三ツ子型熱量計の理論と試作^{*1}

(昭和 45 年 10 月 12 日受理)

高嶋 巖・井上 忠良・桜井 聰・五十嵐靖夫・久保田 修・藤田 稔^{*2}

さきに報告した双子型熱量計法をさらに発展させ、反応中に物性が変わる反応を解析するため、三ツ子型熱量計を試作した。この装置はステンレス製 1000 ml オートクレープで 250°C, 100 kg/cm² に耐え、普通の有機反応、重合反応などの解析を対象にしている。第 1 槽を全体の基準に、第 2, 第 3 の両槽で反応を行ない、第 2 槽を反応熱、反応速度の解析に、第 3 槽を経時変化する装置特性の取得に当てている。

まず、熱移動論および動特性論による理論的考察を行ない、これを用いて特性試験を行なった。その結果、本装置の総合誤差は 2~3% 程度と思われる。また、スチレンの重合実験を行なったところ重合熱 15.9 kcal/mol (80°C) と重合速度の経時変化を得た。

1 緒 言

さきに、液相反応装置の設計や運転に必要なデーターを得ようとする場合、双子型熱量計の利用が有利であることを示した。しかし、現在では実用的にこれらのデーターが得られる測定装置がほとんど存在しないため、反応工学的手法がプロセスの開発研究や、プラント設計あるいはまた、工場の管理運営の面で指導的役割を果たすことが少ない。

最近、液相反応の解析に示差熱分析法が注目され、Borchardt¹⁾, Kissinger²⁾ の基礎的研究と Reed³⁾ や山本⁴⁾らの応用例がある。しかし、これらの試みはいずれも理論的構成の支柱となる 1) 熱移動論, 2) 反応に伴う温度の上昇(降下), 3) 反応中の物性変化あるいは混合速度による誤差など反応解析上の重要な諸問題に対する考慮に欠けるところが少なくない。

すでに、双子型熱量計による液相反応解析について報告したさい⁵⁾, 上記の条件 1) と 2) に関する取扱い方法について論じた。そこで本論は重合反応などで最も重大な問題となる条件 3) について論じようとするものである。そのために三ツ子型熱量計法による液相反応の解析装置を開発し、二、三の実験を行なった。この装置は電算機にオフラインで入力し合理的なデーター処理を行なうことが必須条件で、すでに一部発表したようにそのプログラムの開発も進んでいるが⁶⁾, これはデーター集録装置の完成を待って報告したい。

2 理 論

2.1 基礎方程式とその解法

いま、幾何学的に同等な二台のジャケット付攪拌槽 ① と ② を

*1 本報を「液相反応解析装置の開発 (第 2 報)」とする。

*2 Iwao TAKASHIMA, Tadayoshi INOUE, Satoshi SAKURAI, Yasuo IGARASHI, Osamu KUBOTA, Minoru FUGITA 東京理科大学工学部工業化学科: 東京都新宿区神楽坂。

*3 本報の一部は日化 21 年会, P 1384 (1968) および化学工学協会 34 年会, B 210 (1969) にて発表。

1) H. J. Borchardt, F. Daniels, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 41 (1957).

2) H. E. Kissinger, *Ana. Chem.*, 29, 1702 (1957).

3) R. L. Reed, L. Weber, B. S. Gottfried, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, 4, 38 (1965).

4) 山本良雄, R. L. Reed, 化学工学協会 第 35 年会, B 303 (1970).

5) 前報第 1 報, 高嶋 巖, 米山勝久, 渡辺国雄, 工化, 69, 1672 (1966).

6) 高嶋 巖, 西田彰人, 幡野佐一, 化学工学協会第 34 年会, B 210 (1969).

