4. 気液および気液固反応装置*

橋本健治**・寺本正明***

本稿においては“液系の反応工学”についてのレビュー（本誌 30, No. 6 (1966)）以降に発表された気液・気液固反応および反応装置に関する研究の概要を紹介する。気液系反応とガス吸収とは密接に関係しているが、ここでは主として反応工学的観点から行なわれた研究を取扱い、反応吸収に関しては本誌のレビュー（33, No. 8 (1969)）を参照されたい。最近、気泡に関する基礎的研究が活発に行なわれているが、本稿ではその一部しか紹介できなかった。詳細については Tavlarides ら¹⁸² および Calderbank²² の総説を参照されたい。また管内二相流については Wallis¹⁹⁹ および Hewitt and Hall-Taylor⁶³ の成書ならびに Rhodes and Scott¹⁶⁰ の編書が刊行されている。

1. 気液・気液固反応の総括反応速度

1-1 気液反応

気液反応、反応吸収理論に関しては、レビュー^{8,211}、総説^{17,35,48,158} および成書^{9,84} がすでに発表されている。

山口ら²⁰⁸ はガスについて1次、液について n 次の不可逆反応の律速段階について詳細に検討している。大竹ら¹⁸⁶ はガス、液成分についてそれぞれ1次および0次の不可逆反応を伴う気液反応の総括反応速度をガス境膜抵抗や液量の影響を考慮して解析し、その結果を気泡塔によるベンズアルデヒドの液相酸化反応¹¹⁸に適用している。中尾ら¹¹⁹ は炭化水素の酸化反応において見られる複雑な反応速度式をもつ場合の反応吸収に対する近似解法を提出している。宮内ら¹¹⁵ は C_{18} アルファオレフィン (AO) をコーティングした球の充填層に SO_2 ガスをパルス状に送り、その応答を一次元拡散モデルと反応吸収理論に基づいて解析し、AO と SO_2 の反応速度を求めている。

境膜内反応が無視できる遅い気液反応を取扱った研究にはつぎのものがある。Daté ら⁸⁶ は2種類のアルコール

およびその混合物の hydrochlorination の速度定数を均相法で決定し、その結果を半回分搅拌槽に適用している。Silberstein ら¹⁷¹ はベンゼンの逐次塩素化について同様な研究を行ない、この反応系を用いて液相物質移動係数 k_L や気液界面積 a を求める方法を提出している¹⁷⁰。佐藤ら¹⁵⁸ は流通式自由表面搅拌槽を用いてエチレンと酢酸第二水銀との反応速度定数を決定している。

Balasubramanian ら¹⁰ は搅拌槽を用いて $C_2H_4Cl_2$ 液中への C_2H_4 と Cl_2 の同時吸収実験を行ない、 $C_2H_4Cl_2$ の生成速度が境膜説に基づく不可逆瞬間反応を伴うガス吸収理論とよく一致することを示している。Desai ら⁴⁷ は Cl_2 を溶存する $C_2H_2Cl_4$ 液中への C_2H_2 の吸収実験を行ない、 $C_2H_2Cl_4$ の生成速度が Gal-Or ら⁵⁰ の反応吸収モデルに基づく計算値と比較的よく一致すると報告している。その他、気液反応の総括反応速度に関する報告としては、 Cl_2 を溶存する水中への C_2H_4 の反応吸収による ClC_2H_4OH の生成反応³、ベンズアルデヒドの液相酸化^{117,120,121}、アセトアルデヒドの液相酸化¹⁶⁴、シクロヘキサノールの酸化⁷⁴、ヘキスト-ワッカー法によるプロピレンからのアセトンの合成反応²¹⁰ などがある。亜硫酸ソーダの空気酸化速度についても多数報告されており^{11,98,101,128,175,204}、亜硫酸アンモニウムの酸化¹¹⁰、 H_2SO_4 水溶液によるイソブチレンの吸収⁶⁴、 $Na_2S_2O_4$ の酸化⁷⁶、 $CuCl$ の酸化⁷⁵、クメンの酸化⁸¹ などの速度解析も行なわれている。

気液系複合反応の選択性に関する研究も最近かなり報告されている。van de Vusse¹⁹¹ は気液逐次反応の中間生成物の収率を境膜説に基づいて解析し、Thiele 数に相当する因子、液とガスの濃度比などの操作因子が選択性におよぼす影響を明らかにし、 n -デカンの塩素化実験により理論を検討している。井上ら⁷³ は搅拌槽による α -クレゾールの逐次塩素化反応を表面更新モデルにより解析している。橋本ら⁵⁸、寺本ら¹⁸³ は境膜説に基づいて逐次反応における出発物質の反応率と中間生成物の収率との関係および反応率と時間の関係を解析し、自由表面搅拌槽による α -クレゾールの塩素化実験により理論の有用性を立証している。さらに気泡塔および通気搅拌槽による実験を行ない、塩素の気泡径が選択性を支配

* 昭和 47 年 5 月 6 日受理

** Kenji Hashimoto (正会員) 京都大学工学部 化学工学科

*** Masaaki Teramoto (正会員) 京都工芸繊維大学工学部 工業化学科

する重要な因子であり、攪拌強度の影響はないことを見出している¹⁶⁴⁾。Harriott⁵⁷⁾は浸透説に基づく単一反応を伴うガス吸収理論を用いて中間生成物の収率を計算する簡便法を提出している。Bridgwaterら^{16,160)}は中間生成物の放散が無視できない場合を取扱っている。van de Vusse¹⁹²⁾および大木ら¹²⁵⁾は反応装置内における流体の混合様式と選択性との関係について論じている。

1・2 気液固反応

懸濁触媒を用いる気液固反応の律速段階および総括反応速度と操作条件との関係については主に攪拌槽において研究されてきた^{161,174)}。その後も同様な研究が発表されている^{6,41,47,108)}。最近、小林ら⁸³⁾、松本ら¹⁰⁹⁾は金属触媒の担持量を変化させて多孔性触媒の有効係数 η を推定し、微小触媒においても η の値はかなり小さいことを示した。Satterfieldら¹⁵⁹⁾は α -メチルスチレン(AMS)の水添速度を粉末および成型触媒について測定して有効係数を求めている。Sherwoodら¹⁴⁵⁾は懸濁気泡塔を用いて、3種類の反応の律速段階について論じている。Kölbelら⁸⁶⁾はラネー触媒による n -dodecene-1の水添反応を気泡塔で行ない、Langmuir型の速度式を得て、さらに物質移動過程を考慮して反応器性能を検討している。Calderbankら²⁰⁾は気液間物質移動と触媒表面反応を考慮して得た式を一部修正することにより懸濁気泡塔におけるFischer-Tropsch反応のデータを整理している。

Satterfieldら¹⁶⁰⁾は灌液反応器のモデルとして触媒を連珠状につらした反応器を用いて、AMSの水添反応に対する物質移動の影響を考察している。清水ら¹⁶⁷⁾は灌液反応器による重油の水添脱硫反応を物質移動過程を考慮して解析し、総括反応速度は硫黄濃度の2次に比例し、触媒粒子(直径 $d_p=0.8\text{mm}$)内の反応が律速であると推定している。加藤ら⁷⁹⁾は内部循環型の流通反応器による水添脱硫実験から、反応次数は硫黄濃度につき2次、水素圧について1次であり、 $d_p=1\text{mm}$ 以下では粒内拡散抵抗は無視できると報告している。

