測定した。混合ガス中の NH₃ のモル分率は 20~45% の範囲である。NH₃ の吸収速度式は

$$N_B = k_{gB}(p_{B0} - p_{B1}) = k_{LB}(C_{B1} - C_{B2}) \quad (18)$$

で表わされ吸収器出口での NH₃ の濃度 C_{B2} を測定すればこれと水の流量から N_B が求まる。先に求めた CO₂ の液境膜物質移動係数 k_{LA} と NH₃ の液境膜物質移動係数 k_{LB} の間に

$$k_{LB} = k_{LA} \times (D_B/D_A) \quad (19)$$

の関係が成立するとして k_{LB} を推算すれば C_{B2} が計算され, つぎに $p_{B1} = H_B C_{B1}$ より p_{B1} をまた NH₃ と空気の流量比から p_{B0} を求めれば, Eq.(18) より k_{gB} が計算される。Fig. 6 は以上のようにして求めた k_{gB} を液側回転数 n に対して点綴したものであるがデータのバラツキが大きく, 十分な精度をもつ相関式を得ることはできなかった。またガス側の回転数は k_{gB} に対して傾向的な影響を与えなかったがこれは回転数が 67~150rpm の比較的低い範囲に限られていたため搅拌効果が弱かったことによるものと思われる。

4. CO₂, NH₃ の同時吸収

4.1 反応機構

Faurholt³⁾ によれば水溶液中での CO₂ と NH₃ の反応は総括的に次式で示される 2 次不可逆反応である。

この反応の速度定数は Pinsent ら¹⁰⁾ および Andrew¹¹⁾ によって測定されているが、両者の値には大差はない。本研究では Andrew の値を用いた。すなわち 25°C で 468, 30°C で 661 l/g·mol·sec である。

4.2 NH₃ の界面濃度の推定法

反応吸収実験結果を境界説に基づく数値解と比較するには γ_i に含まれる NH₃ の界面濃度 C_{Bi} を推定する必要がある。NH₃ の吸収速度式は

$$N_B = k_{qB}(p_{Bq} - p_{Bi}) = \beta_B^* k_{iB} C_{Bi} \quad (20)$$

で示され、これより次式が導びかれる。

$$C_{Bi} = \frac{k_{qB} p_{Bq} - N_B}{k_{qB} H_B} = \frac{N_B}{\beta_B^* k_{iB}} = \frac{p_{Bq}/H_B}{1 + \beta_B^* k_{iB}/k_{qB} H_B} \quad (21)$$

なお NH₃ の吸収はガス境界抵抗支配であるので、 $N_B \approx k_{qB} p_{Bq}$ 、および $\beta_B^* k_{iB}/k_{qB} H_B \gg 1$ の関係が成立する。 k_{qB} , β_B^* , k_{iB} の値が求まれば Eq.(21) より C_{Bi} が計算できるが、Fig. 6 に示したように k_{qB} のデータのバラツキが大きく、また β_B^* の値も不明であるので Eq.(21) より C_{Bi} を正確に求めることは困難である。そこで本報告では前報¹²⁾ と類似の方法を採用して、次の試行法により C_{Bi} を推定した。

(1) CO₂ の吸収速度式、 $N_A = k_{qA}(p_{Aq} - p_{Ai})$ より次式が導かれる。

$$C_{Ai} = (k_{qA} p_{Aq} - N_A)/(k_{qA} H_A) \quad (22)$$

Fig. 6 を使用して k_{qB} を求め、 k_{qA} と k_{qB} の間に $k_{qA} = k_{qB} \times (D_{GA}/D_{GB})$ の関係が成立するとして k_{qA} を算出すれば、 N_A , p_{Aq} , H_A は既知であるので Eq.(22) より C_{Ai} が求まる。なお CO₂ の吸収においては気相抵抗が総括抵抗に対して占める割合は高々 3% 程度であったので、Eq.(22) において $k_{qA} p_{Aq} \gg N_A$ の関係が成立する。したがって Fig. 6 に示された k_{qB} のバラツキは C_{Ai} の計算値にほとんど影響を与えない。

(2) Fig. 5 を使用して k_{iA} を求め、Eq.(10) より β_A^* を算出する。

(3) C_{Bi} を仮定する。

(4) Eq.(19) より k_{iB} を推算し、Eq.(11) より β_B^* を求める。

(5) $r_B \equiv D_B/D_A$, $q_{Bi} \equiv C_{Bi}/2C_{Ai}$, $\theta \equiv k_{iA} a_{it}$ を計算する。

