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^{1-4,6-8,13,17)}。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¹²⁾ 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¹³⁾ 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 $(f+r)\varepsilon(\phi)$ 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、 $\varepsilon(\phi)$ 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

Fig. 1 Micromixing model with recycle flow

環時間を a^* 、供給液と循環液が混合してから経過時間を $a(a \leq a^*)$ とし、これらを槽全体の平均滞留時間 τ で無次元化したものをそれぞれ ϕ^* および ϕ とした。この場合、供給液と混合する循環液流量 r は次式で表される。

$$r = \frac{f(1 - \int_0^{\phi^*} \epsilon(\phi) d\phi)}{\int_0^{\phi^*} \epsilon(\phi) d\phi} \quad (1)$$

1.2 滞留時間分布

Fig. 1 に示す混合モデルについてステップ応答をとった場合を考える。トレーサー物質の流入開始後の経過時間 t を平均滞留時間で無次元化し θ とすれば、 θ におけるトレーサー物質の排出液濃度は次式で表される。

$$C_r(\theta) = \frac{1}{f} \int_0^{\phi^*} (f+r) \epsilon(\phi) C(\theta, \phi) d\phi \quad (2)$$

ここで、 $C(\theta, \phi)$ は時間 θ において供給液と循環液とが混合してから経過時間で表した流れ方向の位置 ϕ におけるトレーサー物質の濃度で、トレーサー物質の循環回数を $n(n=1, 2, \dots, \infty)$ とし、 θ を Eq. (3) で表せば Eqs. (4) および (5) で表される。

$$\theta = (n-1)\phi^* + \phi' \quad 0 \leq \phi' < \phi^* \quad (3)$$

$$C(\theta, \phi) = \left\{ 1 - \left(\frac{r}{f+r} \right)^n \right\} C_f \quad 0 \leq \phi \leq \phi' \quad (4)$$

$$C(\theta, \phi) = \left\{ 1 - \left(\frac{r}{f+r} \right)^{n-1} \right\} C_f \quad \phi' < \phi \leq \phi^* \quad (5)$$

したがって、Eqs. (1), (4) および (5) から Eq. (2) は次のようになる。

$$\frac{C_r(\theta)}{C_f} = 1 - \left\{ 1 - \int_0^{\phi^*} \epsilon(\phi) d\phi \right\}^{n-1} \left\{ 1 - \int_0^{\phi'} \epsilon(\phi) d\phi \right\} \quad (6)$$

一般に単槽連続攪拌反応槽では平均滞留時間が短く、かつ比較的低 Re 数でも完全混合と同様の滞留時間分布が得られやすい。このような場合に対しては Fig. 1 のモデルの流出流量分布関数を

$$\epsilon(\phi) = e^{-\phi} \quad (7)$$

とおけば排出液濃度は次式で表され、 ϕ^* の値には関係なく完全混合と同じ滞留時間分布を示す。

$$\begin{aligned} \frac{C_r(\theta)}{C_f} &= 1 - e^{-(n-1)\phi^* - \phi'} \\ &= 1 - e^{-\theta} \end{aligned} \quad (8)$$

本報告においては流出流量分布関数を Eq. (7) のようにおき、以後は巨視的完全混合の条件が成立する場合に

ついて検討した。

2. 等温反応系へのモデルの適用

2.1 非定常状態

反応に関与する物質成分 $A, B, \dots, J$ の各成分濃度が均一な状態にある系に一定流量で給液を開始した場合、 θ 時間後における排出液中の J 成分の濃度は次式で表される。

$$C_{J,r}(\theta) = \frac{1}{f} \int_0^{\phi^*} (f+r) \epsilon(\phi) C_J(\theta, \phi) d\phi \quad (9)$$

$$= \int_0^{\phi^*} \epsilon(\phi) C_J(\theta, \phi) d\phi / \int_0^{\phi^*} \epsilon(\phi) d\phi \quad (10)$$

$C_J(\theta, \phi)$ は時間 θ での任意の位置 ϕ における J 成分の濃度で、この求め方については Appendix に示した。

反応速度が $dC_J/dt = -k_2 C_J^2$ で表される 2 次反応の巨視的完全混合、初期条件 $C_J(0) = 0$ の場合には、Eqs. (7) および (10) から θ 時間後の J 成分濃度は Eqs. (11) および (12) で表される。

$$C_{J,r}(\theta) = \frac{1}{1 - e^{-\phi^*}} \int_0^{\phi^*} e^{-\phi} \frac{C_{J,m}(\theta - \phi)}{k_2 \tau \phi C_{J,m}(\theta - \phi) + 1} d\phi \quad 0 \leq \theta \leq \phi^* \quad (11)$$

$$C_{J,r}(\theta) = \frac{1}{1 - e^{-\phi^*}} \int_0^{\phi^*} e^{-\phi} \frac{C_{J,m}(\theta - \phi)}{k_2 \tau \phi C_{J,m}(\theta - \phi) + 1} d\phi \quad \theta > \phi^* \quad (12)$$

