h	= enthalpy	[cal/g]	δ	= thickness of boundary layer	[cm]
j	= current density	[A/cm ²]	ζ	= vorticity defined by Eq. (7)	[sec ⁻¹]
K_i	= ion mobility	[cm ² /sec·V]	ζ^*	= non-dimensional vorticity defined by Eq. (9)	[—]
k	= Boltzmann's constant	[cal/°K]	η	= a quantity defined by Eq. (8)	[—]
m_i	= mass of ion	[g]	θ	= angle from stagnation point	[—]
n_i	= ion number density	[cm ⁻³]	κ	= thermal conductivity	[cal/cm·sec°K]
Pr	= Prandtl number	[—]	κ^*	= κ/κ_0	[—]
p	= pressure	[Kg/cm ²]	μ	= viscosity	[poise]
q	= heat flux	[cal/sec·cm ²]	μ^*	= μ/μ_0	[—]
Re	= Reynolds number	[—]	ξ	= a quantity defined by Eq. (8)	[—]
r	= radial coordinate	[cm]	ρ	= density	[g/cm ³]
r_0	= radius of cylindrical probe	[cm]	ρ^*	= ρ/ρ_0	[—]
S	= area of electrode	[cm ²]	$(\rho D)^*$	= $\rho D/\rho_0 D_0$	[—]
Sc	= Schmidt number	[—]	τ_d	= diffusion time	[sec]
T	= temperature	[°K]	τ_r	= reaction time	[sec]
t	= non-dimensional temperature defined by Eq. (9)	[—]	ψ	= stream function defined by Eq. (6)	[g/cm·sec]
t_1	= non-dimensional temperature defined by Eq. (9)	[—]	ψ^*	= non-dimensional stream function defined by Eq. (9)	[—]
u_0	= velocity of external flow	[cm/sec]	<Subscripts>		
u_r	= velocity in r -direction	[cm/sec]	o	= external flow	
u_θ	= velocity in θ -direction	[cm/sec]	w	= wall	
V	= potential difference between plasma and electrode	[V]	Literature cited		
v_d	= diffusion velocity	[cm/sec]	1)	Chung, P. M.: <i>Advances in Heat Transfer</i> , 2, 109 (1965)	
v_i	= ion linearly averaged velocity	[cm/sec]	2)	Engel, A. v.: "Ionized Gases", 11 (1955)	
v_{ti}	= ion production rate	[g/sec·cm ³]	3)	Kanzawa, A. and I. Kimura: <i>A. I. A. A. J.</i> , 5, 1315 (1967)	
			4)	Kanzawa, A.: <i>Kagaku Kōgaku</i> , 38, 1004 (1972)	
			5)	Son, J. S. and T. J. Hanratty: <i>J. Fluid Mech.</i> , 35, 2, 369 (1969)	

層流流下液膜による (1, 1) 次反応を伴うガス吸収速度*

小 島 博 光**・稲 積 彦 二**
今 奈 良 徹**

東京工業大学工学部 化学工学科

緒 言

流下液膜による反応を伴うガス吸収は、工業的に広く応用されている反応過程の一つであり、その移動機構を明確にしておくことは、操作設計を合理的に行うために必要なことである。

界面活性剤の添加によって表面波が抑制された流下液膜による (1, 1) 次反応を伴うガス吸収においては、吸収速度が Higbie の浸透モデルによって近似できること

は、近年来多くの研究者^{6,7,8)}によって、アンモニア水溶液-純炭酸ガス系、苛性ソーダ水溶液-純炭酸ガス系などの場合について実験的に確かめられている。しかし、これらの研究においては気-液接触時間が短い場合を考え、半無限深さの液層とみなした境界条件を用いて取り扱われている。一方 Jameson ら⁹⁾は、垂直壁面上の流下液膜による反応吸収について、反応係数に対する液膜厚さと気-液接触時間の影響を数値解によって検討しているが、実験的な検証を行っていない。

本研究は、流下液膜のように比較的薄い液層において起こる (1, 1) 次反応を伴うガス吸収に対して壁面における境界条件を考慮した非線型の連立偏微分方程式の数値解と、種々の塔高の濡れ壁塔によって行った反応吸収実験の実測値とを比較検討するとともに、Higbie の浸