脂肪油の水添反応では水素圧および攪拌強度を高めると、中間生成物の収率が低下することが知られている⁴⁾。橋本らは第1段および第2段の反応速度の水素圧依存性がそれぞれ1次と1/2次であることを確かめ⁹⁹⁾、つぎに物質移動抵抗を考慮したモデルにより上記の事実を立証した⁶⁰⁾。Coenenら²⁹⁾は多孔性触媒の細孔分布が脂肪油の水添反応の選択性に影響すると報告しており、Schöbnら¹⁶³⁾は本反応に対する速度論的研究、攪拌槽型反応器の特性と選択性との関連性ならびに最適化についての広範囲な研究を発表している。

2. 気液・気液固反応装置とその設計

2・1 工業反応装置

現在、工業的に使用されている気液・気液固反応装置としては、1) 攪拌槽、2) 気泡塔、3) 充填層、4) 三相流動層(気液系流動層)、5) 移動層、6) 管型反応器などがあげられる。

渡会²⁰⁰⁾は工業的に実施されている気液接触反応を列記し、反応器形式、操作条件、触媒などを表にまとめ、さらに各種の反応器の特徴と問題点について論じている。Østergaard¹³²⁾は石油留分の水添脱硫、Fischer-Tropsch反応などの気液固反応操作について概説している。Prengle¹⁸⁸⁾は各種の液相酸化反応プロセスの概要を解説し、反応の多くは気液間の物質移動過程が律速になっていると述べている。

石油留分の水素化脱硫装置としては下向並流充填層が多く採用されているが¹⁹⁰⁾、上向並流型の流通方式も可能であり、後者が脱硫率において優れているとの報告もある。しかし島田ら¹⁶⁵⁾の実験では流通方式による明確な差異は認められていない。重質油の水添脱硫を充填層で行なうと油に含まれている重金属類が触媒表面に析出し、触媒活性の低下と充填層の目づまりを起こす。これに対し三相流動層を用いるH-Oil法では操業中に触媒の排出と補給が可能であり、触媒活性を一定水準に保持できる利点を持つ¹⁸¹⁾。最近、加藤ら⁷⁸⁾は触媒を激しく流動化させずに移動層の形式にすると液の混合が抑制されて脱硫率が向上し、さらに装置下部から劣化触媒の排出が可能であると報告している。

Prudenら¹⁴¹⁾は管型反応器下部からガスを吹込み、それと向流に固体触媒懸濁液を循環する反応器を開発し、この形式を採用すれば普通の懸濁気泡塔と比較してガスホールドアップが増大し、収率も増加すると述べている。製紙工業で浸出剤として使用されるCalcium bisulfite acidは SO_2 、水、 CaCO_3 との間の非触媒三相反応により製造されるが、Volpicelliら¹⁹⁷⁾は従来から使用されている灌液充填層よりも三相流動層を採用する方が有利になると報告している。

2・2 反応装置設計

気液・気液固反応器は多相流反応器であって、単相流に比較してその流動状態は非常に複雑であり、その上に各相間の物質・熱移動を考慮せねばならず、現象を忠実に把握した設計理論を確立することは非常に困難である。現在採用されている簡単な設計法は、各相の流れを理想化して完全混合あるいはピストン流れと近似する方法である。Russellら^{26,27,162)}は気泡の挙動に注目して、攪拌槽、気泡塔および管型反応器の設計にこの近似法を採用し、設計に必要な装置の特性値の算出法を解説して

いる。小出ら⁸⁴⁾は反応吸収理論を基礎にして境界膜内反応を考慮した設計式を提出している。Fair⁴⁰⁾は気泡塔の具体的設計法につき、Prengleら¹³⁹⁾は液相酸化反応の速度論的取扱いと気泡塔、攪拌槽反応器の設計法について、それぞれ解説している。さらに Pavlicaら¹³⁷⁾、Kölbelら⁸⁸⁾は軸方向の混合拡散係数を考慮した設計理論を展開している。Wöhlerら²⁰⁷⁾はジシアン(ガス)の塩酸水溶液中での加水分解反応実験を行ない、液混合の装置容積への影響を検討している。

Slessorら¹⁷²⁾は触媒を不活性溶媒中に懸濁させ二種のガスを吹込む Fischer-Tropsch 型反応に対する簡単な設計法を提出している。Østergaard¹³²⁾は拡散モデル型の設計式を提案しているが、触媒濃度の軸方向分布については考慮していない。Kölbelら⁸⁷⁾はエチレンの水添反応をモデル反応に選び、総括反応速度および装置特性値を測定し、アナログ計算機を用いて懸濁気泡塔の反応成績をシミュレートしている。

3. 気液・気液固反応装置の特性

3.1 通気攪拌槽

通気攪拌槽の諸特性に関しては多くの総説^{21, 64, 65, 148, 189, 193)}があるので、ここではそれ以後の研究を中心に紹介する。攪拌槽における固液間物質移動については永田¹¹⁴⁾の総説および Satterfield¹⁶¹⁾の成書を参照されたい。

(1) 気液界面積・ホールドアップ Linekら⁹⁷⁾は反応器内でのガス吸収速度の気液界面積 a およびガスホールドアップ ϵ_g におよぼす影響を、気泡移動速度 u_0 が d_b^n (d_b = 気泡径, n = 定数) に比例するとしたモデルに基づいて解析し、その妥当性を O_2 - Na_2SO_3 水溶液系 (Co 触媒) の実験により立証した。電解質溶液中では水中よりも ϵ_g , a が大きいことが認められているが、Leeら⁹⁴⁾は NaCl および Na_2SO_4 水溶液-空気系で ϵ_g と a を測定し、一定攪拌条件下での ϵ_g と a は、合一する前の気泡間の液膜中における界面張力勾配を決定するパラメータ $c_0(d\sigma/dc)^2 \cdot \phi$ によって電解質の種類を問わずに相関できることを示した。ここに、 c = 電解質濃度, σ = 表面張力, f = 活量度係数, $\phi = [1 + d \ln f / d \ln c]^{-1}$, 添字 0 = 液本体である。彼等はさらに Marrucciら¹⁰⁴⁾による気泡塔のデータも同じパラメータで相関できると報告している。Kaweckiら⁸¹⁾は翼近傍での気泡径分布が Erlang 分布に従う、気液界面積 a に対するガス吹込み速度 u_g の影響が著しいことを報告している。これは Westertorpら²⁰⁵⁾の実験結果とは異なっている。翼先端からガスが噴出する攪拌機を使用した場合の a や $k_L a$ については Zlokarnik²¹⁵⁾の報告がある。また、 Na_2SO_3 水溶

液- O_2 系を用いた反応吸収法により a を求めた De Waalら³⁸⁾、Linekら⁹⁹⁾の報告、 $CuCl_2$, $FeCl_3$ およびごく微量の $PdCl_2$ を含む水溶液中での CO の液相酸化反応⁷¹⁾を利用して a や k_L を測定した今中ら⁷²⁾の研究がある。

(2) 物質移動 Gal-Orら⁵⁰⁾は攪拌槽内の気液間物質移動を境界浸透説的なモデルにより解析し、Cooperら³⁰⁾の実験結果とモデルによる計算値を比較している⁵¹⁾。さらに彼等⁵²⁾はそのモデルを気泡径分布がある場合に拡張し、速い不可逆 1 次反応を伴う場合の吸収速度は、単に Sauter 径を気泡群の代表径とした場合の吸収速度で精度よく近似できることを示した。Gal-Orら⁵³⁾は気泡径分布や滞留時間分布をもつ分散系の物質移動の解析方法についても報告している。