同一の運転条件下で定温の熱媒との間で熱交換を行なわせ、②のみを反応させたときの熱収支式は、定常攪拌の下でそれぞれ次のように書くことができる。

$$UA(t_1 - t_s) = q_w \quad (1)$$

$$C \frac{d(t_2 - t_s)}{d\theta} + UA(t_2 - t_s) = QV \left| \frac{dX}{d\theta} \right| + q_w \quad (2)$$

ここで V は反応体積, Q は代表成分単位量当りの反応熱, X は代表成分濃度, C は有効熱容量, q_w は攪拌熱, t_1, t_2 はそれぞれ ①, ②の槽液温度, t_s は熱媒の代表温度, U は総括伝熱係数, A は有効伝熱面積である。

式 (1), (2) の間で辺々差引けば

$$C \frac{d(t_2 - t_s)}{d\theta} + UA(t_2 - t_1) = QV \left| \frac{dX}{d\theta} \right| \quad (3)$$

となる。式 (1) では $t_1 > t_s$ であるが, t_1, t_s はいずれも一定値であるから式 (3) 左辺の第一項中の t_s は t_1 で置き換えてもさしつかえない。そこで $t_2 - t_1 = \Delta t$ と置いてこれを整理すると,

$$C \frac{d(\Delta t)}{d\theta} + UA \cdot \Delta t = QV \left| \frac{dX}{d\theta} \right| \quad (4)$$

を得る。これがいわゆる双子型熱量計の基本式である。これからまず反応速度は次のようになる。

$$r = \left| \frac{dX}{d\theta} \right| = \frac{C}{QV} \cdot \frac{d(\Delta t)}{d\theta} + \frac{UA}{QV} \cdot \Delta t \quad (5)$$

また反応熱は

$$Q = \frac{1}{V(X_\infty - X_0)} \left(\int_0^\infty UA \cdot \Delta t d\theta + \int_{\Delta t_0}^{\Delta t_\infty} C d(\Delta t) \right) \quad (6)$$

特に定温反応で UA が反応率に依存しない場合には

$$Q = \frac{UA}{V(X_\infty - X_0)} \int_0^\infty \Delta t d\theta \quad (6)'$$

が得られる。したがって式 (5), (6), および (6)' から原系成分の残余濃度, 生成系成分の濃度あるいは反応率なども化学量論的に容易に算出可能である。

反応槽内に設置した槽内ヒーターによって一定の加熱量 q をステップ入力として与えた場合の加熱曲線(熱ステップ応答)と, 加熱を停止した場合の放熱曲線(熱インパルス応答)に対する熱収支式は図 1 に対応してそれぞれ次のようになる。

微分形:

$$C \left[\frac{d(\Delta t)}{d\theta} \right]_1 + UA \cdot \Delta t_1 = q \quad (\text{加熱, 温度上昇}) \quad (7-a)$$

$$C \left[\frac{d(\Delta t)}{d\theta} \right]_2 + UA \cdot \Delta t_2 = q \quad (\text{加熱, 温度上昇}) \quad (7-a')$$

$$UA \cdot \Delta t_\infty = q \quad (\text{加熱, 温度一定}) \quad (7-b)$$

$$C \left[\frac{d(\Delta t)}{d\theta} \right]_3 + UA \cdot \Delta t_3 = 0 \quad (\text{放熱, 温度降下}) \quad (7-c)$$

積分形：

$$C[\Delta t_5 - \Delta t_4] + UA \int_{\theta_4}^{\theta_5} \Delta t d\theta = q[\theta_5 - \theta_4] \quad (\text{加熱, 温度上昇}) \quad (8-a)$$

$$C[\Delta t_7 - \Delta t_6] + UA \int_{\theta_6}^{\theta_7} \Delta t d\theta = q[\theta_7 - \theta_6] \quad (\text{加熱, 温度上昇}) \quad (8-a')$$

$$(7-b) \text{ に同じ} \quad (\text{加熱, 温度一定}) \quad (8-b)$$

$$C[\Delta t_9 - \Delta t_8] + UA \int_{\theta_8}^{\theta_9} \Delta t d\theta = 0 \quad (\text{放熱, 温度降下}) \quad (8-c)$$