(6) (2), (5) で求めた β_A^* , r_B , q_{Bi} , θ を Eq.(13) に代入して β_B^* を算出する。なお本実験条件下では $a_L \approx 0$ であるので Eq.(13) は単純化されて

Table 1 Experimental condition of simultaneous absorption of CO₂ and NH₃ into water

temperature	25, 30°C
partial pressure of CO ₂	71~226 mmHg
partial pressure of NH ₃	15~43 mmHg
rotational speed of impeller	
liquid phase	100~340 rpm
gas phase	100 rpm
wt % of surface-active agent	0, 0.5 wt %
mean residence time of liquid	238~935 sec
estimated concentration of NH ₃ at gas-liquid interface	0.090~0.46 g·mol/l
$r_{Bq_{Bi}}$	8.7~70
β_A^*	10.0~48.8
β_B^*	1.31~2.45

$$\beta_B^* = \frac{1}{r_{Bq_{Bi}}} \left(\beta_A^* + \frac{r_{Bq_{Bi}} - 1}{\theta r_B + 1} \right) \quad (13')$$

となる。ここで計算された β_B^* の値が (4) で求めた値と一致するまで (3)~(6) の試行を繰り返して C_{Bi} を決定する。以上の方法によれば NH₃ の反応係数 β_B^* を考慮して実験結果を解析することができる。

4.3 使用した物性値

(a) CO₂, NH₃ の溶解度; いずれも純水に対する値を用いた⁹⁾。すなわち 25°C において $H_A = 2.24 \times 10^4$, $H_B = 13.0 \text{ mmHg} \cdot \text{l/g} \cdot \text{mol}$, 30°C において $H_A = 2.55 \times 10^4$, $H_B = 16.1 \text{ mmHg} \cdot \text{l/g} \cdot \text{mol}$ の値を用いた。

(b) 液相における CO₂, NH₃ の拡散係数; Arnold¹³⁾ は既往の拡散係数の実測値を 20°C における値に換算し、その平均値を求めている ($D_A = 1.74 \times 10^{-5}$, $D_B = 2.04 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$)、この値から Stokes-Einstein の式を用いて 25°C, および 30°C における拡散係数を推算した。すなわち 25°C において $D_A = 1.96 \times 10^{-5}$, $D_B = 2.33 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$, 30°C において $D_A = 2.26 \times 10^{-5}$, $D_B = 2.65 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ の諸値を用いた。

(c) 気相における拡散係数; Wilke の式¹⁴⁾ および藤田の式⁹⁾ により推算した。

5. 反応吸収実験結果および考察

5.1 NH₃ の界面濃度に対する操作条件の影響

温度、液側回転数、CO₂ の分圧、平均滞留時間を Table 1 に示した範囲で種々変化させて CO₂ と NH₃ の同時吸収実験を行ない、4.2 の方法で NH₃ の界面濃度 C_{Bi} を推定した。この C_{Bi} の推定法の妥当性を検討するため、 C_{Bi} が操作条件によりどのような影響を受けるかを定性的に考察し、その傾向と C_{Bi} の推定値の傾向とを比較した。Eq.(20) より C_{Bi} は次式で与えられる。

$$C_{Bi} = \frac{p_{Bq}/H_B}{1 + \beta_B^* k_{iB}/(k_{qB} H_B)} \quad (23)$$

NH₃ の吸収はガス境界抵抗支配であるから $\beta_B^* k_{iB}/(k_{qB} H_B) \gg 1$ が成立する。

(1) CO₂ の分圧の影響; 液側回転数 n , NH₃ の分圧

Fig. 7 Modified reaction factor of CO_2 for simultaneous absorption of CO_2 and NH_3

p_{B0} を一定に保ち、 CO_2 の分圧 p_{A0} を増すと C_{B1} が大きくなるので q_{B1} が減少し、Eq.(13') より明らかなように β_B^* が増加する。よって Eq.(23) より C_{B1} が低下することが予測される。一方 30°C , $n=220\text{rpm}$, $p_{B0}=22\text{mmHg}$ に保って行なった実験においては p_{A0} を 76.5mmHg から 220mmHg に変化させると $4\cdot 2$ の方法で求めた C_{B1} の推定値は $0.252\text{g}\cdot\text{mol}/\text{l}$ から $0.154\text{g}\cdot\text{mol}/\text{l}$ に減少し、先の推測と一致する。