ただし、 $C_{J,m}(\theta - \phi)$ は、供給液と循環液との混合液中の時間 $\theta - \phi$ における J 成分の濃度である。さらにこの場合には Eq. (3) を考慮すれば、 n が同一の時間内では循環液および混合液中の J 成分の濃度は一定であるから、Eqs. (11) および (12) はそれぞれ Eqs. (13) および (14) のようになる。

$$C_{J,r}(\theta) = \frac{e^P}{k_2 \tau (1 - e^{-\phi^*})} \{ E_1(-\phi' - P) - E_1(-P) \} \quad 0 \leq \theta \leq \phi^* \quad (13)$$

$$\begin{aligned} C_{J,r}(\theta) &= \frac{e^P}{k_2 \tau (1 - e^{-\phi^*})} \{ E_1(-\phi' - P) - E_1(-P) \} \\ &+ \frac{e^Q}{k_2 \tau (1 - e^{-\phi^*})} \{ E_1(-\phi^* - Q) - E_1(-\phi' - Q) \} \quad \theta > \phi^* \end{aligned} \quad (14)$$

ただし、 $P = 1/k_2 \tau C_{J,m}(\theta)$ 、 $Q = 1/k_2 \tau C_{J,m}(\theta - \phi^*)$ であり、 $E_1(-y)$ は積分指数関数である。

2.2 定常状態

定常状態では一般に $C_{J,m}$ および $C_{J,r}$ は時間に関係なく一定であり、それぞれ Eqs. (15) および (16)* で表される。

$$C_{J,m} = \int_0^{\phi^*} \epsilon(\phi) d\phi C_{J,r} + \left[1 - \int_0^{\phi^*} \epsilon(\phi) d\phi \right] C_{J,f} \quad (15)$$

$$C_{J,r} = F_J(C_{A,m}, C_{B,m}, \dots, C_{J,m}, \phi^*) \quad (16)$$

また、各成分に対して両式と同様に表され、これらの式から $C_{A,m}, C_{B,m}, \dots, C_{J,m}$ を決定すれば Eqs. (17)

* Appendix 参照。

Fig. 2 Relationships between x and ϕ^* for 0th, 1st and 2nd order reactions

C: Conductivity meter
H: Preheater
M: Premixer
R: Reactor
RC: Recorder
S: Feed tank

Fig. 3 Flow diagram of experimental apparatus

および (18) から排出液濃度が求められる。

$$C_J(\phi) = F_J(C_{A,m}, C_{B,m}, \dots, C_{J,m}, \phi) \quad (17)$$

$$C_{J,o} = \int_0^{\phi^*} \epsilon(\phi) C_J(\phi) d\phi / \int_0^{\phi^*} \epsilon(\phi) d\phi \quad (18)$$

$dC_J/dt = -k_2 C_J^2$ で表される 2 次反応の巨視的完全混合の条件下での定常反応変化率は Eqs. (19)~(22) で求められる。

$$x = 1 - \frac{e^A}{K_2(1 - e^{-\phi^*})} \{E_1(-\phi^* - A) - E_1(-A)\} \quad (19)$$

ただし、

$$A = \frac{2\phi^*}{(1 - e^{-\phi^*}) \{ (K_2\phi^* - 1) + \sqrt{B} \}} \quad (20)$$

$$B = (K_2\phi^* + 1)^2 + \frac{4K_2\phi^*e^{-\phi^*}}{1 - e^{-\phi^*}} \quad (21)$$

$$K_2 = k_2 C_{J,\tau} \quad (22)$$

また、0 次および 1 次反応についても同様に、巨視的完全混合の条件下での反応変化率は Eqs. (23), (24) および (25) でそれぞれ与えられる。

0 次反応については、

$$x = K_0 \quad K_0 \leq (1 - e^{-\phi^*})/\phi^* \quad (23)$$

$$x = K_0 \{1 - e^{-(1 - e^{-\phi^*})/K_0}\} / (1 - e^{-\phi^*}) \quad K_0 > (1 - e^{-\phi^*})/\phi^* \quad (24)$$

