

氏名	山 口 巖 やま ぐち いわお
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 25 号
学位授与の日付	昭 和 35 年 6 月 21 日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科化学機械学専攻
学位論文題目	異相系液相反応装置の研究
論文調査委員	(主 査) 教授 水科 篤郎 教授 吉田 文武 教授 中川 有三

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は異相系反応を広義に解して結晶の溶解，液一液抽出，洗浄などの単なる物理的拡散のみの行なわれる物質移動過程をもこれに含め，これらのうち工業上応用例が多く操作の容易な固一液系および液一液系反応について，とくに機械的攪拌を伴う場合について物質移動の観点から系統的に研究を行なった結果をまとめたものである。序文およびそれぞれ緒言と結論を含む5章からなっている。

序文では化学工学の立場から反応過程を対象とする研究を進める場合，これを反応物質の状態，反応装置の型式，操作方法などによって分類系統化するのが適当であること，また異相系反応では2種以上の異相間に物質移動に対する抵抗が介在するので，異相系反応の動力学はこれら異相の接触方式あるいは反応装置の機能とも密接に関係することなどを指摘し，本研究に着手した動機と目的とを述べている。

第1章では固一液系について液相の物質移動に関係する基本因子につき検討を加えている。比重，粒径，形状などの異なる結晶の攪拌された液中への溶解の実験を行なって，溶解速度を種々の方法で決定してそれらを比較している。また物理的性質の異なる種々の固体試料の溶解実験の結果から，固一液間の密度差，固体の粒径および形状が物質移動に関係する重要因子となることを見出している。さらに溶解の進行に伴う粒径と物質移動係数との変化について，また一般の形の試料についてはさらに形状係数の変化について検討を加えそれぞれ変化量を無視しうる範囲を明らかにしている。

第2章では相互に幾何学的に相似な一連の攪拌槽を使用して，密度，粒径，形状などの広範囲に異なる亜鉛，硝酸銀，過マンガン酸カリ，食塩，硝安，硼酸，尿素，フェニル酢酸，クロトン酸などの結晶を固体試料として，水，稀塩酸，種々の濃度のゼラチン，P.V.A.，蔗糖，グリセリンなどの水溶液に対する溶解速度を測定し，固一液系攪拌における物質移動に関係する種々の因子の一般的な相関関係を表わす無次元式を決定している。これによって拡散のみが行なわれる場合，あるいは反応が拡散律速で行なわれる場合の各種因子の影響や装置拡大の基準を明らかにし，また任意の固一液の組み合わせに対する物質移動係数の推算を可能にしている。

第3章では固一液系反応の例として、酸無水物結晶の水に対する溶解に引き続いて起こる加水分解の反応を取り上げている。このような異相系反応を反応物質の拡散に対する抵抗と化学反応の抵抗との大きさの比によって(1)拡散抵抗支配の場合、(2)拡散抵抗と化学反応抵抗とがほぼ匹敵する場合、(3)化学反応抵抗支配の場合の3種に大別し、それらのすべての場合を総括する一般の反応速度式を導き、総括反応速度と攪拌強度との関係および上述のおおのこの場合が実現される理論的条件を明らかにしている。また無水フタル酸および無水安息香酸の加水分解反応の例によって理論と実験との一致を示している。なお「遷移的飽和度」と「異相系反応に対する攪拌反応係数」の概念を新しく導入している。