(2) 液側回転数の影響: CO_2 および NH_3 の分圧を一定に保ち、 n を増すと k_{LB} が増大し、Eq.(23) より C_{B1} が低下する。 30°C , $p_{A0}=115\text{mmHg}$, $p_{B0}=22.0\text{mmHg}$ に保ち、 n を 100rpm から 300rpm に増すと C_{B1} の推定値は $0.282\text{g}\cdot\text{mol}/\text{l}$ から $0.202\text{g}\cdot\text{mol}/\text{l}$ に減少し、予測と一致する。

(3) NH_3 の分圧の影響: 30°C , $n=220\text{rpm}$, $p_{A0}=115\text{mmHg}$ に保ち p_{B0} を 15mmHg から 45mmHg に変化させると、 C_{B1} の推定値は $0.139\text{g}\cdot\text{mol}/\text{l}$ から $0.460\text{g}\cdot\text{mol}/\text{l}$ に増大した。これは Eq.(23) から予想される結果と傾向的に一致する。

(4) 液滞留時間の影響: p_{A0} , p_{B0} , n を一定に保ち無次元液滞留時間 $\theta(=k_{LA}a_{Li})$ を増せば Eq.(13') より β_B^* が減少し Eq.(23) より C_{B1} が増す。 30°C , $n=220\text{rpm}$, $p_{A0}=115\text{mmHg}$, $p_{B0}=22\text{mmHg}$ において θ を 0.060 から 0.236 に変化させると C_{B1} の推定値は $0.220\text{g}\cdot\text{mol}/\text{l}$ から $0.260\text{g}\cdot\text{mol}/\text{l}$ に増加し、これも先の推測

と一致する。このように $4\cdot 2$ の方法で推察した C_{B1} の値と操作条件の関係は、定性的に考察した関係と傾向的に一致し、本方法は妥当であろうと思われる。

5.2 実験結果

5.1 で推察した C_{B1} の値を用いて実験結果を整理して得た β_A^* vs. γ_L の関係を Fig. 7 に示す。本実験では $r_{BqB1} > 8.7$ であるので、全データに対する理論線は $\beta_A^* = \gamma_L$ とみなしてよい。実験結果は境界膜説に基づく理論値とよく一致している。なお自由表面攪拌槽の液境界物質移動係数は正田ら⁴⁾ によれば拡散係数の $2/3$ 乗、また福島ら⁵⁾ によれば $1/2$ 乗に比例するが本研究では Eq.(19) に示したように $k_L \propto D$ として k_{LB} を推算している。そこで $k_L \propto D^{1/2}$ および $k_L \propto D^{2/3}$ を仮定して k_{LB} を推算し、実験結果を再整理してみた。しかしながら両ガスの拡散係数の比が 1.17 で 1 に近いのでいずれの場合も Fig. 7 に示した β_A^* 対 γ_L の点線とはほぼ同じ結果が得られた。

正田ら⁷⁾ は液柱塔を用いて NH_3 水溶液による CO_2 の吸収実験を行ない、 NH_3 水溶液に界面活性剤を添加しない場合の吸収速度は添加した場合の速度よりも増大することを見出し、この現象は界面攪乱に基づくものと推察している。著者は2種のガスの同時吸収速度に対する界面攪乱の影響を調べるため界面活性剤スコアロール 100 を $0.05\text{wt}\%$ 添加して実験を行なったが、実験結果はいずれも理論値とよく一致した。よって本実験条件下では界面攪乱の影響は無視できるものと思われる。

結 言

1. 2種のガスが液相に溶解し、液相で溶解したガス同士が反応する場合のガス吸収速度を境界膜説に基づいて解析し、数値計算により、修正反応係数 β_A^* , β_B^* vs. γ_L の線図を得た。

2. 連続式自由表面攪拌槽を用いて CO_2 と NH_3 の同時吸収実験を行なった。境界膜説により理論的に導かれる β_A^* と β_B^* の関係を用いて NH_3 の気液界面濃度を推定し、 NH_3 の修正反応係数を考慮して CO_2 の修正反応係数を求め境界膜説に基づく理論値と比較したところ、両者はよく一致することが確かめられた。

