Literature cited

- 1) Ando, K., H. Hara and K. Endoh: *Kagaku Kōgaku*, 35, 466 (1971)
- 2) Ando, K., H. Hara and K. Endoh: *ibid.*, 35, 1379 (1971)
- 3) Calderbank, P.H.: *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, 36, 443 (1958), 37, 173 (1959)
- 4) Danckwerts, P.V.: *Trans. Faraday Soc.*, 46, 300 (1950)
- 5) Danckwerts, P.V.: *Ind. Eng. Chem.*, 43, 1460 (1951)
- 6) Eckenfelder, W.W.: "Industrial Water Pollution Control", McGraw-Hill (1966)
- 7) Fuller, E.C. and R.H. Crist: *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 1644 (1941)
- 8) Ganz, S.N.: *Zhur. Prikl. Khim.*, 30, 1311, 1604 (1957)
- 9) Ganz, S.N. and M.A. Lokshin: *ibid.*, 31, 191 (1958)
- 10) Horváth, I.: *Advances in Water Pollution Research*, 3, No. 2, 195 (1966)
- 11) Kataoka, H. and T. Miyauchi: *Kagaku Kōgaku*, 36, 888 (1972)
- 12) Linek, V. and J. Mayrhoferova: *Chem. Eng. Sci.*, 25, 787 (1970)
- 13) Onda, K., E. Sada, T. Kobayashi and M. Fujine: *Kagaku Kōgaku*, 34, 187 (1970)
- 14) Poon, C.P.C. and F.M. Lee: *Water and Sewage Works* (July), 262 (1969)
- 15) Richards, G.M., G.A. Ratcliff and P.V. Danckwerts: *Chem. Eng. Sci.*, 19, 325 (1964)
- 16) Sharma, M.M. and P.V. Danckwerts: *Brit. Chem. Eng.*, 15, 522 (1970)
- 17) Takagi, S. and Y. Tamaki: *Ann. Rep. Asahi Glass Fund. for Contribution to Ind. Techn.*, 12, 339 (1966)
- 18) Tamaki, Y. and S. Ito: *Kagaku Kōgaku*, 31, 725 (1973)
- 19) Tamaki, Y. and S. Ito: *ibid.*, 37, 943 (1973)
- 20) Tamaki, Y. and S. Ito: *ibid.*, 38, 594 (1974)
- 21) Tamaki, Y. and E. Harada: *Bull. of Yamagata Univ. (Eng.)*, 12 (No. 2), 1 (1973)
- 22) van Krevelen, D.W. and P.J. Hoftijer: *Chim. Ind. 21eme Congr. Inst. Chim.*, 168 (1968)
- 23) Wesselingh, J.A. and A.C. van't Hoog: *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, 48, T 67 (1970)
- 24) Westerterp, K.R., L.L. van Dierendonck and J.A. de Kras: *Chem. Eng. Sci.*, 18, 157 (1963)
- 25) Yagi, S. and H. Inoue: *Chem. Eng. Sci.*, 17, 411 (1962)

攪拌反応槽における非等温反応に関する考察*

沢田達郎**・山口重信***

高松武一郎****

金沢大学工学部 化学工学科**

製鉄化学(株)***

京都大学工学部 化学工学科****

緒 言

化学工程におけるプロセス全体の最適設計と最適操作を行うには、個々の装置のプロセスに関する特性を知らなければならない。著者ら⁷⁻¹⁰⁾は、それらの装置の一つである攪拌反応槽を取り上げ、槽内の混合状態を制御工学的な手法によるブロック線図で表し、それから得られる伝達関数を用いて混合と線形反応について解析し、実験によってモデルの検証を行った。次に、等温反応を例にマイクロ混合が影響する非線形反応について解析し、考察した。

本報では、攪拌操作における非等温反応について考察するために、断熱発熱2次反応を例として、そのステップ応答を主にマイクロ混合の概念に基づいて解析し、実験

値と比較、検討した。非等温反応における流出溶液濃度を化学的な定量分析によって測定する場合、各時間ごとに反応が進行中の流出溶液をサンプリングし、反応停止剤を添加して一時的に反応を停止させなければならない。ところが、非等温系の反応における適当な反応停止剤が見あたらないために、このような方法によって濃度を知ることはむずかしくなる。本研究では、溶液の濃度を測定することによって濃度を推算する熱量法による方法を試みた。次に、非等温反応における反応槽の最適設計として図的に求める方法について考察したので報告する。