Calderbankら¹⁹⁾によれば気泡-液間の物質移動係数 k_L は気泡径により支配され、大気泡域 ($d_b > 2.3$ mm) では k_L は大きく、 $k_L \propto D^{1/2}$ (浸透説) であり、小気泡域 ($d_b < 0.6$ mm) では k_L は小さく、 $k_L \propto D^{2/3}$ (境界層理論) である。ただし、 D = ガスの分子拡散係数である。これに対して、Linekら⁹⁹⁾は電解質溶液では気泡は大気泡域にあるにもかかわらず k_L は $D^{2/3}$ に比例することを見出し、これより電解質水溶液では界面における物理化学的、電気的性質が物質移動に影響をおよぼし、Calderbank らの概念は適用できないものと推論した。さらに Linekら¹⁰⁰⁾は O_2 - Na_2SO_3 水溶液系で実測した k_L の値より、King⁸²⁾の物質移動モデルに含まれるパラメータを算出し、 k_L を Na_2SO_3 濃度と所要動力とを用いて相関している。吉田ら²¹²⁾は自由液面攪拌槽を用いて加圧下で水および KCl 水溶液中への O_2 吸収実験を行ない、数気圧以上では k_L は圧の増大とともに減少することを認め、その原因は圧による表面張力の変化によると推察している。その他、溶液の粘度、イオン強度を含めた諸特性値の $k_L a$, a に対する影響を検討した Mehtaら¹¹²⁾の研究、物質移動に対する Surface aeration の影響に関する報告^{15, 46)}、液中の油滴²¹³⁾やバブル¹⁴⁾を分散させたときの容量係数に関する報告がある。また攪拌翼近傍での物質移動が非常に速やかに進行することも報告されている^{147, 206)}。

(3) 気泡の合一・混合 Reithら¹⁴⁶⁾は水中および電解質水溶液中での気泡の合一速度を二種の方法で測定した。すなわち、水中に N_2 と O_2 を別々に吹き込み、槽壁付近および翼付近での気泡内のガス組成分布より合一速度を求めた。さらに O_2 - Na_2SO_3 水溶液系の反応が O_2 に関して 2 次反応になることを利用し、 N_2 と O_2 を予め混合して通気した場合と別々に通気した場合の反応吸収速度の比から合一速度を計算した。その結果、水中では電解質水溶液中よりも合一速度がはるかに大きいことを見出した。ガスの滞留時間分布に関しては Gal-

Or⁵¹⁾の研究がある。

3・2 気 泡 塔

気泡塔の特性については最近の総説^{54, 65, 103, 105, 155)}も参照されたい。

(1) ガスホールドアップと気液界面積

ガス速度 u_g が小さいときは均一に分散した気泡が液中を上昇するが、 u_g が大きくなると気泡により液は攪乱状態になり気泡が合一して大気泡が生成する。合一は液粘度の増大に伴ない激しくなり²²⁾、液中に電解質が存在すれば妨げられる¹⁰⁴⁾。小出ら⁸⁵⁾は多孔質板から発生する気泡の特性について研究している。高粘度液中における気泡の合一の理論的解析が行なわれている¹⁴⁰⁾。

ガスホールドアップ ϵ_g は塔径 D_t が大きくなると D_t の影響は無視できることが知られている。従来のデータは佐田¹⁵⁵⁾により一括して図示されている。Hughmark⁶⁰⁾は液物性値を考慮した ϵ_g に対する相関図を提出しており、Mashelkar¹⁰⁵⁾は次式を提出した。

$$\epsilon_g = [u_g / (30 + 2u_g)] (1/\rho_L) / (72/\sigma)^{1/3}$$

ここに、 u_g = ガス空塔速度、 ρ_L = 液密度、 σ = 表面張力。

気液界面積 a は光透過法、写真法、反応吸収法¹⁴⁴⁾などにより測定されている^{40, 144, 186)}が、測定者によってかなりの差がある¹⁴⁵⁾。Abdel-Aal ら¹⁾は内径 25 インチの塔で、液を 4 種類変えて光透過法により a を測定し、相関式を得た。

(2) 物質移動

反応吸収法により気泡塔の液相容量係数 $k_L a$ を求め、気液界面積 a を分離した研究^{2, 106, 144, 186)}は少なくないが、Hughmark⁶⁰⁾は単一球表面における物質移動に対する半理論式を Towell ら¹⁸⁶⁾のデータに基づき修正している。Afschar ら²⁾は並流気泡塔で CO_2 の吸収実験を行ない、気液両相における CO_2 の定常濃度分布を測定し、液混合係数 E_L と $k_L a$ を同時に求めており、Coulon²¹⁾は周波数応答法による容量係数測定法について述べている。

(3) 液の流動

吉留²¹⁴⁾は気泡塔内に懸垂した球形の浮子に対する抵抗力より見掛けの平均液速度を測定した結果、塔中心部では上昇流が、塔壁近傍では下向流が認められ、中心部の液速度 v_{10} はガス流速 u_g に伴ない増大した。 v_{10} は攪乱流動域($u_g > 6 \text{ cm/sec}$)では $u_g^{1/2}$ に比例し、その値は気泡の平均上昇速度 $u_b = u_g / \epsilon_g$ にほぼ等しく、 u_g の小さい気泡流動域では、 $u_b > v_{10}$ の関係が成立している。宮内ら¹¹⁴⁾はサンプリング法により局所的なガスホールドアップと液速度を測定し、塔内の液循環流は半径方向に存在するガスホールドアップ分布に伴う密度差によって引き起こされると考え、液速度分布式を求めている。Nevers ら¹²³⁾は液循環流は時間的に変動していることを観察している。Freedman ら⁴⁵⁾は、ガス流速を増加していくと ϵ_g の増加率が減少する原因

は液循環流の発生にあると考え、ドラフトチューブを有する気泡塔の ϵ_g を理論的に算出する方法を提出し、それが攪乱流動域の気泡塔に適用できる可能性を示唆している。Rietema ら¹⁵¹⁾は層流状態にある気泡塔の液循環について解析している。

(4) 混合特性

気相における混合に関する研究は少ないが、ほぼピストン流と考えてよい³⁹⁾。一方、液相における混合は塔径 D_t に依存し、 D_t が 7.7 cm 以下では複雑な挙動を示すが¹⁰⁵⁾、 $D_t = 7.7 \text{ cm}$ 以上の塔に対して、Reith¹⁴³⁾は混合係数 E_L に対する簡単な相関式を得ている。大木ら¹²⁶⁾は低ガス流速の気泡流と高ガス流速のスラッグ流に分け、前者に対しては Taylor 拡散の理論¹⁸⁵⁾を適用し、後者については大気泡スラッグにより拡散距離が見掛け上長くなるとしたモデルを提出し、既存の E のデータを整理している。徐ら¹⁶⁸⁾も速度分布モデルによる相関式を得ている。加藤ら⁸⁰⁾は塔径 6.6, 12.2 および 21.4 cm の 3 種類の塔における実測データおよび既往の実験結果^{5, 7, 126, 143)}を整理して広範囲に適用できる液混合係数 E_L に対する相関式を得ている。

樺田ら⁹¹⁾は密度が液に近い固体粒子をトレーサーに選び、その軌跡を追跡した。粒子の軸方向変位は正規分布で表現できることから、液混合機構は拡散現象に類似していることを確認している。

気泡による液混合は激しく、塔内部および塔壁における伝熱は良好である。Fair ら^{43, 44)}および Ruchenstein ら¹⁵⁴⁾は塔壁における伝熱係数に対する簡単な相関式を得ている。

(5) 充填気泡塔

普通の気泡塔では液相混合が激しく、反応収率向上の点からは不利であるので、塔を多段化したり^{56, 69)}、塔内部に充填物を挿入して^{24, 25)}、液混合を抑制しようと試みられている。Carleton ら²⁴⁾は塔径 7.6~30.5 cm の向流気泡塔に $d_p = 0.6 \sim 3.8 \text{ cm}$ のラシヒリングを充填したところ、圧損失は若干増加するが、 ϵ_g 、 a および k_L の値は普通の気泡塔に比較して増大し、液相の滞留時間分布は狭くなると報告している。久保ら⁸⁰⁾は気泡塔を多段化するとフラッキングが起きやすくなるが、ガスに供給と停止の一定サイクルをもつ脈動を与えて操作特性の改善を試みている。