Nomenclature

a	$= C_A/C_{A1}$	[—]	C	$=$ concentration	[g·mol/l]
a_L	$= C_{A1}/C_{A1}$	[—]	D	$=$ diffusivity in liquid phase	[cm ² /sec]
a_i	$=$ gas-liquid interfacial area per unit volume of liquid	[cm ² /cm ³]	D_G	$=$ diffusivity in gas phase	[cm ² /sec]
b	$= C_B/C_{B1}$	[—]	H	$=$ Henry constant	[mmHg·l/g·mol]
b_L	$= C_{B1}/C_{B1}$	[—]	k	$=$ reaction rate constant	[l/g·mol·sec]
			k_g	$=$ gas phase mass transfer coefficient	

k_L	= liquid phase mass transfer coefficient [cm/sec]	β	= reaction factor [—]
L	= liquid flow rate [cm ³ /sec]	β^*	= modified reaction factor [—]
N	= gas absorption rate [g-mol/cm ² ·sec]	γ_L	= $\sqrt{kC_{B1}/D_A}/k_{LA}$ [—]
n	= impeller speed in liquid phase [rpm]	δ	= ratio of volume of bulk liquid to that of liquid film $(= (v-x_L)/x_L)$ [—]
n_G	= impeller speed in gas phase [rpm]	θ	= dimensionless mean residence time $(= k_{LA}a_Lt)$ [—]
p	= partial pressure [mmHg]	ν	= stoichiometric coefficient [—]
q_{B1}	= $C_{B1}/\nu C_{A1}$ [—]	ξ	= dimensionless distance $(= x/x_L)$ [—]
r_B	= D_B/D_A [—]	<Subscripts>	
S	= total gas-liquid interfacial area [cm ²]	A	= component A (CO ₂)
t	= mean residence time of liquid [sec]	B	= component B (NH ₃)
V	= liquid volume [cm ³]	g	= gas
v	= liquid volume per unit gas-liquid interfacial area [cm ³ /cm ²]	i	= gas-liquid interface
x	= distance from liquid surface [cm]	l	= liquid
x_L	= liquid film depth [cm]		

Literature cited

- Andrew, S.P.S.: *Chem. Eng. Sci.*, **3**, 279 (1954)
- Arnold, J.H.: *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 3937 (1930)
- Faurholt, C.: *J. Chim. Phys.*, **22**, 1 (1920)
- Fujita, S.: *Kagaku Kōgaku (Chem. Eng., Japan)*, **28**, 251 (1964)
- Fukushima, T., T. Yoshida and Y. Kato: Preprint of the 6th Reaction Engineering Symposium (Japan), p.115 (1966)
- Hatch, Jr., T.F. and R.L. Pigford: *I. E. C. Fundamentals*, **1**, 209 (1962)
- Hikita, H., S. Asai, Y. Himukashi and T. Takatsuka: Preprint of Osaka Meeting of the Soc. of Chem. Engrs., Japan, p.19 (1966)
- Hikita, H., M. Tsuchino and S. Asai: Preprint of the 27th Annual Meeting of the Soc. of Chem. Engrs., Japan, p.58 (1962)
- Landolt-Börnstein: "Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik," Band II, 2b (1962)
- Pinsent, B.R.W., L. Pearson and F.J.W. Roughton: *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1594 (1956)
- Roper, G.H., T.F. Hatch, Jr. and R.L. Pigford: *I. E. C. Fundamentals*, **1**, 144 (1962)
- Teramoto, M., K. Hashimoto and S. Nagata: *Kagaku Kōgaku*, **34**, 1296 (1970)
- Van Krevelen, D.W. and P.J. Hoftijzer: *Rec. trav. chim.*, **67**, 563 (1948)
- Wilke, C.R.: *Chem. Eng. Progr.*, **46**, 95 (1950)

スチレン-アクリロニトリル溶液共重合反応速度*

幡 手 泰 雄**・羽 野 忠**
宮 田 隆 夫**・中 塩 文 行**
坂 井 渡**

九州大学 工学部

緒 言

最近, 原田⁹⁾, Hui ら¹⁰⁾によってスチレンの重合反応について反応の完結まで表示し得る工学的速度式の研

究が行なわれた。しかし共重合反応となると速度式の検討例はかなりある^{4,8,11)}にもかかわらずこのような見地から研究した例はない。それは共重合反応では反応機構がさらに複雑化し速度式のパラメータが多くなり実験デ

* <The Rate of Copolymerization of Styrene and Acrylonitrile in Solution>
Received on May 25, 1970
化学工学協会第34年会にて一部発表

** Yasuo Hatate, Tadashi Hano, Takao Miyata, Fumiaki Nakashio, Wataru Sakai (Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka, Japan)

空気-カセイソーダ水溶液系におけるヨウ素の分配平衡 (足立基斉・江口 弥・加藤邦彦・藤堂福蔵, 化学工学, 35, 877~883 (1971))