1 次反応については、

$$x = 1 - \frac{1}{1 + K_1} \quad (25)$$

ただし、 $K_0 = k_0\tau/C_J$, $K_1 = k_1\tau$ である。

0, 1 および 2 次反応の定常状態における反応変化率 x と ϕ^* との関係を Fig. 2 に示した。同図のように巨視的完全混合の条件下でも 0 次および 2 次の反応変化率は ϕ^* によって異なり、 ϕ^* は微視的混合の一つの尺度と考えられる。 ϕ^* と反応変化率の関係は 0 次反応では ϕ^* の小さいほど反応変化率は高いが、2 次反応では逆に低くなる。

3. 実験装置および方法

実験装置の概略を Fig. 3 に、反応槽の詳細を Fig. 4 に示す。反応槽は実容積 1.2 l と 4.0 l との幾何学的に相似な 2 種類の撹拌槽を用い、撹拌羽根は櫛型 2 枚羽根

Fig. 4 Configuration of experimental reactor

で、その位置は液深の 1/3 の高さに設定した。

実験は撹拌羽根の回転数 30~1,500 rpm、平均滞留時間 6~12 min、流体の粘度 0.75~30 cp の範囲で行い、あらかじめ滞留時間分布を測定し、完全混合と同様の滞留時間分布を与える条件を求めた上で連続反応実験を行った。滞留時間分布の測定はインパルス応答法によった。この場合の流体はメチルセルロース（和光純薬工業（株）製品 500 cps）で所定の粘度に調整した脱イオン水を用い、トレーサーにはメチルアルコールおよびメチルセルロースで、それぞれ比重および粘度を調整した 1N-KCl 溶液または 1N-NaOH 溶液を用いた。

連続反応実験には酢酸エチルと水酸化ナトリウムとの 2 分子反応を用いた。この反応は一般に 2 次反応とされている。Tsujikawa ら¹⁴⁾ は反応変化率が高くなると 2 次反応としてみなせなくなると報告しているが、著者らはあらかじめ回分反応実験を行い、少なくとも反応変化率が 80% 以下では 2 次反応としてみなせる結果を得たので、連続反応実験でも反応変化率が 80% 以下で行った。各反応物質の溶液はメチルセルロースで所定の粘度に調整し、水酸化ナトリウム溶液についてはさらにメチルアルコールで比重を 1 に調整した。メチルセルロースおよびメチルアルコールはいずれも反応には影響を及ぼさず、また実験における最大量のメチルセルロースを添加した場合でも、その流動特性を測定した結果、各溶液はニュートン流体とみなせた。

実験操作は、まず比重および粘度を反応溶液と等しくなるように調整した溶液を所定流量で流して、槽内の混合状態を安定化させた。ついで、前混合槽で十分に混合した酢酸エチル溶液と水酸化ナトリウム溶液との混合液に切り換え、ほぼ定常状態に達するまで排出液中の水酸

Fig. 5 (a), (b) Typical experimental responses in a 1.2 l-tank $A=\text{NaOH}$, $B=\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$

Fig. 6 (a), (b) Typical experimental responses in a 4.0 l-tank $A=\text{NaOH}$, $B=\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$

Fig. 7 Correlation of a^* with Re : $N=60 \sim 1,500$ rpm, $\mu=0.75 \sim 30$ cp, $\rho=1.00$ g/cm³

化ナトリウム濃度を測定した。なお、混合液の酢酸エチルおよび水酸化ナトリウムそれぞれの濃度が等しい場合に、最も微視的混合による反応変化率の差が生じることが Méthot⁸⁾ によって報告されており、本実験においてもできるだけ等濃度になるように各反応溶液の流量を設定した。排出液中の水酸化ナトリウム濃度は 0.1N- $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_4$ を一定量入れた秤量びんに、排出液 5~10 ml を採取して反応を瞬時に止め、過剰のしゅう酸を 0.1N-NaOH で滴定して求めた。反応液の採取量は採取前後の秤量びんの重量差と反応液の比重より算出した。