(6) 懸濁気泡塔

Narayanan ら¹²²⁾は固体粒子のすべてが懸濁するに要する最低ガス流速を与える理論式を導き、実験値との不一致を解消するため補正係数を導入した。粒径の比較的小さい粒子が懸濁する場合には、気泡の合一が促進され気液界面積は減少するが、気液間物質移動係数への影響は明確ではない^{105, 173)}。塔高さ方向に懸濁粒子の濃度分布が生じるが、粒子の沈降と拡散を同時に考慮したモデルにより粒子の混合係数が測定されている^{32, 70, 177, 209)}。粒子および液の混合係数の間には

大差がない⁷⁰⁾。固液間物質移動係数の推定法については Satterfield¹⁶¹⁾ の成書を参照されたい。

3.3 充 填 層

ここでは主に気液並流型の充填層反応器に関する研究を紹介する。ガス吸収充填塔については恩田らの総説¹⁷⁷⁾を参照していただきたい。また、若尾ら¹⁹⁸⁾は灌液型反応器について解説している。

(1) 流 動 充 填 層における気液反応操作で

は濃度推進力上からは向流、並流の差がなくなり、フラッシングの起らない並流操作がむしろ有利になる²⁰³⁾。

Weekman ら²⁰¹⁾は並流充填層の流動状態を観察して、ガス流量を一定に保ちながら液流量を増加させると、液が充填粒子表面を膜状に流れるガス相連続流(灌液流)から過渡領域を経て、ガスと液のスラッグが交互に流れる脈動流へと変化することを示した。最近、Beimesh ら¹²⁾は低ガス流量では脈動流のつぎにガスが気泡となって流下する液相連続流(気泡流)の領域が現われることを示し、脈動流に対する流動モデルを提案している。Prost¹⁴⁰⁾は脈動流の特性について詳細な実験的研究を発表している。

並流充填層の圧力損失、ホールドアップに対する多くの相関が提出されている^{62, 92, 142, 149, 179, 187, 201)}。

(2) 物質移動 Gianetto ら⁵⁵⁾は反応吸収法を用いて

下向並流充填層の容量係数ならびに気液界面積 a を測定した。気液流量が大になると、 a の値は充填物表面積 a_p よりも大きくなり、 a の最大値は a_p の 180% にも達する。彼らは液分散過程と消散エネルギー(圧力損失、 $-dP/dz$)との関係に着目しつぎの相関式を得た。

$$a/a_p = [0.81 \pm 0.02] \{ -(-dP/dz) \cdot \epsilon / a_p \}^{0.48 \pm 0.01}$$

ここに、 ϵ = 充填層空隙率である。Reiss¹⁴²⁾もガス相および液相容量係数と各相における圧力損失との間に相関を認めており、 k_{La} は $[(-dP/dz) \cdot \epsilon]$ の 0.5 乗に比例すると報告している。 ϵ は液ホールドアップである。

(3) 混 合 Sater ら¹⁷⁷⁾はモーメント法により

$D_t = 4 \text{ in}$ の塔における混合拡散係数 E を測定し、気液両相のペクレ数に対する相関式を得た。Furzer ら⁴⁰⁾、Co ら²⁸⁾はパルス応答曲線に現われるテーリングのためにモーメント法から算出される E の値は実際よりも大きく評価される危険性を挙げて、パルス応答曲線に一致するように E の値を決定している。二相流の場合の液混合係数は単相流のそれよりも大きい。

Hoogendoorn ら⁶⁷⁾、Swaaij ら¹⁷⁸⁾は充填層の一部に液の停滞部の存在を認め、液流通相と液停滞部の間に物質の交換が起こるとするモデル(cross-flow model)を提出し、交換係数の値を測定している。Villermux ら¹⁹⁵⁾は液相における混合拡散係数と交換係数を同時に考慮した一層複雑なモデルを提出している。Hochman ら⁶⁸⁾は

下向並流充填層の混合特性を拡散モデルと cross-flow model により整理したところ、後者による方がパルス応答曲線を精度よく再現できると報告している。Heilmann ら⁶²⁾は上向並流充填層における液混合係数の相関式を得ている。樺田ら⁹⁰⁾、Buffham ら¹⁸⁾は充填層二相流に対して確率的なモデルを提出している。Mears¹¹¹⁾は灌液充填層反応器の反応成績に対する混合拡散の影響について考察している。

(4) 伝 熱 Weekman ら²⁰²⁾は並流充填層

の半径方向有効熱伝導度を単相流における矢木、国井の式と類似の式で整理し、さらに脈動流領域についてはパルスの周期から接触時間を算出し、浸透説に従って管壁における伝熱係数を計算し実験値と比較している。

3.4 三相流動層

Østergaard^{132, 135)}は三相流動層に関する系統的な総説を発表しているので参照されたい。加藤⁷⁷⁾の総説も発表されている。

(1) 気泡の合一・分裂 Massimilla ら¹⁰⁷⁾は粒子

径 $d_p = 0.22 \sim 1.1 \text{ mm}$ の粒子を用いた三相流動層における気泡径を写真撮影して、気泡の合一は層下部においてほとんど完了し、層膨張に伴い減少することを示した。Østergaard¹³¹⁾も $d_p = 0.64 \text{ mm}$ の砂粒子を用い同様な結果を得ている。一方、Lee⁹¹⁾は $d_p = 6 \text{ mm}$ のガラス粒子を流動化させて、平均気泡径と気液界面積を測定したところ、層上部での気泡径は層下部に比較して小さくなっており、気泡上昇に伴い気泡の分裂が起こっていることを確認した。Østergaard¹³⁵⁾は空気-水-ガラス粒子系の三相流動層においては、 $d_p = 1 \text{ mm}$ 以下では気泡の合一が顕著であるが、 $d_p = 6 \text{ mm}$ の粒子では気泡の分裂が支配的になり、小気泡が発生することを示した。

Lee⁹⁵⁾は粒子の慣性力が液の表面張力に打勝つ場合に気泡の分裂が起こると考え、次式を提出している。

$$We_p = \rho_p u_b^2 d_p / \sigma \geq 3$$

ここに、 ρ_p = 粒子密度、 u_b = 気泡上昇速度、 d_p = 粒子径、 We_p = 臨界 Weber 数である。Mach¹⁰²⁾は別の式を提出しているが、気泡の分裂に対する液粘度の影響は小さいと報告している。Rigby ら¹⁵⁸⁾は三相流動層における気泡の挙動につき詳細な研究を行ない、気泡上昇速度に対する相関式を得ている。

(2) ホールドアップ 液系流動層にガスが吹込む

と粒子層高が減少する現象が知られている¹²⁰⁾。Stewart ら¹⁷⁶⁾は二次元流動層による観察を基にして、三相流動層は気泡相、気泡後部に同伴される液相(ウェイク相)と液流動相の三相から成立し、ウェイク相の速度は液流動相の速度よりも速いために粒子を流動させる液速度の減少をまねき、これが層高減少の原因になると推論した。Østergaard¹²⁹⁾および Efremov⁴²⁾は上記の考察を基礎に