空気と NaOH 水溶液との間のヨウ素の気液溶解平衡を 25°C で測定した。総括気液溶解分配係数はガス相のヨウ素の減少とともに、また水相の NaOH の増加とともに増大する。この系の分配平衡を支配している重要な化学種の中に H^+ があるが、 H^+ の濃度はアルカリの添加によって変化するだけでなく、水中に溶解したヨウ素の加水分解によっても変化するので、水に溶解したヨウ素の加水分解によって生成する次亜ヨウ素酸が、それに引続いておこる逐次競争反応によって、最終的にほとんどすべて I^- , I_3^- , および IO_3^- に変化することを考慮すればこの系の平衡関係は理論的に推算できる。

正弦振動する液体中にある球に働く最大相対速度の流体抗力について (遠藤一夫・平野晴望, 化学工学, 35, 883~887 (1971))

正弦的に振動する液体内部にある球に働く抗力について実験的研究を行ない、最大相対速度時に働く抗力 F は、つぎのように表わされることをみいだした。

$$F = C_v \cdot \frac{1}{2} \rho (a\omega)^2 \cdot \frac{\pi}{4} d^2$$

$$C_v = 6.8 \left(\frac{da\omega}{\nu} \right)^{-1} \cdot \left(\frac{d^2 \omega}{\nu} \right)^{0.8}$$

充填層内の固体粒子熱伝導度の測定 (小屋敏行・国井大蔵, 化学工学, 35, 887~892 (1971))

粒径範囲が 0.21~3.9 mm にある各種の固体粒子 (ポリエチレン, ポリプロピレン, ポリ塩化ビニル, ガラス球) を用い、静止環状充填層において、空隙内に熱伝導度の異なる種々の流体 (空気, CO_2 , He, 水, Hg, $C_3H_5(OH)_3$, $C_2H_4(OH)_2$) を充した場合の有効熱伝導度を測定し、その結果から固体粒子の熱伝導度を決定した。この値は板または棒状の物質に対する既往の測定値と矛盾しない。伝熱壁面付近の見掛け境界伝達係数を考慮し、以上のように算定された固体の熱伝導度を使用した場合の理論計算値は測定された有効熱伝導度とほぼ一致した。

反応蒸留計算法 (西 泰英, 化学工学, 35, 892~897 (1971))

回分反応蒸留に対する計算式をたて、例題計算を行なった。すなわち、塔内組成の時間的な変化をあらわす連立微分方程式をたて、これらの式を数値的に解いた。この方法はいくらか修正すると連続反応蒸留にも適用できる。この計算方法の特徴は反応熱を考慮していること、連続式の場合には定常状態における値のほかに操作開始時から定常状態にいたるまでの経過についての知見も得られることである。

連続式攪拌槽の自由液面による 2 種のガスの同時吸収 (寺本正明・磯田直志・橋本健治・永田進治, 化学工学, 35, 897~903 (1971))

2 次反応を伴う 2 種のガスの同時吸収に関する理論的ならびに実験的研究を境界説に基づいて行なった。両ガスに対する基礎微分方程式の数値解を求め、各ガスの修正反応係数を与える線図をパラメータの種々の組に対して提出した。さらに連続式自由表面攪拌槽を用いて CO_2 と NH_3 の水中への同時吸収実験を行ない、実験結果を CO_2 および NH_3 の修正反応係数を考慮して解析した。 CO_2 の吸収速度は境界説に基づく理論値とよく一致することが確かめられた。

スチレン-アクリロニトリル溶液共重合反応速度 (幡手 泰雄・羽野 忠・宮田隆夫・中塩文行・坂井 渡, 化学工学, 35, 903~911 (1971))

回分攪拌槽中、70°C でジメチルホルムアミドを溶媒、アゾビスイソブチロニトリルを開始剤としてスチレン-アクリロニトリル共重合反応を行なった。

全モノマー濃度、モノマー中のスチレンモル分率、開始剤濃度はそれぞれ 1~6 [g-mol/l], 0~1 [-], 0.005~0.08 [g-mol/l] の範囲で変化させた。

この系の速度はモノマー濃度に関して一乗依存性を示さなかったのがゲル効果や溶媒への連鎖移動を考慮した速度式を導出した。この速度式は実験値と良い一致を示した。なお、反応性比は本実験範囲ではば一定であった。

気泡塔内の液の混合拡散係数 (加藤康夫・西脇昭雄, 化学工学, 35, 912~916 (1971))