1. 混合モデルと非等温反応

1.1 混合モデル

攪拌槽における混合プロセスを簡単かつ合理的に表示するモデルと、そのモデルを解析するために必要なパラメータの値についてはすでに報告されている^{7,8)}。すなわち、槽内の混合状態を死空間(停滞域)、押し出し流れ、完全混合、固体的回転渦、短絡などの混合現象を組み合わせることによって表している。このようなモデル

* <On Consideration of Non-Isothermal Reaction in a Stirred Tank Reactor>

Received on March 26, 1973

化学工学協会第34年会(東京, 1969年4月3日)にて発表

** Tatsuro Sawada(正会員) Dept. of Chem. Eng., Kanazawa Univ., Kanazawa, Japan

*** Shigenobu Yamaguchi (正会員) Seitetsu Kagaku Co., Ltd.

**** Takeichiro Takamatsu (正会員) Dept. of Chem. Eng., Kyoto Univ., Kyoto, Japan

で混合および反応の動特性などを解析するには、搅拌レイノルズ数の大小によって混合作用に及ぼす支配的な因子にのみ着目し、次の三つの場合に大別して考えることは非常に好都合である。 $N_{Re} \leq 50$ の低レイノルズ数域では、混合状態が死空間領域と押し出し流れの領域から成ると考えた低混合モデルであり、滞留時間分布 $E(t)$ は次式となる。

$$E(t) = \frac{1}{1+\lambda_q} \delta(t - \phi_L' \theta) + \frac{\lambda_q}{1+\lambda_q} E[t - (\phi_L' + \phi_L'') \theta] \quad (1)$$

ここで、 λ_q は流入流量に対する循環流量の比であり、 ϕ_L' と ϕ_L'' は各押し出し流れの領域の時間遅れの無次元数である。 $50 < N_{Re} \leq 10^3$ の中レイノルズ数域では、混合状態が押し出し流れの領域と完全混合の領域から成ると考えた中混合モデルである。 $E(t)$ は次式のような伝達関数の逆変換で表されるが、実際には既報⁷⁾ で述べているような方法で数値解析して用いる。

$$E(t) = \mathcal{L}^{-1} \left[e^{-\phi_L' s \theta} \left\{ (1 + \lambda_q - \lambda_r) \left(1 + \frac{\phi_b}{\lambda_r} s \theta \right) + \lambda_r \right\} / \left\{ (1 + \lambda_q)^2 \left(1 + \frac{\phi_b}{\lambda_r} s \theta \right) - \lambda_q (1 + \lambda_q - \lambda_r) e^{-(\phi_L' + \phi_L'') s \theta} \right\} \right] \times \left(1 + \frac{\phi_b}{\lambda_r} s \theta \right) - \lambda_q \lambda_r e^{-(\phi_L' + \phi_L'') s \theta} \quad (2)$$

ここで、 λ_r は流入流量に対する物質交換量の比、 ϕ_b は全容積に対する完全混合の領域の比である。 $N_{Re} > 10^3$ の高レイノルズ数域では、混合状態が完全混合の領域と固体的回転渦の領域から成る以外に、流入溶液の一部が短絡現象を起こすと考えた高混合モデルであり、 $E(t)$ は次式となる。

$$E(t) = \lambda_s \delta(t) + \frac{(1 - \lambda_s)^2}{(1 + \phi_s) \theta} \cdot e^{-\frac{1 - \lambda_s}{1 + \phi_s} t} \quad (3)$$

ここで、 λ_s は流入流量に対する短絡量の比、 ϕ_s は全容積に対する固体的回転渦の領域の比である。

これらのモデルに従って等温系の線形・非線形反応の動特性について解析し、実験値と比較、検討したところ、既報¹⁰⁾ のようにこのようなモデルは等温反応をかなりよく表示することがわかる。

1・2 非等温反応のステップ応答

非等温反応における反応収率は、ミクロ混合が影響するために滞留時間分布によって一義的に定まらない^{2,4,5,8,10,11,12)}。Danckwerts²⁾ の完全分離と Zwietering¹²⁾ の最大混合の両概念に基づいて、反応槽内が完全に断熱な状態であり、熱と物質の移動がまったく同じであると仮定できるときの非等温系のステップ状入力変化に対する過渡応答は次のように表される。

1) 完全分離 ミクロ混合がまったく起こらないと考えた完全分離の概念は、同じ年齢の流塊のみが混合されるもので、それは押し出し流れと流出枝管から成るモデルで表される。槽内におけるある流塊の年齢を x 、