これらの熱収支式を利用して $\Delta t - \theta$ の実測値から UA および C などの装置特性を得ることができるが、これはいずれもある時間間隔、例えば $\theta_4 \sim \theta_5$ または $\theta_6 \sim \theta_7$ などにおける平均値である。

表1は特性を求める場合の基本式の組合せとその解を総括したものである。また、式(7-a)、(7-c)で UA/C が一定と仮定するとそれぞれ次のような解が得られる。

$$\ln \left(1 - \frac{\Delta t}{\Delta t_{\infty}} \right) = - \frac{UA}{C} \theta \quad (9-1)$$

$$\ln \left(\frac{\Delta t}{\Delta t_{\infty}} \right) = - \frac{UA}{C} \theta \quad (9-2)$$

これは一次遅れ要素の時定数 $\tau = C/UA$ に相当し、この値の取得法については半減期法や対数プロット法として広く知られている。すなわち式(9)で、 $\Delta t_{11} = 1/2 \Delta t_{10}$ になる時間を $\theta_{1/2}$ とすると(図1参照) τ との間に次式がある。

$$\tau = \frac{C}{UA} = \frac{1}{\ln 2} \theta_{1/2} = 1.443 \theta_{1/2} \quad (10)$$

また、 τ は式(9-1)、(9-2)を片対数プロットした場合の勾配から求まる。

この場合、式(10)と連立可能な式は式(7-a)、(7-b)および式(8-a)の三通りがあるが、式(7-b)との連立がもっとも信頼性がある。

2.2 三ツ子型熱量計法

C や UA が与えられた反応条件下で常に定数ならば、前項で述べた中でいずれか適当な方法を用いて求められる。しかし実際には次の要因によって、これらの値は反応の進行とともに変化するものと考えられる。

1) 重合反応あるいは固相の析出などに見られる反応液の見掛け粘度の大幅な変化

2) 反応に伴う反応液の比熱、熱伝導率、密度などの諸物性の変化

3) 縮合物の揮発除去などにみられる反応液量の変化

これらの変化はいずれも非定常的に起こるから、これを一般的に単純化することは危険である。

そこで、これら非定常因子が、どのような形で熱量計の動特性に関与するかを熱移動論的に考察してみよう。反応槽の伝熱抵抗 R_H は伝熱コンダクタンス UA の逆数で次のように3個の抵抗の和とし

図1 熱ステップ応答法における応答曲線

縦軸：①-②、または ②-③ の温度差

横軸：時間 θ 、下付添字 1, 2, ... は時刻の指定、 $\theta_{1/2}$ は半減期

表1 熱量計の特性値の取得法一覧

簡略表現

$$\left[\frac{d(\Delta t)}{d\theta} \right]_n = D_n, \quad \Delta t_n = t_n, \quad \int_{\theta_n}^{\theta_m} \Delta t d\theta = I_n^m$$