ガス分散器に多孔板またはノズルを用いた場合の気泡塔内の真の液流速にもとづく液の混合拡散係数 E_L についての本実験および文献値はベクレ数 ($Pe = \bar{u}_G D_T / E_L$), フルード数 ($Fr = \bar{u}_G / \sqrt{g D_T}$) および基準のガスホルドアップ ϵ_G^* に対するガスホルドアップ ϵ_G の比で相関され、4~90 cm の塔径についてつぎの実験式を得た。

$$Pe(\epsilon_G/\epsilon_G^*)^\alpha = 13 Fr / (1 + 6.5 Fr^{0.8})$$

ここに、

$$\epsilon_G^* = \bar{u}_G / [31 + 4.5 \bar{u}_G^{0.8} \{1 - \exp(-0.04 \bar{u}_G^{1.8})\}],$$

$$\alpha = 1 - \exp(-0.2 \bar{u}_G^2),$$

$\bar{u}_G$ はガスの空塔速度 cm/sec,

D_T は塔径 cm,

g は重力加速度 cm/sec² である。

ロータリーフィーダの容積効率について (増田弘昭・亀田孝志・井伊谷鋼一, 化学工学, 35, 917~924 (1971))

ロータ径および粉粒体諸特性の容積効率に及ぼす影響を理論的および実験的に検討した。理論は力学に基づき、特にコロリの力と粒子間の摩擦も考慮している。実験は 2 種のフィーダと、小麦、粟、珪砂を用いて行なった。その結果、この理論はロータ内の粉粒体の運動をかなり良く表わしていること、および容積効率を良い精度で推算できる、特に粒度分布のある粉粒体でもその線形推定値で推算できることがわかった。

攪拌槽壁面よりの乱流熱伝達 (永田進治・西川正史・滝本貴啓・喜多富士雄・香山高志, 化学工学, 35, 924~932 (1971))

コイル冷却および流通冷却式攪拌槽を用いて、無邪魔板および邪魔板条件下における攪拌槽壁面よりの熱伝達相関式を翼長、翼巾、翼段数、羽根枚数、羽根板角度等の関数として求めた。この相関式によって従来報告されている多くの実験式を一本化することができた。また Re 数に槽壁面付近の液流速を使用すれば、形状係数が流速の式に包含され総ての伝熱実験値を簡単な式でまとめ得ることがわかった。

<寄書>

無攪拌塔式重合装置の研究——塔内邪魔板の流速分布に及ぼす影響—— (村上泰弘・島田隆文・栗原和夫・山田章生, 化学工学, 35, 932~934 (1971))

高粘度塔式重合装置内に設置された邪魔板により形成される流れおよび速度分布を写真撮影法により検討した。

開孔比分布および邪魔板間隔が速度分布に及ぼす影響を検討した。

開孔比分布と邪魔板間隔を適当に選べば、望ましい速度分布を得ることができることが確認された。

液液静止界面を通しての反応を伴う物質移動 (城塚 正・村上昭彦, 化学工学, 35, 935~936 (1971))

液液系の瞬間反応を伴う物質移動に関する理論解を分配率が濃度の n 乗に比例する場合について導びいた。NaOH, ジエチルアミン水溶液と酢酸, プロピオン酸, 酪酸のベンゼン溶液およびトルエン溶液とを毛管内で接触させて測定した反応面の移動速度は理論解とよい一致をみた。

Jacket Side Heat Transfer Coefficient in Mixing Vessel, S. Nagata, M. Nishikawa, T. Takimoto and F. Kida (Kyoto Univ.), T. Kayama (Satake Chem. Eng. Co., Ltd.)

Kagaku Kōgaku, 35, 924~932 (1971)

Heat transfer coefficient was measured for turbine and paddle impellers under various conditions. Pretty good correlations were made by the following equations containing impeller diameter (d), blade width (b), number of blade (n_p), impeller height (C), number of impellers (i), liquid height (H), blade angle (θ), and vessel diameter (D).

$$Nu_f = 0.51 Re^{2/3} Pr^{1/3} V_{ts}^{-0.14} (d/D)^{-0.25} (\sum \frac{b}{d})^{0.15} \times (n_p)^{0.15} (\sum \frac{C}{iH})^{0.15} (\sin \theta)^{0.5} (H/D)^0$$

$$\text{Under baffled condition with cooling coil: } Nu_f = 1.40 Re^{2/3} Pr^{1/3} V_{ts}^{-0.14} (d/D)^{-0.3} (\sum \frac{b}{d})^{0.45} \times (n_p)^{0.2} (\sum \frac{C}{iH})^{0.2} (\sin \theta)^{0.5} (H/D)^{-0.6}$$

The equations are also valid for correlating data presented by previous authors.