そのときの滞留時間分布を $E(x)$ とすると、流出溶液の平均濃度 $C_a(t)$ 、平均温度 $T_a(t)$ は次式のように与えられる。

$$C_a(t) = \int_0^\infty E(x) C(x, t) dx \quad (4)$$

$$T_a(t) = \int_0^\infty E(x) T(x, t) dx \quad (5)$$

$C(x, t)$ と $T(x, t)$ は入力がステップ状ということから、濃度と温度の速度式を初期条件のもとで解くことにより与えられる。たとえば、 $A_r + \alpha B_r \rightarrow C_r + D_r$ なる 2 次反応ならば、成分 A_r と B_r の初期濃度を C_{A_i} と C_{B_i} 、初期温度を T_i 、反応溶液の比熱を C_p 、その密度を ρ 、発熱量を $(- \Delta H)$ とすると、 x 時間後の濃度 C_A と温度 T は、

$$\frac{dC_A}{dx} = -ze^{-(E/RT)} C_A \cdot (\alpha C_A) \quad (6)$$

$$\frac{dT}{dx} = \frac{(-\Delta H)}{C_p \rho} ze^{-(E/RT)} C_A \cdot (\alpha C_A) \quad (7)$$

$x=0$ のとき

$$C_A(0) = C_{A_i} \quad (8)$$

$$T(0) = T_i \quad (9)$$

また、

$$C_{B_i} = \alpha C_{A_i} \quad (10)$$

のもとで解いて得られる $C_A(x)$ 、 $T(x)$ を次の諸式のよう考えると、濃度 $C(x, t)$ と温度 $T(x, t)$ が与えられる。

$0 \leq x \leq t$ のとき、

$$C(x, t) = C_A(x) \quad (11)$$

$$T(x, t) = T(x) \quad (12)$$

$t < x$ のとき、

$$C(x, t) = 0 \quad (13)$$

$$T(x, t) = T_i \quad (14)$$

2) 最大混合

ミクロ混合が最大に起こると考えた最大混合の概念は、同じ余命の流塊のみが混合されるもので、それは押し出し流れと流入枝管から成るモデルで表される。槽内におけるある流塊の余命を y 、そのときの滞留時間分布を $E(y)$ とおき、入力ステップ状ということから、時間 t と余命 y を対応させて考えると、

$$\frac{dC_A}{dy} = \frac{E(y)}{1 - \int_0^y E(y) dy} (C_A - C_{A_i}) + ze^{-(E/RT)} C_A \cdot (\alpha C_A) \quad (15)$$

$$\frac{dT}{dy} = \frac{E(y)}{1 - \int_0^y E(y) dy} (T - T_i) - \frac{(-\Delta H)}{C_p \rho} ze^{-(E/RT)} C_A \cdot (\alpha C_A) \quad (16)$$

となる。ステップ状の入力を与えてから t 時間後の流出

Fig. 1 Experimental apparatus

Fig. 2 Dewars' bottle

溶液の濃度 $C_0(t)$, 温度 $T_0(t)$ は Eqs. (15) と (16) において, $y=t$ のとき,

$$C_A(y)=0 \quad (17)$$

とおくことにより, $y=0$ のときの濃度 $C_A(0)$ と温度 $T(0)$ を求めれば,

$$C_0(t)=C_A(0) \quad (18)$$

$$T_0(t)=T(0) \quad (19)$$

より, 各時間のステップ応答が得られる。

2. 非等温反応の実験と濃度推算

2.1 反応系と物性値

非等温反応の実験を行う場合, その実験に最も適した反応系を選ぶことはむずかしい。発熱反応の物質について考えると, 有機の合成反応や酸化還元反応がある。しかしながら, エステル化反応のように発熱量が小さい上に反応が緩かで平衡に達するまでに時間がかかるとか, 重クロム酸カリや過マンガン酸カリウム硫酸酸性溶液などは酸化力が強く, 発熱量も大きい, 反応速度が速すぎるなどの問題がある。本研究のように, 非等温反応においてマイクロ混合がどのように影響するかを動特性の面から解析し, それを実験的に検討する場合, 反応熱も適当であり, 実験も比較的容易なチオ硫酸ナトリウムと過酸化水素との反応は最も適当と考えられるので, このような反応系の断熱反応を例に実験を行う。チオ硫酸ナトリウムと過酸化水素の反応の物性値とサンプリング溶液を入れるデュワービンの熱容量は, 熱量法によって測定したところ Table 1 に示すような値となっており, J. L. Spencer らの値とはほぼ同じになる^{1,6)}。これらの詳細については Appendix に示す。