* <The Rate of Gas Absorption Accompanied by Second-Order Chemical Reaction in Falling Laminar Liquid Film> Received on July 13, 1973

化学工学協会第 6 回秋季大会 (東京, 1972 年) にて発表

** Hiromitsu Kojima (学生会員), Hikoji Inazumi (正会員) and Tōru Imanara (学生会員) Dept. of Chem. Eng., Tokyo Inst. of Tech., Tokyo, Japan

透説に準拠した既往の近似理論式の適用性について検討したものである。

1. 基礎的考察

1.1 基礎式

流下液膜の表面速度、液膜の厚みが Nusselt の式²⁾によって近似できることは、既往の研究により実験的に確かめられている³⁾。

本研究においては、物質流速が比較的小さく、系内の流体力学的条件に対しての影響を無視できる範囲にあると仮定し、液膜内の速度分布が Nusselt の式*に従うものとして取り扱うことにした。

系内で起こる反応の化学量論式は Eq. (1) で与えられるものとする。すなわちガス側の成分 A の 1 mol と液側の成分 B の $s[\text{mol}]$ が反応するものとし、また反応の律速段階は Eq. (2) で与えられ、反応速度が kAB で表されるものとする。

以上のように流下液膜の速度分布と反応の形式を仮定し、流下液膜内の微小閉空間において、成分 A, B について物質収支をとると、次の Eqs. (3), (4) が得られる。

$$v_s(1-X^2/L^2)\partial A/\partial Y = \mathcal{D}_A \partial^2 A/\partial X^2 - kAB \quad (3)$$

$$v_s(1-X^2/L^2)\partial B/\partial Y = \mathcal{D}_B \partial^2 B/\partial X^2 - skAB \quad (4)$$

初期条件は Eq. (5)、気-液界面における境界条件は液側の成分 B が不揮発性であるとして Eq. (6)、また液膜の壁面における境界条件は Eq. (7) のようになる。

$$Y=0; \quad A=0, \quad B=B_2 \quad (5)$$

$$Y>0, \quad X=0; \quad A=A_0, \quad \partial B/\partial X=0 \quad (6)$$

$$Y>0, \quad X=L; \quad \partial A/\partial X = \partial B/\partial X = 0 \quad (7)$$

1.2 基礎式の数値解

各成分の濃度および座標を Eq. (8) のように無次元化し、Eq. (9) のように定義した無次元変数を Eqs. (3), (4) に代入して変形すると、Eqs. (10), (11) のようになる。

$$\left. \begin{aligned} x &= X/L, & y &= Y/H \\ a &= A/A_0, & b &= B/B_2 \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

$$\left. \begin{aligned} \phi_A &= v_s/Hk B_2, & \phi_A &= \mathcal{D}_A/L^2 k B_2 \\ \phi_B &= v_s/Hsk A_0, & \phi_B &= \mathcal{D}_B/L^2 sk A_0 \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

$$\phi_A(1-x^2) \frac{\partial a}{\partial y} = \phi_A \frac{\partial^2 a}{\partial x^2} - ab \quad (10)$$

$$\phi_B(1-x^2) \frac{\partial b}{\partial y} = \phi_B \frac{\partial^2 b}{\partial x^2} - ab \quad (11)$$

また初期および境界条件は、Eqs. (5)~(7) より次のように無次元化される。

$$y=0; \quad a=0, \quad b=1 \quad (12)$$

$$x=0; \quad a=1, \quad \partial b/\partial x=0 \quad (13)$$

$$x=1; \quad \partial a/\partial x = \partial b/\partial x = 0 \quad (14)$$

* $v_s = \frac{\rho g}{2\mu} \left(\frac{3\mu\Gamma}{\rho g} \right)^{2/3}$, $v = v_s(1-X^2/L^2)$

Fig. 1 Apparent profile of ionic concentration in liquid film

まず流下液膜を x 方向 (塔軸と直交する座標) に等分し、Crank-Nicolson 法の陰差分公式によって、Eqs. (10)~(14) を差分化し、各格子点の値を Gauss の消去法¹³⁾ によって求めた。また x 方向および y 方向の刻み $\Delta x, \Delta y$ を、 $\Delta y/\Delta x^2 = 0.1 \sim 1$, $\Delta x = 1/60 \sim 1/100$ の範囲に変化させて計算を行い、数値解の安定性を確かめた。