4. 実験結果および考察

4.1 巨視的完全混合の操作範囲

巨視的完全混合の状態になる操作範囲は平均滞留時間によって異なる。本実験では、インパルス応答法によって得られた応答曲線の平均的な濃度変化が、平均滞留時間の 2.5 倍までの範囲で完全混合の理論線と $\pm 3\%$ 以内で一致している場合を、巨視的完全混合の状態であるとみなした。ただし、応答曲線の初期に観察される立ち上がりの遅れおよび乱れの部分についての理論値とのずれは無視した。その結果本装置では平均滞留時間が 6 min の場合では Re 数がほぼ 1.5×10^3 以上で、9 および 12 min の場合では Re 数がほぼ 1.4×10^2 以上で、それぞれ

巨視的には完全混合の状態にあることが実験的に確認された。なお、 Re 数が高い場合には滑らかな応答曲線が得られたが、 Re 数が低くなるにしたがって巨視的には完全混合とみなせる場合でも測定曲線には微振動が記録された。この微振動は微視的な segregation の現れによるものと考えられる。

4.2 モデルの適用性

巨視的な完全混合の操作条件下で 2 次反応の反応を伴う過渡応答実験を行い、その実測値とモデルに基づく計算値とを比較検討した。平均滞留時間が 9 min の場合について、反応槽容積が 1.2 l と 4.0 l の各操作条件下における実測値とを比較した例を、それぞれ Figs. 5 (a), (b) および Figs. 6 (a), (b) に示す。Figs. 5, 6 における ϕ^* の値は各操作条件下の実測値が最も一致するように Eqs. (7), (10) および Eqs. (A-1)~(A-6) を用いて試行錯誤法で決定した。また、 ϕ^* が 0 および ∞ の場合の計算結果もあわせて示した。Figs. 5, 6 に示したように、反応に及ぼす微視的混合の影響は過渡状態において最も大きい。各操作条件下の実測値は本モデルでよく表すことができた。

4.3 循環時間と操作条件との関係

Figs. 5, 6 に示したように循環時間 $\phi^* (=a^*/\tau)$ は各操作条件によって異なる。そこで、幾何学的に相似な 2 種類の反応槽での各操作条件下の実測値から a^* を決定し、これと Re 数との関係を求めた結果、Fig. 7 に示すように a^* と Re 数との間にはよい相関関係が得られ、槽容積の影響、および平均滞留時間による影響は認められなかった。また、Fig. 7 には槽容積 2.67 l ($D=150$ mm ϕ), 6 枚羽根タービン ($d=75$ mm) および 4 枚の邪魔板付の撹拌槽での市川⁹⁾ の実測値をも示した。本モ

デルで規定した循環時間は反応とは関係なく混合状態によって規定されるべきものではあるが、Fig. 7 の関係は理論的に得たものでなく、2 次反応実験によって得られたものである。他の反応に対する適用についてはさらに実験的検討が必要であろう。

5. 既往のモデルとの比較

Nishimura ら¹⁰⁾ は Ng ら⁹⁾ の 2 環境モデルを一般化することによって Ng らおよび Weinstein ら¹⁸⁾ のモデルをも包括するより自由度の多い 2 環境モデルを提案している。このモデルは系内の分子が流入環境および流出環境に、分離関数 $S(\alpha, \lambda)$ に従って分離するとしたもので、この分離関数によって各種のモデルを表している。分離関数 $S(\alpha, \lambda)$ は系内の年齢 $\alpha \sim \alpha + d\alpha$ 、余命 $\lambda \sim \lambda + d\lambda$ の分子のうち、流入環境にある分率として定義されている。Nishimura らはこの分離関数としていくつかの具体的な例を示し、それぞれの特性を Danckwerts¹⁷⁾ によって定義された分離度 J と反応変化率との関係によって示している。ここでは Table 1 に示す 3 例との比較を行った。この中でモデル 1 は Ng らのモデル(2)に相当し、2 は Weinstein らの逐次モデルに相当する。分離度 J は次式で定義される。

$$J = \frac{\text{var } \alpha_p}{\text{var } \alpha} \quad (26)$$

ただし、 α は流体分子の年齢、 α_p は流体の“point”内分子の平均年齢で、 $\text{var } \alpha$ および $\text{var } \alpha_p$ はそれぞれ系内全分子の分散および各 point 間の分散を表す。Fig. 1 のモデルで $e(\phi) = e^{-\phi}$ とした場合には、 J は次式で表される。

$$J = 1 - \frac{(\phi^*)^2 e^{-\phi^*}}{(1 - e^{-\phi^*})^2} \quad (27)$$

Fig. 8 は反応速度が $dC_J/dt = -k_2 C_J^2$ で表される反応についての、各モデルの定常状態の反応変化率 x と J との関係を $K_2 = 10$ について示したもので、Fig. 8 から本報告で提案したモデルは、定常反応変化率と J との関係については Ng らのモデル (2) と Weinstein らの逐次モデルとの中間の特性をもつモデルであることがわかる。