Table 1 Experimental data

α	1.96 g-mol H_2O_2 /g-mol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
Z	6.850×10^{11} l/g-mol $\cdot$ sec
E	1.830×10^4 cal/g-mol
$(-dH)$	1.370×10^8 cal/g-mol
C_p	1.00 cal/g $\cdot$ K
ρ	1,000 g/l
M_p	7.5 cal/ $^\circ\text{C}$

2.2 実験装置と方法および濃度推算法

実験装置を Fig. 1 に示す。⑭の反応槽は厚さ 3 mm の塩化ビニル製で, ホールド・アップ液量は 860 cc である。反応槽の外側は断熱性を保つために温水浴槽にして, その温水は反応槽内溶液の温度に追従できるようにサーミスタと電気加熱器を組み合わせた調節器によって温度調節されている。搅拌羽根は槽径の 1/2 で 5 cm の平板 2 枚パドルを用い, 熱損失をできる限り少なくするためにガラス製の軸を用いている。温度測定は, NEC の BT-14 型直熱ビート形サーミスタと東亜電波の EPR-2T 型および EPR-3T 型記録計で行っている。サーミスタは Fig. 2 に示すような径 4 mm のガラス管で支持されていて, 先端部に径約 1 mm のガラス・コーティングの検出素子がある。温度測定器の応答の速さを表す時定数は 0.3~0.8 sec 以下であって, 精度は $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 程度と $\pm 0.05^\circ\text{C}$ 程度の 2 種類である。タンク ①に約 0.6 g-mol/l のチオ硫酸ナトリウム水溶液, タンク ②と④に水, タンク ③に約 1.2 g-mol/l の過酸化水素水溶液を入れておく。最初, 全流量 4 cc/sec の中にチオ硫酸ナトリウムが 0.2 g-mol/l と過酸化水素が 0.392 g-mol/l だけ含まれるように⑤, ⑥, ⑦を調節して, 四方コック⑫により系外に放出しておく。一方, ④の水を 4 cc/sec で反応槽に流入させ, 流入および流出液の温度が 25°C になるように⑨, ⑩, ⑪を調節する。ある時間後に四方コックを切り換えて実験を開始し, 反応槽の流入口と流出口に挿入したサーミスタ検出器によって両液の温度を連続的に検出する。また, 流出溶液を各時間ごとに Fig. 2 に示すようなデュワービンに 20 cc (約 5 秒間)サンプリングして, それを十分に振動させることによって回分的に反応を継続させ, 100 秒後の温度上昇を測定し, それをあらかじめ濃度と温度に関する式と Table 1 の値を用いて, 初期濃度 $0 \sim 5 \times 10^{-3}$ g-mol/l, 初期温度 $25 \sim 50^\circ\text{C}$ の種々の値について, 100 秒後の温度上昇を計算した線図に対応させることによって流出溶液の濃度を推算する。なお, デュワービンの周囲温度の影響を検討すると, 周囲温度が 20°C のときの内部溶液の温度が $25 \sim 50^\circ\text{C}$ の範囲では溶液の温度の低下はすべて 0.5°C 以下であったが, 実際には発泡ウレタンや発泡スチレンなどの断熱剤でデュワービンを包むことによって, 放熱の影響をさらに小さくしている。

Fig. 3 Step response curves ($N_{Re}=50$)

Fig. 4 Step response curves ($N_{Re}=200$)

3. 結果と考察

すでに提出した混合モデルを用いて非等温反応について検討するために、その一例としてチオ硫酸ソーダと過酸化水素の断熱2次反応を取り上げて解析した。計算における種々の条件は過渡応答の実験値と対応させるために、Eqs. (4)~(19)に Table 1 の値を用いて計算した。チオ硫酸ソーダの流入濃度 0.2 g-mol/l 、過酸化水素 0.392 g-mol/l 、流入温度 25°C のときの一例を Figs. 3, 4, 5 に示す。Fig. 3 は低混合領域のモデルによる $N_{Re}=50$ 、Fig. 4 は中混合領域のモデルによる $N_{Re}=200$ 、Fig. 5 は高混合領域のモデルによる $N_{Re}=2 \times 10^3$ の場合であり、濃度と温度の過渡応答をそれぞれ実線と破線で示している。なお、図には完全分離と最大混合をそれぞれ略号 C.S., M.M. と記している。Figs. 3, 4, 5 からわかるように、温度曲線はすべて単調増加曲線であるが、濃度曲線は完全分離のとき単調増加、最大混合のときには最初急激に立ち上がり、無次元時間 $\phi \approx 0.8$ で最大となつてから減少して一定値を示し、等温反応とは本質的に異なる。Fig. 3 の階段状の応答は押し出し流れの組み合わせで表示したための時間遅れによるものである。Fig. 4 についても同様のことが言えるが、既報¹⁰⁾にも示したように押し出し流れを10個の槽列モデルによって近似した結果、なめらかな曲線となっている。Fig. 5 には計算値と同じ条件のもとに平板2枚バドルで行った実験値を示す。実際には、過渡応答の実験中に温度が変化するために反応溶液の粘度が変化するので、搅拌レイノルズ数とその都度変わってくる。それゆえに、モデルによって計算された値と直接対応させることができなくなるが、比較的その変化の少ない $N_{Re} \approx 2 \times 10^3$ の実験値を Fig. 5 に対応させている。図からわかるように、実験値は濃度、温度ともにほとんど最大混合に近い