No.	組 合 せ	UA	C	備 考
1	(7-a) (7-a')	$\frac{q(D_2 - D_1)}{D_2 t_1 - D_1 t_2}$	$\frac{q(t_2 - t_1)}{D_1 t_2 - D_2 t_1}$	二接線法
2	(7-a) (7-b)	$\frac{q}{t_{\infty}}$	$\frac{q(1 - t_1/t_{\infty})}{D_1}$	
3	(7-b) (7-c)	$\frac{q}{t_{\infty}}$	$-\frac{q(t_3/t_{\infty})}{D_3}$	
4	(7-a) (7-c)	$\frac{q D_3}{D_3 t_1 - D_1 t_3}$	$\frac{q t_3}{D_1 t_3 - D_3 t_1}$	二接線法
5	(7-a) (7-c) ただし $t_1 = t_3$	$\frac{q D_3}{t_3(D_3 - D_1)}$	$-\frac{q}{D_1 - D_3}$	
6	(7-a) (7-c) ただし $D_1 = -D_3$	$\frac{q}{t_1 + t_3}$	$\frac{q t_3}{D_1(t_1 + t_3)}$	
7	(8-a) (8-a')	$\frac{q\{(\theta_5 - \theta_4)(t_7 - t_6) - (\theta_7 - \theta_6)(t_5 - t_4)\}}{(t_7 - t_6)I_4^5 - (t_5 - t_4)I_6^7}$	$-\frac{q\{(\theta_5 - \theta_4)I_6^7 - (\theta_7 - \theta_6)I_4^5\}}{(t_5 - t_4)I_6^7 - (t_7 - t_6)I_4^5}$	積分法
8	(8-a) (8-a') ただし $I_4^5 = I_6^7$	$\frac{q\{(\theta_5 - \theta_4)(t_7 - t_6) - (\theta_7 - \theta_6)(t_5 - t_4)\}}{I_4^5\{(t_7 - t_6) - (t_5 - t_4)\}}$	$\frac{q\{(\theta_5 - \theta_4) - (\theta_7 - \theta_6)\}}{(t_5 - t_4) - (t_7 - t_6)}$	
9	(8-a) (8-a') ただし $t_5 - t_4 = t_7 - t_6$	$\frac{q\{(\theta_5 - \theta_4) - (\theta_7 - \theta_6)\}}{I_4^5 - I_6^7}$	$\frac{q\{(\theta_5 - \theta_4)I_6^7 - (\theta_7 - \theta_6)I_4^5\}}{(t_5 - t_4)(I_6^7 - I_4^5)}$	
10	(8-a) (8-c)	$\frac{q(\theta_5 - \theta_4)(t_9 - t_8)}{(t_9 - t_8)I_4^5 - (t_5 - t_4)I_8^9}$	$-\frac{q(\theta_5 - \theta_4)I_8^9}{(t_5 - t_4)I_8^9 - (t_9 - t_8)I_4^5}$	
11	(8-a) (8-c) ただし $I_4^5 = I_8^9$	$\frac{q(\theta_5 - \theta_4)(t_9 - t_8)}{I_4^5\{(t_9 - t_8) - (t_5 - t_4)\}}$	$\frac{q(\theta_5 - \theta_4)}{(t_5 - t_4) - (t_9 - t_8)}$	
12	(8-a) (8-c) ただし $t_5 - t_4 = t_9 - t_8$	$\frac{q(\theta_5 - \theta_4)}{I_4^5 - I_8^9}$	$\frac{q(\theta_5 - \theta_4)I_8^9}{(t_5 - t_4)(I_8^9 - I_4^5)}$	
13	(7-a) (8-a)	$\frac{q\{(\theta_5 - \theta_4)D_1 - (t_5 - t_4)\}}{D_1 I_4^5 - t_1(t_5 - t_4)}$	$\frac{q\{(\theta_5 - \theta_4)t_1 - (t_5 - t_4)D_1\}}{t_1(t_5 - t_4) - D_1 I_4^5}$	
14	(7-a) (8-c)	$-\frac{q(t_9 - t_8)}{D_1 I_8^9 - t_1(t_9 - t_8)}$	$-\frac{q I_8^9}{t_1(t_9 - t_8) - D_1 I_8^9}$	
15	(7-b) (8-a)	$\frac{q}{t_{\infty}}$	$\frac{q\{(\theta_5 - \theta_4) - I_4^5/t_{\infty}\}}{t_5 - t_4}$	
16	(7-b) (8-c)	$\frac{q}{t_{\infty}}$	$-\frac{q(I_8^9/t_{\infty})}{t_9 - t_8}$	
17	(7-c) (8-a)	$\frac{q(\theta_5 - \theta_4)D_3}{D_3 I_4^5 - t_3(t_5 - t_4)}$	$\frac{q(\theta_5 - \theta_4)t_3}{t_3(t_5 - t_4) - D_3 I_4^5}$	
18	(7-a) (10)	$\frac{q}{1.443 \theta_{1/2} D_1 + t_1}$	$\frac{1.443 \theta_{1/2} q}{1.443 \theta_{1/2} D_1 + t_1}$	微分法
19	(7-b) (10)	$\frac{q}{t_{\infty}}$	$\frac{1.443 \theta_{1/2} q}{t_{\infty}}$	定分法
20	(8-a) (10)	$\frac{q(\theta_5 - \theta_4)}{1.443 \theta_{1/2}(t_5 - t_4) + I_4^5}$	$\frac{1.443 \theta_{1/2} q \cdot (\theta_5 - \theta_4)}{1.443 \theta_{1/2}(t_5 - t_4) + I_4^5}$	
21	(7-a) (9-1) または (9-2)	$\frac{q}{\tau D_1 + t_1}$	$\frac{\tau q}{\tau D_1 + t_1}$	
22	(7-b) (9-1) または (9-2)	$\frac{q}{t_{\infty}}$	$\frac{\tau q}{t_{\infty}}$	
23	(8-a) (9-1) または (9-2)	$\frac{q(\theta_5 - \theta_4)}{\tau(t_5 - t_4) + I_4^5}$	$\frac{\tau q(\theta_5 - \theta_4)}{\tau(t_5 - t_4) + I_4^5}$	