した流動モデルを展開し、Rigby ら¹⁵²⁾ は気泡通過に伴って発生する渦を考慮したモデルを提出している。

粒子径、粒子密度が大きくなると層高膨張が起こる¹³⁾。Østergaard¹³⁵⁾ はその原因をつぎのように考えている。液流動相における速度減少はウエイク相の特性に依存するが、第一近似として速度減少は粒子径変化に無関係だとすると、液流動相の液速度の絶対値は粒径の増加に伴い急激に増大し、ウエイク相の存在に起因する液速度の減少量には影響されなくなり、最早や層高減少は起らなくなる。一方、Bhatia ら¹³⁾ は $d_p=1\text{mm}$ のガラス粒子表面をテフロンでコーティングして水をはじくようにすると層高減少は起らなかったことから、粒子の Wettability が重要な因子であると推論している。

三相流動層のガス、液および固相のホールドアップについては、上記の他にいくつかの研究^{118, 119, 190)} が発表されている。

(3) 混 合 Michelsen ら¹¹³⁾ は直径 15.2cm、高さ 11m の塔を用い、空気-水-ガラス球粒子系についてホールドアップおよび気液両相の混合係数を不完全バルス応答法¹³³⁾ により測定した。粒子径 $d_p=3.6\text{mm}$ の

大粒子では気泡分裂が支配的な領域に入り、小気泡が発生しガスホールドアップ ϵ_g は粒子が存在しない場合よりも増大し、液相混合は弱められる。 $d_p=1\text{mm}$ のときは、気泡の合一が促進され ϵ_g は減少し、液混合係数 E_L は増大する。ガス相の混合係数 E_G の正確な値は測定できなかったが、 E_G は E_L に比較して小さく、粒子径に対する挙動は液相の場合と同様であった。一方、Vail ら¹⁸⁹⁾ は定常法により E_L の値を求めている。

(4) 気液間物質移動 Østergaard ら¹³⁴⁾ は $D_t=10\text{cm}$ の三相流動層で炭酸ガスの物理吸収実験を行ない、気液両相をピストン流と仮定して見掛けの液相容量係数 k_{LA} を測定した。気泡塔と比較して、 $d_p=6\text{mm}$ のガラス粒子を流動化させたときの k_{LA} は大きく、 $d_p=1\text{mm}$ の場合には逆に小さくなった。 k_{LA} の増減の主要原因が気液界面積 a にあると考えると、この現象は(1)で述べた気泡の合一・分裂との関係から理解できよう。

Viswanathan ら¹⁹⁰⁾ は層壁における伝熱係数を測定した。低流速の場合にはガス吹込みにより伝熱係数は顕著な増大を示すが、高流速になるとそのような効果は認められなくなった。

引用文献

- Abdel-Aal, H.K., G.B. Stiles and C.D. Holland: *A. I. Ch. E. J.*, 12, 174 (1966)
- Afschar, A.S., M. Diboun and K. Schögerl: *Chem. Eng. Sci.*, 23, 253 (1968)
- Akehata, T. and A.L. Johnson: *Can. J. Chem. Eng.*, 43, 262 (1965)
- Albright, L.F.: *Chem. Eng.*, Sept., 11, 197 (1967), Oct., 8, 249 (1967)
- Aoyama, Y., K. Ogushi, K. Koide and H. Kubota: *J. Chem. Eng. Japan*, 1, 158 (1968)
- 新畑, 大井: 工化誌, 74, 2276 (1971)
- Argo, W.B. and D.R. Cova: *Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop.*, 4, 352 (1965)
- 浅井, 正田: 化学工学, 33, 736 (1969)
- Astarita, G.: "Mass Transfer with Chemical Reaction", Elsevier (1967)
- Balasubramanian, S.N., D.N. Rihani and L.K. Draiswamy: *Ind. Eng. Chem., Fundamentals*, 5, 184 (1966)
- Barron, C.H. and H.A. O'Hern: *Chem. Eng. Sci.*, 21, 397 (1966)
- Beimesh, W.E. and D.P. Kessler: *A. I. Ch. E. J.*, 17, 1160 (1971)
- Bhatia, V.K., A. Evans and N. Epstein: *Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop.*, 11, 151 (1972)
- Blakebrough, N.: *Brit. Chem. Eng.*, 12, 78 (1967)
- Boerma, H. and J.H. Lankester: *Chem. Eng. Sci.*, 23, 799 (1968)
- Bridgwater, J.: *ibid.*, 22, 186 (1967)
- Bridgwater, J. and J.J. Carberry: *Brit. Chem. Eng.*, 12, 58, 217 (1967)
- Buffham, B.A., L.G. Gibilaro and M.N. Rathor: *A. I. Ch. E. J.*, 18, 218 (1970)
- Calderbank, P.H. and M.B. Moo-Young: *Chem. Eng. Sci.*, 18, 39 (1961)
- Calderbank, P.H., F. Evans, R. Farley, G. Jepson and A. Poll: "Catalysis in Practice", p.66 (London: Instn Chem. Engrs) (1963)
- Calderbank, P.H.: "Mixing", Volume 2 (Uhl, V.W. and J.B. Gray eds.), p.1, Academic Press (1967)
- Calderbank, P.H.: *The Chemical Engineer*, No.212, CE 209 (1967)
- Calderbank, P.H., M.B. Moo-Young and R. Bibby: *Proc. 3rd European Symp. Chem. React. Eng.*, p.91, Pergamon (1969)
- Carleton, A.J., R.J. Flain, J. Rennie and F.H.H. Valentin: *Chem. Eng. Sci.*, 22, 1839 (1967)
- Chen, B.H. and R. Vallabh: *Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop.*, 8, 121 (1970)
- Cichy, P.T., J.S. Ultman and T.W.F. Russel: *Ind. Eng. Chem.*, 81 (8), 6 (1969)
- Cichy, P.T. and T.W.F. Russel: *ibid.*, 81 (8), 15 (1969)
- Co, P. and R. Bibaud: *Can. J. Chem. Eng.*, 49, 727 (1971)
- Coenen, J.W.E., H. Boerma, B.G. Linsen and B. de Vries: *Proc. of 3rd Congress on Catalysis*, p.1387, North-Holland (1965)
- Cooper, C.M., G.A. Fernstrom and S.A. Miller: *Ind. Eng. Chem.*, 38, 504 (1944)
- Coulon, G.: *Chimie-Ing.-Techn.*, 43, 280 (1971)
- Cova, D.R.: *Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop.*, 5, 20 (1966)
- Dakshinamurthy, P., V. Subrahmanyam and J.N. Rao: *Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop.*, 10, 332 (1971)
- Danckwerts, P.V.: "Gas-Liquid Reactions", McGraw-Hill (1970)
- Danckwerts, P.V. and M.M. Sharma: *The Chemical Engineer*, No.202, 244 (1966)
- Daté, R.V., J.B. Butt and H. Bliss: *Ind. Eng. Chem., Fundamentals*, 8, 687 (1969)
- Desai, N.R. and D.S. Viswanath: *Ind. Eng. Chem., Fundamentals*, 11, 26 (1972)
- De Waal, K.J.A. and J.C. Okeson: *Chem. Eng. Sci.*, 21, 559 (1966)