1.3 有効イオン拡散係数

炭酸ガスが苛性ソーダ水溶液に吸収される場合、すなわち成分 A として炭酸ガス、成分 B として苛性ソーダを選んだ場合の有効イオン拡散係数を Sherwood ら^{14,15)} の方法に準拠して求めた。

Fig. 1 に示したように反応速度は瞬間反応に近く、 CO_2 と OH^- との反応が律速段階であり、液膜内の濃度分布は直線で近似でき、また CO_2 は水に溶解したとき弱酸であるため、未解離の状態で拡散するなどの前提条件をおき、有効イオン拡散係数の推算に Vinograd-McBain の式¹⁶⁾ を適用した。すなわち無限希釈溶液における水酸イオンの有効イオン拡散係数 $\mathcal{D}_{\text{OH}^-}^0$ と CO_2 の拡散係数 $\mathcal{D}_{\text{CO}_2}$ の比は次の Eq. (15) により求められ、炭酸イオン (CO_3^{2-})、水酸イオンの移動度および液相本体における Na^+ イオン濃度と水酸イオン濃度の比率 (n) の関数となる。Eq. (15) の $\mathcal{D}_{\text{OH}^-}^0/\mathcal{D}_{\text{CO}_2}$ の値を Nijssing ら¹⁰⁾ と同様な方法によって苛性ソーダ・炭酸ソーダ水溶液に適用した。

$$\mathcal{D}_{\text{OH}^-}^0/\mathcal{D}_{\text{CO}_2} = RTu_{\text{OH}^-}(1+\Delta f/2)/F\mathcal{D}_{\text{CO}_2} \quad (15)$$

$$\Delta f = (-\theta_1 + \sqrt{\theta_1^2 - \theta_2\theta_0})/\theta_2 \quad (16)$$

$$\theta_2 = nu_{\text{OH}^-} - nu_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (17)$$

$$\theta_1 = 2nu_{\text{OH}^-} + 3u_{\text{CO}_3^{2-}} - 1.5nu_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (18)$$

$$\theta_0 = 2n(u_{\text{OH}^-} - u_{\text{CO}_3^{2-}}) \quad (19)$$

2. 実験装置および実験方法

界面活性剤を添加し、表面波を抑制した流下液膜への吸収過程が分子拡散支配の状態であることを確かめるために、まず有効接触高さが 30 cm の短い濡れ壁塔を用いて物理吸収実験を行い、ついで、塔高が 30 cm および 50 cm の濡れ壁塔を用いて、気-液接触時間が短い場合について、また塔高が 100 cm の濡れ壁塔を用いて、気-液接触時間が長い場合についての反応吸収実験を行った。

物理吸収の実験に用いた実験装置の概略を Fig. 2 に

Fig. 2 Diagram of experimental apparatus

Fig. 3 Experimental results of physical absorption in wetted-wall column ($H=30$ cm)

示した。この濡れ壁塔の本体は塔高が 30 cm、内径が 1.21 cm のパイレックスガラス製のものである。また塔内を流下する吸収液を一定温度に保持するために濡れ壁部と外管間に恒温水を循環させた。実験は純炭酸ガス-水系について行い、炭酸ガスの吸収量の測定は 2 種の方法によって行った。すなわちソーブフィルムメーターにより純炭酸ガスの塔入口および出口での流量測定による方法、および Winkler 氏法により、吸収液中の炭酸ガスを塩酸規定液により逆滴定して求める方法によった。また流下液膜上の表面波を抑制するために正田ら⁷⁾によって用いられたものと同種の界面活性剤スコアロール 100 (ポリオキシエチレンラウリルエーテル) を吸収液中に 0.002~0.1% 添加し、液温 30°C、液側レイノルズ数が 250~750 の範囲で吸収実験を行った。

反応吸収実験に用いた実験装置は物理吸収のときのものと同じく、濡れ壁塔の本体は塔高が 30, 50 および 100 cm のものであり、物理吸収実験のときと同じく濡れ壁部と外管間に恒温水を循環させ、吸収液を一定温度に保