また固一液系の工業反応の例としてニトロベンゼンを鉄粉と塩酸とで還元する反応の反応収率と反応速度に及ぼす種々の反応条件の影響について実験的な検討を加えている。

第4章は液一液系攪拌における連続相側の物質移動抵抗について述べている。一般に液一液反応系における攪拌の目的は (1)分散相の微粒化による液一液界面積の増加、(2)液滴の外側の拡散境膜抵抗の減少および (3)分散滴内部の混合の三つの効果にあるが、この章では連続相側の物質移動抵抗を論じている。固一液系の場合には両相の比重差が零に近づくにつれて、拡散境膜抵抗の減少に対する攪拌速度上昇の効果が減少することを明らかにしているので、一般に比重差の小なる液一液系の場合は連続相側の物質移動抵抗の減少に対する攪拌速度上昇の効果は比較的小であろうと推論し、比重差が零なる液一液系を基本として、順次比重差のある場合、反応を伴う場合などの複雑な系につき物質移動と界面積とを同時に測定して攪拌の効果を明らかにしている。すなわち、比重差が零の液一液系で物理的拡散のみが行なわれる場合、あるいは拡散抵抗支配の反応の場合には、攪拌速度の上昇に伴う反応速度の増加割合は界面積の増加割合にほぼ比例し、連続相側の拡散境膜抵抗は攪拌速度によってはほとんど変化しないことを明らかにしている。比重差のある液一液系の場合には連続相側の拡散境膜抵抗の減少に対する攪拌速度上昇の効果が現われ、比重差の増大とともにその効果が大きなることを述べている。また反応抵抗と拡散抵抗がほぼ同程度の液一液系反応の場合は攪拌速度を増加して反応律速の状態に到達すればもはやそれ以上攪拌速度を増しても総括反応速度が変化しない範囲が現われることを実証している。

第5章は液一液攪拌系の液滴内部の混合に対する攪拌の効果を解析した結果を述べたものである。塩化イソ吉草酸を粘度を異にする三種の溶剤に溶かしたものを水の中に分散させ加水分解速度を測り、その実測値を液滴内部が常に完全均一に混合された状態にあるとした場合と、液滴内部における物質移動が分子拡散のみによって行なわれると仮定する場合とについての計算値と比較して次の結論を得ている。すなわち攪拌速度の小なる範囲では液滴の直径は大で、液滴内部の濃度分布は均一な状態に近いこと、攪拌速度を増加すれば液滴は小となり液滴内部の対流混合はむしろ結果的には減少し、分子拡散を仮定する推算値に近接することなどを述べている。なお以上によって一般に液一液系攪拌における攪拌速度増加の効果が主として界面積の増加にあることを改めて確認している。

論文審査の結果の要旨

この論文は異相系反応のうち工業上応用面が多い攪拌を伴う固一液系および液一液系反応について、系統的に研究を行ない、有益な多数の事実を明らかにしている。すなわち固一液系攪拌の液側物質移動係数、拡散と反応との総括抵抗などに独創的な見解を加え、ついで液一液系攪拌の界面積、連続相側物質移動係

数，分散滴内部の混合などにつき知見を加えている。したがって，この研究は異相系反応装置の設計に際し，ある程度の指針を与えるものとする。このように，本研究は学術上にも工業上にも貢献するところが少なくない。よって，本論文は工学博士の学位論文として価値あるものとする。

〔主論文公表誌〕

- 第1章 The Memoirs of the Faculty of Engineering, Kyoto University, Vol.20 (1958), No.1
化学工学 第24巻(昭. 35) 第9号
The Memoirs of the Faculty of Engineering, Kyoto University, Vol.22 (1960), No.1
- 第2章 化学工学 第24巻(昭. 35) 第9号
The Memoirs of the Faculty of Engineering, Kyoto University, Vol.22 (1960), No.1
- 第3章 The Memoirs of the Faculty of Engineering, Kyoto University, Vol.21 (1959), No.3
化学工学 第24巻(昭. 34) 第10号
- 第4章 亀井三郎編「化学機械の理論と計算」(昭. 34)
化学工学 第24巻(昭. 35) 第10号
The Memoirs of the Faculty of Engineering, Kyoto University, Vol.22 (1960), No.2
- 第5章 亀井三郎編「化学機械の理論と計算」(昭. 34)
化学工学 第24巻(昭. 35) 第10号
The Memoirs of the Faculty of Engineering, Kyoto University, Vol.22 (1960), No.2

〔参考文献〕

なし