Fig. 5 Experimental vs. model predictions ($N_{Re} \approx 2 \times 10^3$)

Fig. 6 Step response curves in relation to various initial concentration

Fig. 7 Phase of concentration vs. temperature ($N_{Re} \approx 2 \times 10^3$)

い値を示している。もし、このようなことを定常状態のときの値のみで考えた場合には、定常状態の近くにおける完全分離と最大混合の差異は小さいので、ミクロ混合の影響に関する明確な論議はむずかしくなるが、過渡状態を考えることによってほぼ最大混合に近い状態であることがわかる。また、このような反応系における最大混合の濃度は、最大値をもつ曲線となることがわかる。これらのことは発熱量に関係すると考えられるので、流入溶液の濃度 C_{A1} の変化による応答曲線の変化を示すと Fig. 6 のようになる。流入濃度が変化すると、そのときのピークの状態が変わり、濃度が小さくなると単調増加の傾向となる。これは濃度が小さいと発熱する熱量も少なく、溶液の温度変化が少なくなつて等温反応と同じ傾向になるためと考えられる。Fig. 7 は槽内の溶液温度があらかじめ 25°C , 35°C , 45°C に保たれたときの

Fig. 8 Conversion vs. Damköhler number for non-isothermal first order reaction

濃度と温度の位相面に関する計算値と、Fig. 5 に示した $N_{Re} = 2 \times 10^3$ の実験値をプロットしたものであるが、これらの結果から反応経路の差異が明確にわかる。なお、本実験では断熱性を保つために反応槽の外側に温水浴槽を設けて、サーミスタによって温度調節を行っているが、そのときの槽内外の温度の追従性を調べると、撹拌レイノルズ数が 10^3 以上では $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 、混合作用が非常に小さいときでも約 3°C であった。熱伝達による影響を検討すると、槽内外の溶液の温度差が 1°C のとき流出溶液は約 0.14°C だけ温度変化することになり、実験値に及ぼす影響としてはせいぜい数パーセントとなる。これらのことから本実験はほぼ断熱状態で行われていると考えることができる。

4. 最適設計に関する一考察

反応槽の最適設計に関する方法の一つとして Douglas³⁾ は管型反応槽のとき、

$$C_t^{1-n} \frac{d\eta}{dt} = k(1-\eta)^n \quad (20)$$

完全混合型反応槽の最大混合のとき、

$$C_t^{1-n} \frac{d\eta}{dt} = k(1-\eta)^n \left\{ \frac{1-\eta}{1+(n-1)\eta-\eta(1-\eta)\frac{1}{k} \frac{dk}{d\eta}} \right\} \quad (21)$$

と表されるので、1次反応を例にダムケーラ数 K について反応収率 η の値を求め、 K に対する η の勾配からどのような反応槽にすれば最も小さな容積で高収率が得られるかについて考察している。

実際の反応槽は不完全混合の状態であるから撹拌レイノルズ数で考えると、 $N_{Re} = 20 \sim 10^4$ のような混合状態における反応と考えられる。そこで、低混合モデルでは $N_{Re} = 50$ 、中混合モデルでは $N_{Re} = 200$ 、高混合モデルでは $N_{Re} = 2 \times 10^3$ を選んで、平板2枚パドル、1次反応を例に既報⁹⁾ で示した値に従って最適設計に関する一考察を行う。

アレニウス型の反応を考えると、

$$\begin{aligned} k &= z \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \\ &= z \exp\left(-\frac{E}{RT_i} \frac{T_i}{T}\right) \end{aligned} \quad (22)$$