Fig. 4 Effect of n on reaction factors for the system $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ sol.}-\text{CO}_2$ ($H=50$ cm)

持した。また吸収速度の測定は物理吸収の場合と同じようにソーブフィルムメーターによる方法と滴定法によって行った。実験はアンモニア水溶液-純炭酸ガス系、苛性ソーダ水溶液-純炭酸ガス系、および苛性ソーダ-炭酸ソーダ水溶液-純炭酸ガス系について行い、液温 30°C、界面活性剤濃度 0.02%，苛性ソーダ濃度 0.1~0.5 N、アンモニア水溶液濃度 0.125 および 0.25 N、水溶液中の全ナトリウムイオン濃度に対する水酸イオン濃度の比 n を、0.1, 0.5 および 1.0、液側レイノルズ数が 120~1,000 の範囲について行った。

3. 実験結果の整理と考察

3.1 物理吸収

前述の Eq.(3) の右辺第 2 項を除いた式の解は Emmert ら³⁾ により得られているが、本研究における物理吸収実験の場合のように気-液接触時間が比較的小さい場合には、Emmert らの解は Higbie の吸収速度式と一致することが確かめられている。そこで、本研究における物理吸収速度の実測値を Higbie の浸透モデルによる計算値と比較してみたのが Fig. 3 である。この図に見られるように界面活性剤の広い濃度範囲に対して、物理吸収速度の実測値と浸透モデルによる計算値は比較的良好に一致している¹⁾。このことより本実験の条件下においては正田ら^{7,8)}の場合と同じく液膜中の乱れはほとんどなく、物質移動は分子拡散支配の状態で行なっていると見なすことができる。

3.2 反応吸収

1) 気-液接触時間が短い場合 まず以後に用いる水酸イオンの有効イオン拡散係数の妥当性を確かめるために 0.10, 0.15 および 0.20 N の苛性ソーダ水溶液に炭酸ソーダを添加し、水酸イオン濃度の全ナトリウムイオン濃度に対する比 n を 0.1, 0.5 および 1.0 に変化させたときの CO_2 の吸収速度を実測した結果を Figs. 4~6 に示した¹¹⁾。実線は Eqs. (10)~(14) の数値解により算出したみかけの反応係数 β^* ($=\bar{N}_A/2\sqrt{D_{A1}/\pi H A_1}$) であり、破線は正田・浅井⁸⁾ の式¹¹⁾より算出した反応

¹⁾ Nijssing ら¹⁰⁾、正田ら⁷⁾は、濡れ壁塔の下端に、物質移動速度が非常に小さい 1.5~3 cm 程度の高さの液膜のよどみを観察しているが、30~100 cm の塔高の濡れ壁塔を用いた本実験では、その影響を検知できなかった。

¹¹⁾ Figs. 4~6 において、 $n=0.1$ すなわち $D_{\text{OH}^-}/D_{\text{CO}_2}=2.39$ のとき、数値解と正田・浅井の近似理論式の大小関係が、 $n=0.5, 1.0$ の場合に比べて、逆転しているが、この偏差は、数値解の計算誤差以内にあり、両者はほぼ一致していると考えられる。

¹²⁾ $\beta = [\gamma\eta + (\pi/8\gamma\eta)] \text{erf}(2\gamma\eta/\sqrt{\pi}) + 1/2 \exp(-4\gamma^2\eta^2/\pi)$
 $\gamma = \sqrt{(\pi/4)k_B t}$, $t = H/v_A$
 $\pi = \sqrt{(\beta_{\infty} - \beta)/(\beta_{\infty} - 1)}$, $\beta_{\infty} = 1/\text{erf}(\sigma)$
 $(\sqrt{D_B B_1/\sqrt{D_A A_1}}) \text{erf}(\sigma) \exp[\sigma^2(1 - D_A/D_B)] + \text{erf}(\sqrt{D_A/D_B} \sigma) = 1$

Fig. 5 Effect of n on reaction factors for the system $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ sol. $-\text{CO}_2$ ($H=50$ cm)

Fig. 6 Effect of n on reaction factors for the system $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ sol. $-\text{CO}_2$ ($H=50$ cm)