- 39) Diboun, M. and K. Schügerl: *ibid.*, 22, 147 (1967)
- 40) Dierendonck, L. L. van, J. M. H. Fortuin and D. Venderbos: Proc. 4th European Symp. Chem. React. Eng., p. 205, Pergamon (1971)
- 41) Dovell, F. S., W. E. Ferguson and H. Greenfield: *Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop.*, 9, 224 (1970)
- 42) Efremov, G. I. and I. A. Vakhruhev: *International Chem. Eng.*, 10, 37 (1970)
- 43) Fair, J. R., A. J. Lambright and J. W. Andersen: *Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop.*, 1, 33 (1962)
- 44) Fair, J. R.: *Chem. Eng.*, July 3, 67 (1967), July 17, 207 (1967)
- 45) Freedman, W. and J. F. Davidson: *Trans. Instn Chem. Engrs*, 47, T 251 (1969)
- 46) Fuchs, R., D. D. Y. Ryu and A. E. Humphrey: *Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop.*, 10, 190 (1971)
- 47) 藤原, 今中, 寺西: 工化誌, 71, 1759 (1968)
- 48) 福島: "化学機械技術", 19, 71, 丸善 (1967)
- 49) Furzer, I. A. and R. W. Michell: *A. I. Ch. E. J.*, 16, 380 (1970)
- 50) Gal-Or, B. and W. Resnick: *Chem. Eng. Sci.*, 19, 653 (1964)
- 51) Gal-Or, B. and W. Resnick: *Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop.*, 5, 15 (1966)
- 52) Gal-Or, B. and H. E. Hoelscher: *A. I. Ch. E. J.*, 12, 499 (1966)
- 53) Gal-Or, B.: *Int. J. Heat Mass Transfer*, 11, 551 (1968)
- 54) Gehlawat, J. K. and M. M. Sharma: *Chem. Eng. Sci.*, 19, 653 (1968)
- 55) Gianetto, A., G. Baldi and V. Specchia: *Ingegneri Chimico Italiano*, 8, 125 (1970)
- 56) 五嶋, 北井, 尾崎: 化学工学, 35, 197 (1971)
- 57) Harriott, P.: *Can. J. Chem. Eng.*, 48, 109 (1970)
- 58) Hashimoto, K., M. Teramoto, T. Nagayasu and S. Nagata: *J. Chem. Eng. Japan*, 1, 132 (1968)
- 59) Hashimoto, K., K. Muroyama and S. Nagata: *J. Am. Oil Chemist' Soc.*, 48, 291 (1971)
- 60) Hashimoto, K., M. Teramoto and S. Nagata: *J. Chem. Eng. Japan*, 4, 150 (1971)
- 61) Hattori, K., Y. Tanaka, H. Suzuki, T. Ikawa and H. Kubota: *ibid.*, 3, 72 (1970)
- 62) Heilmann, von W. and H. Hofmann: Proc. 4th European Symp. Chem. React. Eng., p. 167, Pergamon (1971)
- 63) Hewitt, G. F. and N. S. Hall-Taylor: "Annular Two-Phase Flow", Pergamon (1970)
- 64) 疋田: "化学機械技術", 19, 105, 丸善 (1967)
- 65) 疋田, 石川: 化学工学, 33, 729 (1969)
- 66) Hochman, J. M. and E. Effron: *Ind. Eng. Chem., Fundamentals*, 8, 63 (1969)
- 67) Hoogendoorn, C. J. and J. Lips: *Can. J. Chem. Eng.*, 43, 125 (1965)
- 68) Hughmark, G. A.: *Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop.*, 6, 218 (1967)
- 69) 市川, 赤地, 牧野: 化学工学, 30, 1097 (1966)
- 70) Imafuku, K., T. Y. Wang, K. Koide and H. Kubota: *J. Chem. Eng. Japan*, 1, 153 (1968)
- 71) 今中, 松本, 脇村, 寺西: 工化誌, 74, 1071 (1971)
- 72) 今中, 松本, 脇村, 寺西: 同誌, 74, 2222 (1971)
- 73) Inoue, H. and T. Kobayashi: Proc. 4th European Symp. Chem. React. Eng., p. 147, Pergamon (1971)
- 74) Ishimoto, S., T. Sasano and K. Kawamura: *Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop.*, 7, 469 (1968)
- 75) Jhaveri, A. S. and M. M. Sharma: *Chem. Eng. Sci.*, 22, 1 (1967)
- 76) Jhaveri, A. S. and M. M. Sharma: *ibid.*, 23, 1 (1968)
- 77) 加藤順: 化学工学, 34, 1272 (1970)
- 78) 加藤順ら: 工化誌, 74, 1047 (1971)
- 79) 加藤順ら: 同誌, 74, 1156 (1971)
- 80) 加藤康夫, 西脇: 化学工学, 35, 912 (1971)
- 81) Kaweck, W., T. Reith, J. W. van Heuven and W. J. Beek: *Chem. Eng. Sci.*, 22, 1519 (1967)
- 82) King, C. J.: *Ind. Eng. Chem., Fundamentals*, 5, 1 (1966)
- 83) 小林, 真壁, 樋口: 日化誌, 80, 612 (1969)
- 84) 小出, 久保田, 藤原: 化学工学, 28, 657 (1964)
- 85) Koide, K., S. Kato, Y. Tanaka and H. Kubota: *J. Chem. Eng. Japan*, 1, 51 (1968)
- 86) Kölbel, H., T. Matsuura and H. Hammer: *Chemie-Ing.-Techn.*, 42, 1149 (1970)
- 87) Kölbel, H., D. Klötzer and H. Hammer: *ibid.*, 43, 103 (1971)
- 88) Kölbel, H. and M. Ulrich: *ibid.*, 43, 609 (1971)
- 89) 久保, 甲賀, 宮内: 化学工学, 34, 856 (1970)
- 90) 棚田, 大竹: 化学工学, 30, 144 (1966)
- 91) Kunugita, E., M. Ikura and T. Otake: *J. Chem. Eng. Japan*, 3, 24 (1970)
- 92) Larkins, R. P., R. R. White and D. W. Jeffrey: *A. I. Ch. E. J.*, 7, 231 (1961)
- 93) Lee, J. C.: Proc. 3rd European Symp. Chem. React. Eng., p. 211, Pergamon (1969)
- 94) Lee, J. C. and D. L. Meyrick: *Trans. Instn Chem. Engrs*, 48, T 37 (1970)
- 95) Lee, J. C.: Proc. 4th European Symp. Chem. React. Eng., p. 27, Pergamon (1971)
- 96) Linek, V.: *Chem. Eng. Sci.*, 21, 777 (1966)
- 97) Linek, V. and J. Mayrhoferová: *ibid.*, 24, 481 (1969)
- 98) Linek, V. and J. Mayrhoferová: *ibid.*, 25, 787 (1970)
- 99) Linek, V., J. Mayrhoferová and J. Mošnerová: *ibid.*, 25, 1033 (1970)
- 100) Linek, V. and J. Mayrhoferová: *ibid.*, 26, 1319 (1971)
- 101) Linek, V. and J. Tvrdík: *Biotechnol. Bioeng.*, 13, 353 (1971)
- 102) Mach, W.: *Chemie-Ing.-Techn.*, 42, 311 (1970)
- 103) 前田, 只木: 化学工学, 30, 474 (1966)
- 104) Marrucci, G. and L. Nicodemo: *Chem. Eng. Sci.*, 22, 1257 (1967)
- 105) Marshalkar, R. A.: *Brit. Chem. Eng.*, 15, 1297 (1970)
- 106) Marshalkar, R. A. and M. M. Sharma: *Trans. Instn Chem. Engrs*, 48, T 162 (1970)
- 107) Massimilla, L., A. Solimando and E. Squillace: *Brit. Chem. Eng.*, 8, 232 (1961)
- 108) 松本, 今中, 寺西: 工化誌, 72, 1219 (1969)
- 109) 松本, 今中, 寺西: 同誌, 73, 652 (1970), 74, 1298 (1971)
- 110) Matsuura, A., J. Harada, T. Akehata and T. Shirai: *J. Chem. Eng. Japan*, 2, 199 (1969)
- 111) Mears, D. E.: *Chem. Eng. Sci.*, 26, 1361 (1971)
- 112) Mehta, V. D. and M. M. Sharma: *ibid.*, 26, 461 (1971)
- 113) Michelsen, M. L. and K. Østergaard: *Chem. Eng. J.*, 1, 37 (1970)
- 114) 宮内, 除: 化学工学, 34, 953 (1970)
- 115) Miyauchi, T., T. Kikuchi, T. Ogoshi, R. Susuki and K. Kataoka: *J. Chem. Eng. Japan*, 4, 44 (1971)
- 116) 永田: 化学工学, 34, 126 (1970)
- 117) 中尾, 棚田, 大竹: 工化誌, 72, 1492 (1969)
- 118) 中尾, 棚田, 大竹: 化学工学, 32, 285 (1968)
- 119) 中尾, 棚田, 大竹: 同誌, 33, 202 (1969)
- 120) 中尾, 松本, 大竹: 工化誌, 72, 1880 (1969)
- 121) 中尾, 松本, 大竹: 化学工学, 36, 86 (1972)
- 122) Narayanan, S., V. K. Bhatia and D. K. Guha: *Can. J. Chem. Eng.*, 47, 360 (1969)
- 123) Nevers, N. de: *A. I. Ch. E. J.*, 14, 222 (1968)
- 124) Nevers, N. de and J. L. Wu: *ibid.*, 17, 182 (1971)
- 125) Ohki, Y. and H. Inoue: *Can. J. Chem. Eng.*, 47, 576 (1969)
- 126) Ohki, Y. and H. Inoue: *Chem. Eng. Sci.*, 25, 1 (1970)
- 127) 恵田, 竹内: 化学工学, 33, 724 (1969)
- 128) 恵田, 佐田, 小林, 藤根: 同誌, 34, 187 (1970)
- 129) Østergaard, K.: *Chem. Eng. Sci.*, 20, 165 (1965)
- 130) Østergaard, K. and P. I. Theisen: *ibid.*, 21, 413 (1966)
- 131) Østergaard, K.: *ibid.*, 21, 470 (1966)
- 132) Østergaard, K.: "Advances in Chemical Engineering", Vol. 7, p. 71, Academic Press (1968)
- 133) Østergaard, K. and M. L. Michelsen: *Can. J. Chem. Eng.*, 47, 107 (1969)
- 134) Østergaard, K. and W. Suchozbrski: Proc. 4th European