となるので、

$$k_i = z \exp\left(-\frac{E}{RT_i}\right) \quad (23)$$

とにおいて、ダムケーラ数を $K = k_i \theta$ と表す。そこで、 $z = 10^{12} \text{sec}^{-1}$ 、 $E = 2 \times 10^4 \text{cal/g-mol}$ 、 $(- \Delta H) = 5 \times 10^4 \text{cal/g-mol}$ 、 $C_t = 1 \text{g-mol/l}$ 、 $T_i = 300^\circ\text{K}$ 、 $\theta = 215 \text{sec}$ として η と K の関係を求めると、Fig. 8 のようになる。その結果、たとえば $\eta = 0.85$ を得る場合について考えると、 $N_{Re} = 2 \times 10^3$ のときには、 K の値は非常に大きな値となるが、 $N_{Re} = 200$ では点 B_1 で $K = 1.35$ 、 $N_{Re} = 50$ では点 C_2 で $K = 2.1$ となる。そこで、 $N_{Re} = 50$ の曲線 $C_1 C_2$ の勾配を考えて、 $N_{Re} = 2 \times 10^3$ の反応槽で点 A_3 まで反応させた溶液を $N_{Re} = 50$ の反応槽に流入して反応を継続させると、点 A_3' となって、 $K = 0.75$ で $\eta = 0.85$ に達することができる。同様のことを点 A_1 で行うと点 A_1' 、点 A_2 で行うと点 A_2' で $\eta = 0.85$ に達することができる。したがって、 $N_{Re} = 2 \times 10^3$ の反応槽と $N_{Re} = 50$ の反応槽を連結させて、最初の槽で点 A_1 まで達した後、次の槽で反応させて $\eta = 0.85$ を得る場合の反応槽の全容積は $N_{Re} = 200$ の反応槽のみで、 $\eta = 0.85$ を得るための容積の約 37% でよいことがわかる。比較のために、もし点 A_p に達した後、押し出し流れの反応器で反応させると考えると、押し出し流れの曲線をそのまま平行移動できるので、点 A_p' となって $N_{Re} = 200$ の場合の約 27% でよいことがわかる。

結 言

提出した混合モデルによる等温反応の研究に引き継いで非等温反応の動特性の研究を行った。チオ硫酸ソーダと過酸化水素の断熱2次反応を例に、(i) 反応槽は完全に断熱されている、(ii) 熱の移動は物質のそれとまったく同じである、(iii) 反応溶液の物性値は常に一定である（ただし、粘性だけは除く）、などの仮定のもとに混合モデルに基づいて計算を行うとともに、熱量法による断熱反応の実験を行った。次に、反応槽の最適設計に関する一考察として、反応槽をどのように組み合わせると容積が最も小さくてすむかについて図的に考察を行った。以上のことから次のことがわかった。

Fig. 1' Estimate of stoichiometric ratio

Fig. 2' Estimate of activation energy

Fig. 3' Estimate of reaction order

(1) 混合状態に関係なく、濃度の完全分離や温度は時間とともに増加して一定値となるが、濃度の最大混合の場合には増加した後、減少して一定値となることが認められた。

(2) 定常状態では完全分離と最大混合の差異が明確でなくても、過渡状態ではそれが確認できる。その結果、Figs. 5, 7 の実験値から $N_{Re} \approx 2 \times 10^3$ では過渡状態のすべてについて最大混合にはほぼ近い状態であることが認められた。

(3) 一例ではあるが、1次反応のダムケラー数と反応収率との関係から高混合状態の反応槽と低混合状態の押し出し流れに近い管型反応槽を連結させると、容積に関する限りではあるが、最も小さな容積で高収率が得られることがわかった。

また、一般に非等温反応系では等温反応系と異なって熱が関係するために、サンプリングして定量分析することがむずかしい。特に、サンプリングしたときの溶液の反応を一時的に停止させる適当な反応停止剤がない。本報告のような熱量法を利用すると、このような実験も可能となることがわかった。なお、本研究は提出した混合モデルを用いた非等温反応に関する一考察に過ぎないが、今後は種々の反応系と操作条件についての検討や最適化に関する研究が待たれる。

Appendix

温度と反応速度の関係がアレニウス型の因子 $\exp(-E/RT)$ で表されるとき、2成分系の $n(=a+b)$ 次反応は Eqs. (1)', (2)' となる。

$$\frac{dC_A}{dt} = -z \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \alpha^b C_A^n \quad (1')$$

$$\frac{dT}{dt} = z \frac{(-\Delta H)V}{V\rho C_p + M_p} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \alpha^b C_A^n \quad (2')$$

そこで、本研究に最も適当と考えられるチオ硫酸ナトリウムと過酸化水素の反応を例に、J.L. Spencer ら^{4,6)}の熱量法に基づいて物性値を求める。なお、検出測定器に関しては本文2・2に記したものをを用いる。