Fig. 7 Effect of n on reaction factor

Fig. 8 Chemical absorption rate for the system NH_4OH sol. $-\text{CO}_2$ in wetted-wall column ($H=30$ cm)

Fig. 9 Chemical absorption rate for the system NH_4OH sol. $-\text{CO}_2$ in wetted-wall column ($H=50$ cm)

係数である。これらの理論値の算出に際して、反応速度定数は、Pinsent ら¹²⁾ の実験値、溶液の粘性係数は、藤田⁴⁾ の実験値を用いた。

また各イオンの移動度に対しては Nijssing ら¹⁰⁾ と同じ数値を用いた。Fig. 7 はみかけの反応係数 β^* を n に対して点綴したものであり、この図に見られるように理論値と実測値はよく一致しているとみなすことができる。このことから、苛性ソーダ水溶液-炭酸ガス系においては、Sherwood ら^{14,15)} の方法に基づく有効イオン拡散係数の推算法がほぼ妥当なものであるといえる。

次に苛性ソーダ水溶液-純炭酸ガス系、アンモニア水溶液-純炭酸ガス系の反応吸収実験を塔高 30 および 50 cm の濡れ壁塔を用いて行った結果を Figs. 8~11 に示した。この実験範囲においては、濡れ壁塔の高さを流下液膜の表面速度で除して得られる気-液接触時間 (H/u_s) は 0.35~1.3 sec であり、本研究における数値解、正田・浅井の近似理論式および実測値との一致は良好である。なお理論値の算出に際して、反応速度定数には、Pinsent ら^{11,12)} の実験値、アンモニアの拡散係数には、Arrhenius¹⁾ の実験値を採用した。

以上のことから、物理吸収の場合と同様に気-液接触時間が短い場合には、流下液膜における (1, 1) 次反応を伴うガス吸収においても、近似的に被吸収ガスの浸透深さに対して半無限深さの液層を仮定した浸透モデルに

Fig. 10 Chemical absorption rate for the system NaOH sol. $-\text{CO}_2$ in wetted-wall column ($H=30$ cm)

準拠した取り扱い方を適用できることが認められた。

2) 気-液接触時間が長い場合 塔高 100 cm の濡れ壁塔を用い、気-液接触時間が比較的長い場合を対象として行った苛性ソーダ水溶液-純炭酸ガス系反応吸収の実験結果を Fig. 12 に示した。この図に見られるように液側レイノルズ数が大きい場合、すなわち流下液膜の表面速度が大きく気-液接触時間が比較的短い場合には、本研究における Eqs. (10)~(14) の数値解と正田・浅井⁶⁾ の近似理論式によって算出した平均吸収速度は数% の範囲内で一致し、これらの理論値と実測値との一致性も良好である。

Fig. 11 Chemical absorption rate for the system NaOH sol.-CO₂ in wetted-wall column ($H=50$ cm)

Fig. 12 Chemical absorption rate for the system NaOH sol.-CO₂ in wetted-wall column ($H=100$ cm)

Fig. 13 Calculated concentration profile of OH⁻ and CO₂ in falling liquid film ($B_2=0.25$ N, $Re_L=200$, $v_s=28$ cm/sec)

しかし液側レイノルズ数 Re_L がほぼ 300 より小さくなり、気-液接触時間がほぼ 4 sec より長くなった場合には、本研究における数値解によって求めた平均吸収速度の値は正田・浅井⁶⁾の近似理論式によって求めた平均吸収速度の値よりも小さくなり、 Re_L が 100 位になると 30~40% 程度も低くなっている。一方この範囲に対する平均吸収速度の実測値は、本図中に見られるように、本研究で求めた数値解の結果とほぼ一致する傾向を示している。