- Symp. Chem. React. Eng., p.21, Pergamon Press (1971)
- 135) Østergaard, K.: "Fluidization", (J.F. Davidson and D. Harrison eds.) p.751, Academic Press (1971)
  - 136) 大竹, 藤田, 中尾: 化学工学, 31, 691 (1967)
  - 137) Pavlica, R.T. and J.H. Olson: *Ind. Eng. Chem.*, 62 (12), 45 (1970)
  - 138) Prengle H.W. Jr. and N. Barona: *Hydrocarbon Processing*, March, 106 (1970)
  - 139) Prengle H.W. Jr. and N. Barona: *ibid.*, Nov., 159 (1970)
  - 140) Prost, C.: *Chem. Eng. Sci.*, 22, 1283 (1967)
  - 141) Pruden, B.B. and M.E. Weber: *Can. J. Chem. Eng.*, 48, 162 (1970)
  - 142) Reiss, L.P.: *Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop.*, 8, 486 (1967)
  - 143) Reith, T., S. Renken and B.A. Israël: *Chem. Eng. Sci.*, 23, 619 (1968)
  - 144) Reith, T. and W.J. Beek: Proc. 4th European Symp. Chem. React. Eng., p.191, Pergamon (1970)
  - 145) Reith, T.: *Brit. Chem. Eng.*, 15, 1559 (1970)
  - 146) Reith, T. and W.J. Beek: *Trans. Instn Chem. Engrs*, 48, T 63 (1970)
  - 147) Rennie, J. and F.H.H. Valentin: *Chem. Eng. Sci.*, 23, 663 (1968)
  - 148) Resnick, W. and B. Gal-Or: "Advances in Chemical Engineering", Vol. 7, p.295, Academic Press (1968)
  - 149) Reynier, J.P. and J.C. Charpentier: *Chem. Eng. Sci.*, 26, 1781 (1971)
  - 150) Rhodes, E. and D.S. Scott: "Cocurrent Gas-Liquid Flow", Plenum Press (1969)
  - 151) Rietema, K. and S.P.P. Ottengraf: *Trans. Instn Chem. Engrs*, 48, T 54 (1970)
  - 152) Rigby, G.R. and C.E. Capes: *Can. J. Chem. Eng.*, 48, 343 (1970)
  - 153) Rigby, G.R., G.P. van Blockland, W.H. Park and C.E. Capes: *Chem. Eng. Sci.*, 25, 1729 (1970)
  - 154) Ruckenstein, E. and O. Smigelschi: *Trans. Instn Chem. Engrs*, 43, T 334 (1965)
  - 155) 佐田: "気泡液滴工学", p.83, 日刊工業 (1969)
  - 156) 佐田: "最近の化学工学", 1968年, p.25, 丸善 (1968)
  - 157) Sater, V.E. and O. Levenspiel: *Ind. Eng. Chem., Fundamentals*, 5, 86 (1966)
  - 158) 佐藤, 中尾, 大竹: 化学工学, 34, 505 (1970)
  - 159) Satterfield, C.N., Y. H. Ma and T. K. Sherwood: *Inst. Chem. Engrs. Symp. Ser.*, No.28, 22 London (1968)
  - 160) Satterfield, C.N., A.A. Pelosoof and T.K. Sherwood: *A. I. Ch. E. J.*, 15, 226 (1969)
  - 161) Satterfield, C.N.: "Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis", M.I.T. Press (1970)
  - 162) Schaftelein, R.W. and T.W.F. Russell: *Ind. Eng. Chem.*, 60 (5), 12 (1968)
  - 163) Schöön, N.H. et al.: *Acta Polytech. Scand. Chem. incl. Met. Ser.*, 100.1, 100.2, 100.3, 100.4, 100.5, Stockholm (Roy. Swed. Ac. of Eng. Sci.) (1971)
  - 164) Sharma, M.M. and P.V. Danckwerts: *Brit. Chem. Eng.*, 15, 522 (1970)
  - 165) Sherwood, T.K. and E.J. Farkas: *Chem. Eng. Sci.*, 21, 573 (1966)
  - 166) 島田, 武松, 栗木, 大嶋, 鈴木, 大瀬, 加藤: 工化誌, 74, 1308 (1971)
  - 167) 清水, 井上, 西方, 肥沼, 竹村, 相沢, 小林, 江木, 松本, 若尾: 化学工学, 34, 193 (1970)
  - 168) 篠, 宮内: 同誌, 35, 663 (1971)
  - 169) Sideman, S., O. Hortacsu and J.W. Fulton: *Ind. Eng. Chem.*, 58 (7), 33 (1966)
  - 170) Silberstein, B., J.B. Butt and H. Bliss: *Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop.*, 8, 221 (1969)
  - 171) Silberstein, B., H. Bliss and J.B. Butt: *Ind. Eng. Chem., Fundamentals*, 8, 366 (1969)
  - 172) Slesser, C.G.M. and J. Hight: *Brit. Chem. Eng.*, 11, 247 (1966)
  - 173) Slesser, C.G.M., W.T. Allen, A.R. Cumming, U. Pawlowsky and J. Shields: Proc. 4th European Symp. Chem. React. Eng., p.41, Pergamon (1971)
  - 174) Smith, J.M.: "Chemical Engineering Kinetics", 2nd Ed., p.383, McGraw-Hill (1970)
  - 175) Srivastava, R.D., A.F. McMillan and I.J. Harris: *Can. J. Chem. Eng.*, 48, 181 (1968)
  - 176) Stewart, P.S.B. and J.F. Davidson: *Chem. Eng. Sci.*, 19, 319 (1964)
  - 177) 青沼, 山西: 化学工学, 30, 1136 (1966)
  - 178) Swaaij, W.P.M. van, J.C. Charpentier and J. Villermux: *Chem. Eng. Sci.*, 24, 1083 (1969)
  - 179) Sweeney, D.E.: *A. I. Ch. E. J.*, 13, 663 (1967)
  - 180) Szekey, J. and J. Bridgwater: *Chem. Eng. Sci.*, 22, 711 (1967)
  - 181) 田中: 化学工学, 34, 1265 (1970)
  - 182) Tavlarides, L., C.A. Coulaloglou, M.A. Zeitlin, G.E. Klinzing and B. Gal-Or: *Ind. Eng. Chem.*, 62 (11), 6 (1970)
  - 183) Teramoto, M., T. Nagayasu, T. Matsui, K. Hashimoto and S. Nagata: *J. Chem. Eng. Japan*, 2, 186 (1969)
  - 184) Teramoto, M., S. Fujita, M. Kataoka, K. Hashimoto and S. Nagata: *ibid.*, 3, 79 (1970)
  - 185) Tichacek, L.J., C.H. Barkeley and T. Barron: *A. I. Ch. E. J.*, 3, 439 (1957)
  - 186) Towell, G.D., C.P. Strand and C.H. Ackerman: *A. I. Ch. E.-I. Chem. E. Symp. Ser.*, No.10, 97 (1965)
  - 187) Turpin, J.L. and R.L. Huntington: *A. I. Ch. E. J.*, 13, 1196 (1967)
  - 188) Vail, Y.K., N.K. Manakov and V.V. Manshilin: *Int. Chem. Eng.*, 8, 516 (1968)
  - 189) Vail, Y.K., N.K. Manakov and V.V. Manshilin: *ibid.*, 10, 244 (1970)
  - 190) Van Deemter, J.J.: Proc. 3rd European Symp. Chem. React. Eng., p.215, Pergamon (1969)
  - 191) van de Vusse, J.G.: *Chem. Eng. Sci.*, 21, 631, 645 (1966)
  - 192) van de Vusse, J.G.: *ibid.*, 21, 1239 (1966)
  - 193) Valentin, F.H.H.: *Brit. Chem. Eng.*, 12, 1213 (1967)
  - 194) Venugopal, B., R. Kumar and N.R. Kuloor: *Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop.*, 8, 139 (1967)
  - 195) Villermux, J. and W.P.M. van Swaaij: *Chem. Eng. Sci.*, 24, 1097 (1969)
  - 196) Viswanathan, S., A.S. Kakar and P.S. Murti: *ibid.*, 20, 903 (1964)
  - 197) Volpicelli, G. and L. Massimilla: *ibid.*, 25, 1361 (1970)
  - 198) 若尾, 江木: 化学工学, 34, 1260 (1970)
  - 199) Wallis, G.B.: "One Dimensional Two-Phase Flow", McGraw-Hill (1969)
  - 200) 渡会: "触媒工学講座", 3巻 (小林晴夫編) p.382, 地人書館 (1965)
  - 201) Weekman, V.W. Jr. and J.E. Myers: *A. I. Ch. E. J.*, 10, 951 (1964)
  - 202) Weekman, V.W. Jr. and J.E. Myers: *ibid.*, 11, 13 (1965)
  - 203) Wen, C.Y., W.S. O'Brien and L.T. Fan: *J. Chem. Eng. Data*, 8, 42 (1963)
  - 204) Wesselingh, J.A. and A.C. van't Hoog: *Trans. Instn Chem. Engrs*, 48, T 69 (1970)
  - 205) Westerterp, K.R., L.L. van Dierendonck and J.A. de Kraa: *Chem. Eng. Sci.*, 18, 157 (1963)
  - 206) Wilhelm, R.H., W.A. Donohue, D.J. Valesano and G.A. Brown: *Biotechnol. Bioeng.*, 8, 55 (1966)
  - 207) Wöhler, F. and R. Steiner: *Chemie-Ing.-Techn.*, 42, 481 (1970)
  - 208) Yamaguchi, I., T. Oishi, N. Hashimoto and S. Nagata: *Mem. Fac. Eng. Kyoto Univ.*, 27, 118 (1965)
  - 209) Yamanaka, Y., T. Sekizawa and H. Kubota: *J. Chem. Eng. Japan*, 3, 264 (1970)
  - 210) 矢野, 末高, 梅原: 触媒, 11, 11 P (1969)
  - 211) 吉田, 大竹, 中尾: 化学工学, 30, 460 (1966)
  - 212) Yoshida, F. and S. Arakawa: *A. I. Ch. E. J.*, 14, 962 (1968)
  - 213) Yoshida, F., T. Yamane and Y. Miyamoto: *Ind. Eng.*