注 No. 1, 4 二接線法：(微分法)はステップ応答曲線またはインパルス応答曲線の勾配を2箇所で測り、(7-a)(7-a')あるいは(7-a)(7-c)の組合せで UA, C について解く法、No. 7 積分法： $\Delta t - \theta$ の積分を2区分で行ないその値から解く法、No. 18 微分法：接線の勾配と半減期を用いる法、定分法：ステップ応答曲線が一定となった値 Δt_{∞} と半減期を用いる法。

を書くことができる。

$$R_H = \frac{1}{UA} = \frac{1}{h_1 A_1} + \frac{l}{\lambda A} + \frac{1}{h_0 A_0}$$

これらのうち^{*4}、右辺第1および第3項は槽内外の流動状態と物性によって支配され、それぞれ Nusselt の次元解析に基づく実験式が数多くの研究者によって提出されている⁷⁾。本法では第1項の反応に伴う物性変化が特に重大な問題となる。

図2は発熱速度 $QV(dX/d\theta)$ および反応液の熱伝導率が一定で、粘度増加にともない境膜厚みが増大するとき、槽内温度が t_1 から t_1' に上昇することを示すものである。すなわちこれは直列電気抵抗に一定電流を通ずる場合、電圧降下が抵抗に比例して増減することと相似である。単純な電気回路の問題は、一般に抵抗体の電気容量が比較的小さいという理由で集中定数回路として解かれることが多い。しかしながら、反応中の伝熱抵抗の変化は粘度変化に起因する境膜厚みに基づくものであるから、抵抗変化とともに熱容量の変化を起こす。しかもこれは非線形な非定常変化をたどると考えるべきであろう。このような分布定数を合理的に処理するにはさきに述べた双子型にさらに第3の反応槽を置き、第2槽とまったく同一条件下で反応を行ない、反応中の非定常性を次のような方法で補正すればよい。すなわち反応中に、常時熱ステップ応答とインパルス応答を繰り返して、この間に主として粘性変化に基づく UA と C の値を経時的に追跡し、ここで得た値を用いて、第2槽の反応を解析する。なお第3槽から得られる特性値はいずれも測定点 θ_1 と θ_2 、または θ_8 と θ_9 との間の平均値であるから(図1参照)、この間隔は短かく、また熱ステップが反応速度に及ぼす影響を考慮して、第3槽に与える熱量はできる限り微小にすべきである。

このように、まったく同等な3個の伝導型熱量計のうち第1槽を温度変動の基準に第3槽を非定常特性の補正用を使用すれば第2槽で反応中に物性や条件が変わる液相反応の動力学的解析が可能になる。このような熱量計を三ツ子型熱量計と名付ける。