Eqs. (10)~(14) の数値解および正田・浅井⁶⁾の近似理論式によって得られる平均吸収速度の間に現れた差異の原因は、流下液膜の壁面における境界条件として $X=L$ で $\partial B/\partial X=0$ を用いた本研究の取り扱いと、正田・浅井⁶⁾の式が境界条件として $X \rightarrow \infty$ で $B=B_2$ (一定) を用いていることとの相違にあると思われる。本研究の数値解によって得た流下液膜内の水酸イオンと炭酸ガスの濃度分布の一例を Fig. 13 に示した。本例は $B_2=0.25$ N, $Re_L=200$ の場合のものであるが、 $Y=50$ cm の位置において、流下液膜の壁面における水酸イオンの濃度は塔頂におけるそれ B_2 の 60% に減少し、 $Y=100$ cm の位置では B_2 の 30% にまで減少している。すなわちこのような実験条件下においては、 $X \rightarrow \infty$, $B=B_2$ (一定) とした境界条件を適用できないことがわかる。

結 言

表面波のない流下液膜による (1, 1) 次反応を伴うガス吸収における吸収速度の実測値は、壁面での境界条件を考慮に入れた基礎式の数値解とよく一致し、従来の $X \rightarrow \infty$, $B=B_2$ (一定) とした境界条件を用いるよりも $X=L$ で $\partial B/\partial X=0$ とした境界条件を用いた取り扱いによる方がより一般性を有していることが確かめられた。すなわち気-液接触時間が短い場合には、上述の 2 種の境界条件を用いた場合の吸収速度の計算値の間の差異はないが、気-液接触時間が長い場合には両者の間にかんがりの差異を生じ、かつ後者は実験値とよく一致した。

また理論値の計算に際して用いた水酸イオンの有効拡散係数を、Sherwood ら^{14,15)}の方法に基づいて算出することが妥当なものであることを、NaOH 水溶液-CO₂ 系、NaOH·Na₂CO₃ 水溶液-CO₂ 系などの反応吸収実験により確かめた。

Nomenclature

- A = concentration of absorbed gas in liquid phase [mol/l]
- a = dimensionless concentration of absorbed gas in liquid phase [-]
- B = concentration of reactant in liquid phase [mol/l]
- b = dimensionless concentration of reactant in liquid phase [-]
- $\mathcal{D}$ = diffusion coefficient [cm²/sec]
- F = Faraday constant [96,500 coulomb/g-equivalent]
- df = parameter defined by Eq. (22) [-]
- H = height of column [cm]
- k = reaction rate constant [l/mol·sec]
- L = thickness of falling liquid film [cm]
- $\bar{N}_A$ = average absorption rate [mol/m²·hr]
- n = ratio of [OH⁻] to [Na⁺] in liquid phase [-]
- R = gas constant [Joule/°K·mol]
- s = stoichiometric number [-]
- u = mobility of ions in liquid phase [cm²/sec·volt]
- V_L = liquid flow rate [cc/min]
- $v_{abs.}$ = quantity of gas absorbed in unit time of contact [cm/min]
- v_s = surface velocity of falling liquid film [cc/sec]
- X = coordinates normal to the axis of column [cm]
- x = dimensionless coordinates normal to the axis of column [-]
- Y = coordinates along the axis of column [cm]
- y = dimensionless coordinates along the axis of column [-]
- β^* = modified reaction factor [-]
- φ, ϕ = dimensionless parameter defined by Eq. (9) [-]
- θ = dimensionless parameter defined by Eqs. (17)~(25) [-]
- p = specific gravity [g/cc]

μ = viscosity [10⁻²g/cm²sec]

<Subscripts>

- Δ = absorbed gas
 Δ = reactant in liquid phase
 δ = gas-liquid interface
 z = top of column

Literature cited

- 1) Arrhenius, S.: *Z. Physik. Chem.*, 10, 51 (1892)
- 2) Bird, R. S., W. E. Stewart and E. N. Lightfoot: "Transport Phenomena", p. 37, John Wiley & Sons (1960)
- 3) Emmert, R. E. and R. L. Pigford: *Chem. Eng. Progr.*, 50, 87 (1954)
- 4) Fujita, S.: *Kagaku Kōgaku*, 18, 502 (1954)
- 5) Fulford, G. D.: "Advances in Chemical Engineering", Vol. 5, p. 151, Academic Press (1964)