Interference effect due to cooling coil was 5% under non-baffled condition, but negligibly small under baffled condition.

Using the liquid velocity close to the vessel wall measured by Yamamoto, simple heat transfer correlation was obtained as follows:

$$(h_j D/k) = 0.33 (DV_{ts}/\mu)^{2/3} (C_p \mu/k)^{1/3} (\mu_w/\mu)^{-0.14} \\ V_{ts} = 0.802 n \pi d (d/D)^{0.80} (b/D)^{0.166} (n_p)^{0.162}$$

<Short Communications>

Studies on a High Viscosity Non-agitated Tower Polymerizer—Effect of Baffle Plates on Velocity Distribution—, Y. Murakami, T. Shimada and A. Yamada (Kyushu Univ.), K. Kurihara (Sumitomo Naugatuck Co., Ltd.)

Kagaku Kōgaku, 35, 932~934 (1971)

Stream lines and velocity profiles in high viscosity tower polymerizer baffled with assembled concentric rings were measured photographically to study the dependence of the velocity profile on distance between baffle plates and on distribution of fractional free area of baffle plates.

It was recognized that under the suitable specification of baffle plates successful result for axial velocity profile can be obtained.

Mass Transfer with Chemical Reaction through the Liquid-Liquid Interface, T. Shiotsuka (Waseda Univ.) and A. Murakami (Tokyo Inst. of Agr. & Tech.)

Kagaku Kōgaku, 35, 935~936 (1971)

Theoretical analysis of mass transfer with the instantaneous chemical reaction through the liquid-liquid interface was made in case that the distribution coefficient was proportional to the n -th order of the concentration. The motions of the reaction front measured in the capillary were in good agreement with the theoretical values. The systems used for the experiments were aqueous solutions of NaOH and diethyl amine and benzene and toluene solutions of acetic acid, propionic acid and butyric acid.

Simultaneous Absorption of Two Gases into Free Liquid Surface of Continuous Stirred Tank, M. Teramoto, T. Isoda, K. Hashimoto and S. Nagata (Kyoto Univ.)

Kagaku Kōgaku, 35, 897~903 (1971)

Simultaneous absorption of two gases accompanied by bimolecular reaction is studied on the basis of film theory. Basic equations representing mass balances of two gases are solved numerically, and charts of modified reaction factor of two gases are presented for various combination of parameters.

Absorption of CO_2 and NH_3 into water was carried out using continuous stirred tank reactor with free liquid surface, and experimental data are analysed by taking into account modified reaction factors of both CO_2 and NH_3 . It is found that the observed absorption rates of CO_2 are in good agreement with theoretical predictions.

The Rate of Copolymerization of Styrene and Acrylonitrile in Solution, Y. Hatate, T. Hano, T. Miyata, F. Nakashio and W. Sakai (Kyūshū Univ.)

Kagaku Kōgaku, 35, 903~911 (1971)

The study on the rate of copolymerization of styrene and acrylonitrile in dimethylformamide solution was carried out in batch stirred tank reactor.

The reaction at 70°C was thermally initiated by azobisisobutyronitrile.

Experimental conditions were as follows. Total monomer concentration: 1~6 [g-mole/l]. Mole fraction of styrene in total monomer: 0~1 [—]. Initiator concentration: 0.005~0.08 [g-mole/l].

Since the rate of copolymerization in this system had no dependency on the first order of monomer concentration, the rate equation was developed to include gel effect and chain transfer to solvent.

This equation showed a good agreement with experimental data. Reactivity ratio was almost constant over the range of our experimental conditions.

Longitudinal Dispersion Coefficient of Liquid in Bubble Column, Y. Kato and A. Nishiwaki (Kyūshū Univ.)

Kagaku Kōgaku, 35, 912~916 (1971)

The experimental and literature data of longitudinal dispersion coefficient of liquid based on actual mean liquid velocity, E_L , in the bubble column with a perforated plate or a nozzle as a gas distributor are correlated with Peclet number ($Pe = \bar{u}_G D_T / E_L$), Froude number ($Fr = \bar{u}_G / \sqrt{g D_T}$) and the ratio of the actual gas holdup, ϵ_G , to the standard one, ϵ_G^* . The following experimental equation is obtained for column diameter ranging from 4 to 90 cm.

$$Pe(\epsilon_G/\epsilon_G^*)^\alpha = 13Fr/(1+6.5Fr^{0.8})$$

where

$$\epsilon_G^* = \bar{u}_G / [31 + 4.5 \bar{u}_G^{0.8} \{1 - \exp(-0.04 \bar{u}_G^{1.8})\}]$$

$$\alpha = 1 - \exp(-0.2 \bar{u}_G^2)$$

$\bar{u}_G$ is superficial gas velocity, cm/sec;

D_T is column diameter, cm;

g is gravitational acceleration, cm/sec².