図2 反応液粘度増加による膜厚みの増加

説明：反応により粘度変化が起こる場合膜厚みが変わるため、伝熱係数 h_1 が変化する様子を電気抵抗でアナロジーした。

3 装置の設計

3.1 構成と設計基準

図3はそれぞれ図4に示すような同形の伝導型熱量計3個からなる三ツ子型熱量計で本実験装置の主要部である。図5はこれに付随する温度制御および測定機器類のブロック線図で、その仕様は実用性に重点を置いた。すなわち、原則的に前報と同じく最終結果におよぼす各部の単独誤差を1%以下とし、それぞれ次のようなものを使用した。温度検出端：CA 熱電対、外径 3.15 mm シーズ線(岡崎製作所)、増幅器：常用フルレンジ 10~100 μV 、安定度 0.1 $\mu V/8 h$ 以下、雑音 PP 0.025 μV 以下(大倉電気(株)、AM 1002)、2ペンレコーダー：精度 0.5%、応答時間 0.3 sec(東亜電波(株)、EPR-3 T)、積分型デジタル電圧計：5桁、積分時間 0.1 sec、または 1 sec(タケダ理研 TR-6155 B)、熱媒体用温度調節器：PID 連続電流制御方式、精度 0.1°C、連続プログラマー付(大倉電気(株)、EC-61)、打点式自動温度記録計(大倉電気(株)、B-IR(6))。

なお本装置の設計の基本方針は実験者に特別な熟練度を要求せず簡単に取り扱えることである。そのため図3または図4のように反応器の蓋を固定し、槽をエレベーターで上下または回転させ、反応容器を容易に脱着できるように特別の配慮をした。その結果

図3 三ツ子型熱量計の概略図

三ツ子型熱量計(本実験に使用)の機械的組立の概略図を示す

図4 反応槽

三ツ子型熱量計の反応部の詳細図

*4 h_1, h_0 : 槽内外境膜伝熱係数, A_1, A_0 : 槽内外伝熱面積, A : 平均伝熱面積, l : 槽壁厚み, λ : 壁材の熱伝導度。
7) 化学工学協会編, “化学工学便覧(改訂三版)”, 丸善(1968) p. 216, 1086.

図 5 三ツ子型熱量計の測定回路ブロック線図

実験終了から次の実験を始めるために作業時間は 3 個の槽の洗浄を含めて 20 分程度である。

3・2 反応器の設計

図 4 は反応器の詳細図で、反応器本体である内槽と熱媒をそのまわりに循環させられるように外槽および蓋からなっている。熱媒は外槽の下から入り、整流板を経てジャケット部を回転しながら上昇し、フランジから流出する。また蓋には全周に熱媒の循環路があり、別途流路を作っている。このようにして、ヒーターから送られる熱媒によって、反応槽は熱容量無限大の一定温度雰囲気中に一定の伝熱抵抗を持って置かれたのと同条件が与えられる。この反応槽は次のような条件下で設計されたものである。

(1) 有効容積 1000 ml, (2) 反応対象は一般的な有機化学反応, (3) 許容運転条件は 250°C, 100 kg/cm², (4) 理論的測定誤差は 1%, 以上の条件を厳密に満すことは困難で、便宜的にまず構成材料を 18-8 ステンレス鋼と決め 1000 ml で 100 kg/cm² に耐える容器について、他の条件を考慮することにした。したがって取扱える反応雰囲気は材料で制限され、反応速度に関する理論誤差も反応曲線のピーク高さから決まる。すなわち前報⁵⁾で述べたように、本法は温度によって変化する反応速度を温度曲線から解析しようとするものであるから、本質的誤差をさけることができない。しかし設計上では理論的にこれを 1% 以下にしようとするものである。なお、 U の設計値は槽内の攪拌による内側伝熱係数 h_i に Uhl および Chilton の実験式⁵⁾を、ジャケット側は Sieder-Tate の実験式⁶⁾を用いて推算し⁷⁾、一次反応を例にとって、アナログコンピューターによるシミュレーションを行ない、反応熱 $Q=15$ kcal/mol, $r<10^{-4}$ mol/sec-l の反応で前記の理論誤差内に収まらざることを確認した。また基準ヒーターは抵抗値の温度依存性が少ないマンガニン線を用いたシーズ線形式で、伝熱面積を広くし、熱容量を少なくするため扁平に押つぶしたものである。その熱出力は同じくアナログシミュレーションにより求め