化学量論比 α の算出 α は Eq. (3)' で示されるので、反応溶液の全容積を一定に保ちながら、A成分の溶液の体積分率 δ を種々変えた一連の実験を行い、 δ に関する温度上昇 ΔT をプ

ロットすると、化学量論比が満足する点で最大の温度上昇が得られる。

$$\alpha = \frac{C_{Bi}V_B}{C_{Ai}V_A} = \frac{(1-\delta)C_{Bi}}{\delta C_{Ai}} \quad (3')$$

チオ硫酸ナトリウム 0.4 g-mol/l と過酸化水素 0.8 g-mol/l のそれぞれの水溶液の容積を V_A と V_B とすると、両溶液の容積の和が 600 cc になるように V_B を 2 cc ずつ変化させて反応させる。Fig. 1' は V_B と ΔT の関係であるが、最大温度上昇の点から $\alpha = 1.96$ となり、わずかではあるが副反応を伴うことがわかる。

反応熱 $(-\Delta H)$ の算出 初期値を C_{Ai} , T_i 、反応が完了したときの温度を T_∞ とし、 $T_\infty - T_i = \Delta T$ とおくと、Eq. (4)' のようになる。

$$\Delta T = \frac{(-\Delta H)V}{V\rho C_p + M_p} C_{Ai} \quad (4')$$

あらかじめ測定しておいた溶液の比重 $\rho = 10^3$ g/l、比熱 $C_p = 1$ cal/g·°C、反応槽型熱量計の熱容量 $M_p = 20$ cal/°C と検出した温度上昇から発熱量は $(-\Delta H) = 137,000$ cal/g-mol となり、副反応の影響も 2% 以下となって無視できる。

活性エネルギー E の算出 温度上昇の半分だけ上昇したときの温度を $T_{1/2}$ とおくと、Eq. (5)' のように表される。

$$\log \frac{dT_{1/2}}{dt} = \log z \frac{(-\Delta H)V}{V\rho C_p + M_p} \alpha^b \left(\frac{C_{Ai}}{2}\right)^n - \frac{E}{2.303 R} \cdot \frac{1}{T_{1/2}} \quad (5')$$

一定の初期濃度について初期温度を種々変えた実験を行い、 $\log dT_{1/2}/dt$ と $1/T_{1/2}$ をプロットすると Fig. 2' となり、その傾きから $E = 1.830 \times 10^4$ cal/g-mol が得られる。

反応次数 n の算出 Fig. 2' の $1/T_{1/2} = 3.25 \times 10^{-3}$ の同一温度について、 $\log dT_{1/2}/dt$ と $\log C_{Ai}$ の関係をプロットすると Fig. 3' となり、その傾きから $n = 2.00$ が得られる。

反応の頻度因子の算出 求めた各値を用いると、Eq. (5)' から $z = 6.850 \times 10^{11}$ /g-mol·sec が得られる。

以上の値を用いて $C_{Ai} = 0.16$ g-mol/l、 $T_i = 283^\circ K$ のときの温度上昇を計算し、実験値と比較すると Fig. 4' のようになり、非常によく一致することからこれらの値の妥当性がわかる。

Fig. 4' Comparison between calculation and observation

Nomenclature

C	= concentration	[g-mol/l]
C_p	= specific heat	[cal/g·°C]
E	= activation energy	[cal/g-mol]
$E(\tau)$	= residence time distribution function	[sec]
K	= Damköhler number	[—]
k	= $\tau \cdot \exp(-E/RT)$	[(l/g-mol) ⁿ⁻¹ ·sec ⁻¹]
M_p	= heat capacity of Dewar's bottle	[cal/°C]
N_{Re}	= Reynolds number	[—]
n	= order of reaction	[—]
R	= gas constant	[cal/g-mol·°K]
S	= Laplace parameter	[sec ⁻¹]
T	= temperature	[°C], [°K]
t	= time	[sec]
V	= volume	[l]
x	= age	[sec]
y	= life expectation	[sec]
Z	= reaction rate constant	[(l/g-mol) ⁿ⁻¹ ·sec ⁻¹]
α	= stoichiometric constant	[—]
$(-4H)$	= heat of reaction	[cal/g-mol]
δ	= fraction of total volume	[—]
η	= conversion	[—]
θ	= average residence time	[sec]
λ_q	= ratio of circulating to feed rate	[—]
λ_r	= ratio of interchanging to feed rate	[—]
λ_s	= ratio of short circuiting to feed rate	[—]