結 言

連続撹拌反応槽において、巨視的な完全混合が成立する、とした場合の微視的混合が規定できる混合モデルを提案し、酢酸エチルと水酸化ナトリウムとの 2 次反応を用いてその適用性を実験的に検討した。その結果、各実験条件下の過渡状態での実測値は本モデルでよく表され、その適用性が認められた。さらに、このモデルで微視的混合の度合を表す循環時間 a^* と Re 数との関係を幾何学的に相似な実容積 1.2 l と 4.0 l との 2 種類の反応槽について実験的に求めた結果、平均滞留時間および

Table 1 Examples of two-environment model of Nishimura *et al.*¹⁰⁾

Model	$S(\alpha, \lambda)$	J
1	$e^{-\alpha\lambda/\tau}$	$\frac{1+p+p^2}{(1+p)^3}$
2	1 $0 \leq \alpha \leq p\tau$ 0 $p\tau < \alpha < \infty$	$1 - e^{-p}$
3	1 $q\tau < \lambda < \infty$ 0 $0 < \lambda < q\tau$	e^{-q}

Fig. 8 Comparison of J vs. x curves for two-environment model and author's model; 1, 2, 3 see table 1

槽容積には関係なく両者の間の相関関係を得ることができた。しかし、ここで得られた相関関係が他の反応にも適用できるかについては、さらに実験的検討が必要であろう。また本モデルで規定した循環時間は、槽内の流動状態を Fig. 1 のように理想化しておきかえた場合の値で、その値は微視的混合をも総括したものであるから、一般的な循環時間とは性質を異にする。しかし両者の間には何らかの関連はあるものと考えられる。

Appendix

各成分の初濃度 $C_{A,0}, C_{B,0}, \dots, C_{J,0}$ でピストン流として時間反応した後の J 成分の濃度を次式で表す。

$$C_J(t) = F_J(C_{A,t}, C_{B,t}, \dots, C_{J,t}, t) \quad (A-1)$$

$\theta < \phi^*$ の場合、Fig. 1(b) のピストン流部について二つの領域に分けて考えなければならない。 $\theta < \phi \leq \phi^*$ の領域は初期濃度の組成の液が θ 時間反応するだけであるから、 ϕ の位置にかかわらず次式で表される。

$$C_J(\theta, \phi) = C_J(\theta) = F_J\{C_A(0), C_B(0), \dots, C_J(0), \theta\} \quad (A-2)$$

一方、 $0 \leq \phi \leq \theta$ の領域の液は供給液と循環液との混合液であり、 ϕ の位置にある液は ϕ 時間前に混合した液の各成分濃度を初濃度としたものであるから、

$$C_J(\theta, \phi) = F_J\{C_{A,m}(\theta - \phi), C_{B,m}(\theta - \phi), \dots, C_{J,m}(\theta - \phi), \phi\} \quad (A-3)$$

$C_{J,m}(\theta - \phi)$ は次式で表される。

$$\begin{aligned} C_{J,m}(\theta - \phi) &= \frac{fC_{J,r} + rC_{J,r}(\theta - \phi)}{f + r} \\ &= C_{J,r} \int_0^{\phi^*} e(\phi) d\phi + C_{J,r}(\theta - \phi) \left\{ 1 - \int_0^{\phi^*} e(\phi) d\phi \right\} \end{aligned} \quad (A-4)$$

$C_{J,r}(\theta - \phi)$ については

$$C_{J,r}(\theta - \phi) = F_J\{C_A(0), C_B(0), \dots, C_J(0), \theta - \phi\} \quad (A-5)$$

$\theta \geq \phi^*$ の場合、 $0 \leq \phi \leq \phi^*$ の任意の ϕ における $C_J(\theta, \phi)$ および $C_{J,m}(\theta - \phi)$ はそれぞれ $\theta < \phi^*$ の場合と同様上述の Eqs. (A-3) および (A-4) で表され、 $C_{J,r}(\theta - \phi)$ については次式で表される。

$$\begin{aligned} C_{J,r}(\theta - \phi) &= F_J\{C_{A,m}(\theta - \phi^* - \phi), C_{B,m}(\theta - \phi^* - \phi), \\ &\dots, C_{J,m}(\theta - \phi^* - \phi), \phi^*\} \end{aligned} \quad (A-5)$$