たところ 15 W となった。

攪拌機は反応液が水と同一物性の場合に完全乱流となるよう、直径 $d=35$ と 40 mm の 8 枚羽根ファンタービン 2 種を用い、減速歯車付の同期モーターで反応器ごとに独立に駆動した。なお同期モーターを用いた理由は攪拌熱を一定にするためである。

試料溜 (図 3) も 250°C, 100 kg/cm² 基準の機械設計となっており⁸⁾、反応開始に当って上部のハンドルを回すと底部のプラグバルブが開放される。

試料溜に送る熱媒の循環装置 (図 3) も強制循環ヒーターとポンプを直結したものである。これらの仕様は次のようなものである。ヒーター：100 V, 3 kW×3, 内 1 個は連続 PID 制御付、熱媒温度は最高 250°C, ポンプ：規定流量 60 l/min (3 相 750 W モーター付)。

4 性能試験

4・1 装置特性

各反応槽に蒸留水を 1000 ml 注入し、所定の条件下で装置各部が定常運転していることを打点レコーダーで確認した後、基準ヒーターに通電して熱ステップ応答曲線をペンレコーダー上に画かせた。この曲線を解析して装置特性を求め、次のような検討をした。

まず解析法別の特性値を比較するため、1・2 で述べた種々の解析法中から定半法、二接線法、微半法および積分法を選び、同一のデータを用いて UA および C を計算してみた。その結果は表 2 に示す通りで、いずれの方法を用いてもほぼ同じ値となり、解析法による精度の違いは認められなかった。

つぎに槽液粘度の影響を見るため、第 2, および第 3 槽にグリセリンと水の混合液を注入し、温度を変えて UA と C を求めた。ここで使用した混合液は別にオストワルド法で粘度を測定した。表 3 は装置特性と粘度の関係で、これからわかるように本装置の誤差は 2~3% 程度である。なおここで注意すべきことは、高粘度液では攪拌条件の影響が大きいことで、図 6 の破線で示されるように、220 cp の液に対し径 35 mm, 回転数 500 rpm の攪拌下ではステップ応答曲線が乱れ、装置の特性値を求めることが困難であった。その理由は羽根が小さ過ぎて混合が十分に行なわれなかったものと思われる。

表 2 装置特性の解析法による差異

t_s (°C)	UA (cal/sec·°C)				C (cal/°C)			
	定半法	二接線法	微半法	積分法	定半法	二接線法	微半法	積分法
第 1 反応槽								
40	8.931	8.932	8.907	8.831	1336	1329	1328	1382
60	9.528	9.682	9.429	9.324	1306	1246	1292	1311
80	10.376	10.432	10.191	10.380	1294	1252	1271	1332
第 2 反応槽								
40	8.391	8.372	8.367	8.315	1158	1154	1155	1179
60	9.072	9.035	9.091	9.024	1130	1137	1132	1135
80	9.990	9.938	9.682	9.954	1124	1075	1090	1111

試料：水 1000 ml, 攪拌機：径 40 mm, 8 枚翼ファンタービン

表 3 槽液の粘度と装置特性の関係

t_s (°C)	μ (cp)	UA (cal/sec·°C)	λ_{UA} (%)	C (cal/°C)	λ_C (%)
40	221	2.169	2.3	725.9	3.4
50	117	2.596	1.6	707.3	1.3
60	71.6	2.776	2.6	718.4	2.2
70	41.7	3.307	2.2	719.9	2.3
80	26.7	3.656	1.5	750.2	2.01

λ_{UA}, λ_C : UA, C の変動係数

8) 日本規格協会, JIS B 8243 (19661).