ρ	= density	[g/l]
ϕ	= τ/θ	[—]
ϕ_L', ϕ_L''	= dimensionless time lag	[—]
ϕ_0	= ratio of perfect mixing to total volume	[—]
ϕ_c	= ratio of compound vortex to total volume	[—]
<Subscripts>		
i	= input	
o	= output	

Literature cited

- 1) Cohen, W.C. and J.L. Spencer: *Chem. Eng. Progr.*, **58**, 12, 40 (1962)
- 2) Danckwerts, P.V.: *Chem. Eng. Sci.*, **8**, 93 (1958)
- 3) Douglas, J.: *Chem. Eng. Progr. Symp. Series*, **60**, 1 (1964)
- 4) Ichikawa, A. et al.: Preprint of the 5th General Symp. of the Soc. of Chem. Engrs., Japan, **85** (1966)
- 5) Keairns, D.L. and F.S. Manning: *AIChE J.*, **15**, 660 (1968)
- 6) Spencer, J.L.: Ph. D. dissertation, Univ. Pennsylvania (1961)
- 7) Takamatsu, T. and T. Sawada: *Kagaku Kōgaku*, **30**, 1025 (1966)
- 8) Takamatsu, T. and T. Sawada et al.: Preprint of the 33th Annual Meeting of the Soc. of Chem. Engrs., Japan, **2**, 185 (1968)
- 9) Takamatsu, T. and T. Sawada et al.: *Kagaku Kōgaku*, **32**, 1115 (1968)
- 10) Takamatsu, T. and T. Sawada et al.: *Kagaku Kōgaku*, **34**, 81 (1970)
- 11) Worrell, G.R.: *Can. J. Chem. Eng.*, **12**, 254 (1964)
- 12) Zwietering, Th.N.: *Chem. Eng. Sci.*, **11**, 1 (1958)

寄 書

傾斜平板の層流熱伝達に及ぼす壁面 伝導の影響——くさび流れの場合——†

榊原三樹男^{††}・遠藤一夫^{††}

森茂^{††}・谷本明^{††}

金沢大学工学部 化学工学科^{††}

著者らは、さきに平板に平行な流れと直交する流れについて、層流熱伝達に及ぼす壁面伝導の解析と実験を報告した²⁾。本研究では前報²⁾の手法をくさび物体の先端部に組み込まれた平板^{†††}に沿って流体が流れる場合に

適用し、その熱伝達に及ぼす壁面伝導の影響について若干の知見を得た。また、Imai¹⁾のWKB法を用いた近似解を検討することを試みた。

解析手法

解析のモデルをFig. 1^{††††}に示す。ここで、平板に沿う自由流れの速度は $u_\infty = Ux^m$ で表されるものとする。界面温度および局所ヌセルト数を規定する方程式はEqs. (1), (2)で表される²⁾。

$$\int_0^1 \left\{ \sum_{i=1}^{\infty} \tau_i x^{*(i+m-2)/2} Y'_{(i-1)/2}(0) \right\} dx^* = \frac{2Ky}{\sqrt{Re_L}} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} & \int_0^1 \left\{ \sum_{i=1}^{\infty} \tau_i x^{*(i+m-2)/2} Y'_{(i-1)/2}(0) \right\} \cos n\pi x^* dx^* \\ &= \frac{2Kn\pi\delta}{\sqrt{Re_L}} \int_0^1 \left(1 + \sum_{i=1}^{\infty} \tau_i x^{*(i-1)/2} \right) \cos n\pi x^* dx^* \quad (2) \end{aligned}$$

[†] <Effect of Conduction in Wall on Convective Heat Transfer with Laminar Boundary Layer from a Flat Plate Inclined to Main Flow—Wedge flow—>
Received on July 16, 1973

^{††} Shigeru Mori (正会員) and Akira Tanimoto (正会員) Dept. of Chem. Eng., Kanazawa Univ., Kanazawa, Japan

^{†††} Mikio Sakakibara (学生会員) and Kazuo Endoh (正会員) 北海道大学工学部合成化学工学科 Dept. of Chem. Process Eng., Hokkaido Univ., Sapporo, Japan

^{††††} 平板が厚くなく、かつ、くさびの先端部に組み込まれた場合を想定する。近似的には傾斜平板に関する取り扱いと同等と考えてよい。

^{†††††} Fig. 1より明らかのごとく、 $m < 1$ ではくさびの先端と平板との間に非加熱部が存在するが、 L に比してその長さが無視しうほど短かければ、平板の座標 x に対する影響はほとんどないと考えられる。また、すでに著者²⁾は平板に平行な流れの場合について、非加熱部が短ければその部分がないとして計算した値と、実験値が工学上十分な精度を持っていることを指摘している。