したがって、Eqs. (A-1)~(A-6) から任意の位置 ϕ における J 成分の濃度が求められる。

〔謝 辞〕 本研究に関し、適切なご助言を頂きました、東京工業大学資源化学研究所白井隆教授ならびに明島高司教授に深謝いたします。

Nomenclature

a	= time elapsed after the mixing of recycle liquid with a feed liquid	[min]
a^*	= circulation time	[min]
C	= concentration	[g-mol/l]
D	= tank diameter	[cm]
d	= impeller diameter	[cm]
f	= feed flow rate	[cm ³ /min]
H	= liquid depth	[cm]
J	= degree of segregation defined by Eq. (26)	[-]
K	= Damköhler number	[-]
k	= reaction rate constant	[l/g-mol·min], [min ⁻¹], [g-mol/l·min]
N	= revolution speed of impeller	[min ⁻¹]
p	= parameter in a segregation function	[-]
q	= parameter in a segregation function	[-]
Re	= Reynolds number, $d^2 N \rho / \mu$	[-]
r	= recycle flow rate	[cm ³ /min]
$S(\alpha, \lambda)$	= segregation function defined by Nishimura et al.	[-]
t	= time	[min]
W	= baffle plate width	[cm]
w	= impeller blade width	[cm]
x	= reaction conversion	[-]
α	= age of a molecule in the reactor	[min]
$e(\phi)$	= distribution function of discharge liquid along the circulation flow	[-]
θ	= dimensionless time defined t/τ	[-]
λ	= life expectation of a molecule in the reactor	[min]
μ	= viscosity	[g/cm·min]
ρ	= density	[g/cm ³]
τ	= mean residence time	[min]

ϕ	= dimensionless time defined by a/τ	[-]
ϕ^*	= dimensionless circulation time defined by a^*/τ	[-]
ϕ'	= dimensionless time defined in Eq. (3)	[-]

<Subscripts>

$A, B, \dots, J$	= components of reaction
e	= exit flow
f	= feed flow
i	= initial
m	= mixture of recycle liquid and feed liquid
r	= recycle flow
$0, 1, 2$	= order of reaction

Literature cited

- 1) Danckwerts, P.V.: *Chem. Eng. Sci.*, **8**, 93 (1958)
- 2) Fan, L.T., B.I. Tsai and L.E. Erickson: *AIChE J.*, **17**, 608 (1971)
- 3) Harada, M., K. Tanaka, W. Eguchi and S. Nagata: *J. Chem. Eng. Japan*, **1**, 148 (1968)
- 4) Ichikawa, A., H. Yamazaki, S. Hiratsuka and S. Fukuzumi: Preprints of the 5th General Symposium of the Soc. of Chem. Engrs., Japan, 85, Osaka (1966)
- 5) Inoue, I. and K. Sato: *Kagaku Kōgaku*, **28**, 518 (1965)
- 6) LaRosa, P. and F.S. Manning: *Can. J. Chem. Eng.*, **42**, 65 (1964)
- 7) Manning, F.S., D. Wolf and D.L. Keairns: *AIChE J.*, **11**, 723 (1965)
- 8) Méthot, J.C. and P.H. Roy: *Chem. Eng. Sci.*, **26**, 569 (1971)
- 9) Ng, D.Y. and D.W.T. Rippin: Proc. 3rd Europ. Chem. Reac. Eng. Symposium, 161, Amsterdam (1964)
- 10) Nishimura, Y. and S. Matsubara: *Chem. Eng. Sci.*, **25**, 1785 (1970)
- 11) Takamatsu, T. and T. Sawada: *Kagaku Kōgaku*, **30**, 1025 (1966)
- 12) Takamatsu, T., T. Sawada and N. Izumozaki: *J. Chem. Eng. Japan*, **4**, 81 (1970)
- 13) Tsai, B.I., L.E. Erickson and L.T. Fan: *Biotech. Bioeng.*, **11**, 181 (1969)
- 14) Tsujikawa, H. and H. Inoue: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 1837 (1966)
- 15) van de Vusse, J.G.: *Chem. Eng. Sci.*, **17**, 507 (1962)
- 16) Weinstein, H. and R.J. Adler: *ibid.*, **22**, 65 (1967)
- 17) Worrell, G.R. and L.C. Eagleton: *Can. J. Chem. Eng.*, **42**, 254 (1964)
- 18) Zwietering, H.: *Chem. Eng. Sci.*, **11**, 1 (1959)