5. 重 合 反 応 装 置*

大 島 栄 次**

1. は じ め に

重合反応工学という名称が聞かれるようになってから少なくとも5年は経っているが、重合反応のための反応装置の設計に対する指針は未だに体系的にまとめられているとは言えない状態である。その原因は反応機構が複雑であること、製品に対して要求される仕様が厳しいこと、とくに不純物の混入、物性の不均一性などが極端にきられること、反応系内の液の粘度が通常の反応器の条件と著しく異なることなどが考えられる。したがって、今までに開発されてきた反応装置も当面する問題点を解決するために思いついた工夫の域を脱しないものが少なくない。

もちろん、新しく生まれたり、改良されたりする装置の恐らく大部分は、経験に基づいた思いつきや工夫に端を発しているということができるが、装置工学の立場からはそれがどのような意味で合理的であるかを説明する必要がある。そのためには重合反応の特徴およびそれによって要求される装置特性あるいは操作特性を明確にすることが重要である。重合の反応装置に関する反応工学的な問題点は大まかには混合と除熱の二つであるといえるが、両方とも一般の装置の場合よりもはるかに厳しい条件にあるといえることができる。

ここでは、重合反応の特殊性、および重合反応操作の種類について概略を述べ、続いて重合反応装置の典型的な例を幾つか示し、機能的な問題について多少の考察を加えることにする。

2. 重合反応の特徴

重合反応は一般に連鎖反応機構として説明されている。すなわち、活性中心を生成する開始反応、活性中心がモノマーを付加し活性中心自身の分子量を増大させる生長反応、活性中心を他の分子へ転移させる連鎖移動、

活性中心同志の反応により消滅する停止反応から成っている。活性中心の典型的な例はラジカル重合におけるポリマーラジカルであるが、活性中心は反応性が高く不安定であるために、開始反応により生成してから停止反応によって消滅するまでの寿命が非常に短い。この事が活性中心に対して定常状態法を適用することができる由縁でもある。この寿命の間にその活性中心がどれだけ生長反応を繰返したかということが得られるポリマーの分子量を決めることになり、モノマーの消費速度すなわち反応速度を決定する直接の因子となる。

ラジカル重合を例にとると、一般に反応機構はつぎのような素反応で表わされると考えられている¹⁾。

それぞれの反応速度定数は反応物の分子量 i に依存しないとすると、活性中心の濃度の総和でまとめて取扱うことができる。たとえば、モノマーの消費速度は上の反応機構の場合には次式で表わされる。

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_i[M][R_e \cdot] + k_p[M] \sum [R_i \cdot] + k_{fm}[M] \sum [R_i \cdot] \quad (10)$$

ここで、開始剤ラジカルの濃度 $[R_e \cdot]$ は活性ポリマー濃度の総和 $\sum [R_i \cdot]$ に比べて非常に小さく、 k_i と k_p とは同程度の値と考えられるので、第一項は無視できると

* 昭和47年5月15日受理

** Eiji O'Shima (正会員) 東京大学工学部 化学工学科