The Static Characteristics of a Rotary Feeder, H. Masuda and K. Iinoya (Kyoto Univ.), T. Kameda (Kawasaki Heavy Industries, Ltd.)

Kagaku Kōgaku, 35, 917~924 (1971)

The effects of the rotor size and the characteristics of powder materials on the volumetric efficiency are studied with two feeders by use of wheat, millet seed, and quartz sand. Particle motion in a rotor is also investigated with high-speed photography. Analysis based on the particle mechanics, in which Colliolis' force and frictional force between particles are taken into consideration, is able to explain the experimental results satisfactorily. Consequential factors are discussed relevant to applications.

Partition Equilibria of Iodine in Air-Water System Containing Sodium Hydroxide, M. Adachi, W. Eguchi, K. Kato and F. Tohdo (Kyoto Univ.)

Kagaku Kōgaku, 35, 877~883 (1971)

The partition equilibria of iodine between air and water containing NaOH were measured at 25°C. The overall partition coefficient increases with increase in the concentration of NaOH in aqueous phase and with decrease in the concentration of iodine in gas phase. One of the important species which control the partition equilibria in this system is H^+ . The concentration of H^+ is affected by both the concentration of NaOH in aqueous phase and the hydrolysis of iodine dissolved into water. Hypoiodide which is produced by hydrolysis of iodine dissolved into water causes the consecutive-competing reactions and then the greater part of hypoiodide changes finally into I^- , I_2^- and IO_3^- . Considering the facts as mentioned above, the partition equilibria of iodine in this system can be estimated theoretically.

Force on a Sphere at Maximum Relative Velocity in Sinusoidally Vibrating Liquid, K. Endoh and H. Hirano (Hokkaido Univ.)

Kagaku Kōgaku, 35, 883~887 (1971)

Experiments were performed to obtain basic informations on force on a sphere in sinusoidally vibrating liquid. At maximum relative velocity, when acceleration of liquid is zero, experimental correlation on force on the sphere was

$$F = C_v \frac{1}{2} \rho (a\omega)^2 \frac{\pi}{4} d^2, \quad C_v = 6.8 \left(\frac{d a \omega}{\nu} \right)^{-1} \left(\frac{d^2 \omega}{\nu} \right)^{0.8}$$

From the results, together with the data obtained by Odar et. al., it was found that force on a sphere at maximum relative velocity was related with

$$\frac{d a \omega}{\nu} \quad \text{and} \quad \frac{d^2 \omega}{\nu}$$

Measurement of Thermal Conductivities of Solid Particles in Packed Beds, T. Koya and D. Kunii (Univ. of Tokyo)

Kagaku Kōgaku, 35, 887~892 (1971)

Thermal conductivities of various solid particles size between 0.21 and 3.9 mm, namely polyethylene, polypropylene, polyvinyl chloride and glass spheres were determined by measuring the thermal conductivities of annular packed beds of above solids filled with various kinds of stagnant fluids having different thermal conductivities, i.e. for air, carbon dioxide, helium, water, glycerol, ethyleneglycol and mercury.

Observed values of the solid thermal conductivities were found to be consistent with those measured for ordinary test pieces of the same those materials.

Taking account of the apparent coefficient of heat transfer in the vicinity of heat transfer wall surfaces, and using the measured thermal conductivities for solid particles, a theoretical calculation gave the almost same values of the effective thermal conductivities of annular packed beds measured in the present experiments.

Calculating Methods for Distillation Accompanied with Chemical Reaction, Y. Nishi (Ehime Univ.)

Kagaku Kōgaku, 35, 892~897 (1971)

Equations for calculation of batch distillation accompanied with chemical reaction were derived and solved for examples. That is, differential equations which represent the variation of mole fraction of a component in the column as a function of time were solved simultaneously and numerically.

With minor modification of this calculating method, these equations are applicable for continuous distillation accompanied with chemical reaction. These calculating methods are available even for the case where the heat of reaction is significant. Moreover, on the continuous distillation, not only the values at steady state but also the information from the start-up of the operation to the steady state are given.