- 6) Hikita, H. and S. Asai: *Kagaku Kōgaku*, 27, 823 (1963)
- 7) Hikita, H. and S. Asai: *Kagaku Kōgaku*, 28, 1017 (1964)
- 8) Hikita, H., S. Asai and Y. Himukashi: *Kagaku Kōgaku*, 35, 1021 (1971)
- 9) Jameson, G. J., S. R. C. Burchell and J. C. Gottifredi: *Int. J. Heat Mass Transfer*, 13, 1629 (1970)
- 10) Nijssing, R. A. T. O., R. H. Hendriks and H. Kramers: *Chem. Eng. Sci.*, 10, 88 (1959)
- 11) Pinsent, B. R. W., L. Peason and F. J. W. Roughton: *Trans. Faraday Soc.*, 47, 263 (1951)
- 12) Pinsent, B. R. W., L. Peason and F. J. W. Roughton: *Trans. Faraday Soc.*, 52, 1512 (1956)
- 13) Rosenberg, D. U.: "Method for the Numrical Solution of Partial Differential Equation", American Elsevier (1969)
- 14) Sherwood, T. K. and J. C. Wei: *AIChE J.*, 1, 522 (1955)
- 15) Sherwood, T. K. and J. M. Ryan: *Chem. Eng. Sci.*, 11, 81 (1959)
- 16) Vinograd, J. R. and J. M. McBain: *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 2008 (1941)

連続撹拌反応槽の微視的混合モデルとその実験的検討*

向 高 祐 邦**・小 林 次 郎**

東京教育大学農学部 生物化学工学科

結 言

流系反応装置における化学反応あるいは生物反応の変換率に及ぼす微視的混合の影響が、近年化学工学や発酵工学において注目され、これに関する研究も多数報告されている^{2-4,6-8,13,17)}。この微視的混合については Dankwerts¹⁾ の complete segregation および Zwietering¹⁸⁾ の maximum mixedness の考えに基づいて Ng ら⁹⁾、Weinstein ら¹⁰⁾、Méthot ら¹¹⁾ および Nishimura ら¹⁰⁾ が任意の滞留時間分布を示す系を対象とした微視的混合モデルを、また Manning ら⁷⁾ および Takamatsu ら¹²⁾ が撹拌反応槽を対象に槽内の流動状態を考慮した微視的混合モデルをそれぞれ提案している。しかしながら、反応操作条件との関係を定量的に検討したものは少ない。また市川ら¹⁾ によって示されているように、反応に及ぼす微視的混合の影響は非定常状態において最も顕著に現れるが、任意の反応についてこの影響を検討するには既往のモデルではあまり容易とは言えない。

本研究では単槽連続撹拌反応槽における微視的混合に

ついて、非定常状態においても比較的解析が容易なモデルを提案し、2次反応の反応を伴う過渡応答実験によってその適用性を検討した。さらにモデルで微視的混合の度合を表すパラメータと反応操作条件との関係を実験的に求めた。

1. 混合モデル

1.1 モデルの表示

連続撹拌反応槽内の流体混合については、従来は多くの循環流を想定して検討されてきた^{5,11,15)}。一般に槽内で循環時間および流出流量分布の異なる多数の循環流を考慮することは、流動状態をより正確に表すことができるが、一方ではその取り扱いが非常に複雑になってくる。ここでは取り扱いの簡素化のため、種々異なった循環時間および流出流量分布をもつ、多数の循環流を平均化した形の一つの循環流をもって槽内の混合状態を近似し、これを Fig. 1 に示す。槽内に供給された液はただちに循環流と混合した後、Fig. 1(a)のように $(f+r)\epsilon(\phi)$ の流出流量分布をもって一部を槽外へ排出しながら槽内を循環する。ただし、槽内を循環する流れはピストン流とする。ここで、 f および r はそれぞれ供給液流量および供給液と混合する直前における循環液流量であり、 $\epsilon(\phi)$ はピストン流部に沿って槽外へ排出される流出流量を規定する分布関数である。また、1 循環に要する循

* <Micromixing Model and Experimental Study in a Continuous Flow Stirred Tank Reactor>
Received on July 9, 1973

化学工学協会第 35 年会 (東京, 1970 年 4 月 30 日) にて発表

** Sukekuni Mukataka (正会員) and Jiroh Kobayashi (正会員)
Dept. of Biochem. Eng., Tokyo Univ. of Education, Tokyo, Japan