*5 攪拌槽内境膜: $(hD_T/k) = K(d^2 n \rho / \mu)^{\alpha} (c_p \mu / k)^{1/3} (\mu / \mu_w)^{0.14}$ において Uhl (ジャケット, ファンタービン) $K=0.535$, $\alpha=2/3$, chilton (コイル, かい型 2 枚羽根) $K=0.36$, $\alpha=0.62$.

*6 管内境膜: $(hD_p/k) = 0.027(D_p G / \mu)^{0.8} (c_p \mu / k)^{1/3} (\mu / \mu_w)^{0.14}$, $D_p \equiv D_e$ (D_p =管内径, D_e =ジャケット内相当径)。

図 6 攪拌機のちがいによる応答曲線の変化

---: $d=40$ mm
—: $d=35$ mm

4.2 溶液重合の解析

予備実験として、前報で詳論した無水酢酸の水和反応（凝 1 次反応）について、第 1, 第 2 槽または第 2, 第 3 槽を対にした双子型で反応速度と反応熱を求めた。その結果は、前報に比較して満足できるものであることが確認された。

そこで反応中に物性値、とりわけ粘度が大幅に変わる溶液重合を三ツ子型で解析した。すなわち、第 1 槽に最終重合液粘度の $1/2$ の粘度 (150 cp) に調整したポリスチレンのベンゼン溶液 1 l を注入して基準槽とした。また第 2, 第 3 槽にはそれぞれ精製スチレンモノマー 500 ml^{*7} とベンゼン 300 ml を仕込み、両槽に付属する試料溜には過酸化ベンゾイル (25 g) のベンゼン溶液を仕込んだ。重合温度（熱媒温度）75°C で運転を開始し、定常化後試料溜のバルブを同時に開き、第 2, 第 3 の両槽に過酸化ベンゾイル液を注下すると、両槽で同時に同一条件で反応が開始する。第 1 槽を基準にした反応曲線は図 7 の Δt_1 で表わされ、19 時間後に基線に復帰した。その間 1 時間周期で第 3 槽に 180 sec の熱ステップを与え、 Δt_2 で示される応答曲線を得た。この応答曲線

*7 精製スチレン：NaOH 水溶液で重合禁止剤を取り去り、水洗後固型 CaCl_2 で脱水し、35 mmHg, N_2 気流中で精留後直ちに使用。

図 7 スチレンの溶液重合における反応曲線とその解析曲線

縦軸：反応による温度差 Δt_1 , ステップ応答曲線 Δt_2 , C , UA , r
横軸：時間 θ , 対 Δt_1 (反応) には hr 単位, 対 Δt_2 (ステップ応答) には min 単位

を二接線法で UA と C を求めると、曲線 UA , および C のような経時変化が見られた。これらの瞬時値を用いて、 Δt_1 を (5), および (6)' 式を用いて解析すると重合熱 $Q=15.9$ kcal/mol で、重合速度は曲線 r で示されるようになった。なお文献値は 16.4 kcal/mol であった⁹⁾。

5 結 言

反応中に物性が変化する場合の反応解析を目的として三ツ子型熱量計を試作し、その性能をスチレンの溶液重合について試験した。その結果得られた重合熱は文献値⁹⁾ とほとんど一致した。また重合速度は比較し得なかったが、特性値の取得実験における再現性から考えて、工学的に十分使用し得る程度の精度を有するものと思われる。

なお、本研究の多大の御助言をたまわった幡野佐一、佐藤一雄両教授をはじめ、装置の製作に協力された方々に深甚の謝意を表わします。

9) Robert, W. Lenz, "Organic Chemistry of Synthetic High Polymers", p. 329, Wiley & Sons (1967).