

氏名	三 浦 喜 温 み うち よし はる
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 3 7 号
学位授与の日付	昭 和 36 年 9 月 26 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	化 学 反 応 を 伴 う ガ ス 吸 収 の 研 究

(主 査)  
 論 文 調 査 委 員 教 授 吉 田 文 武 教 授 永 田 進 治 教 授 水 科 篤 郎

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は化学反応を伴うガス吸収、すなわち化学吸収を各種の装置を用いて研究した結果をまとめたもので、6章よりなっている。

第1章は序論で、従来化学吸収に関する研究が化学反応を伴わない吸収、すなわち物理吸収に関する研究に比べて著しく遅れていること、化学吸収の速度を類似条件における物理吸収の速度から推定できることが望ましいことなどを述べている。

第2章は連珠塔を用いた化学吸収の実験結果を述べたものである。連珠塔とは垂直な管内に多数の球を一列につないだものを吊るし、球の表面を伝って液を膜状に流下させ、管内を上昇するガスと接触させ、物質移動などを行なわず実験用の装置であって、気液の接触面積が既知でありしかも液の流動状態が比較的簡単であるから解析に都合がよい。著者は連珠塔を用いて、空気に混ぜた炭酸ガスを苛性ソーダおよび苛性カリ水溶液に吸収さす化学吸収の実験を行なったが、また比較のために同じ装置で、純炭酸ガスの水による物理吸収の実験を行なって物理吸収に対する液相の抵抗を求め、また気相の抵抗を求めるために空気に混ぜたメタノール蒸気の水による吸収も行なった。そして液相について、化学吸収速度と相当した条件下における物理吸収の速度との比、すなわち反応係数 $\beta$ を求めた。結果の整理に先だち著者は一般の反応、すなわち非瞬間反応について、反応係数に対する理論式を導き、また非常に速い反応、すなわち瞬間反応の場合には反応係数は液中の反応にあずかる成分の濃度と界面における被吸収成分の濃度との比の関数となることを推論している。20°Cにおける苛性ソーダー炭酸ガス系の実験結果についてみると、反応係数は非瞬間反応に対して導いた理論式とよく一致した。しかし30°Cにおける苛性ソーダー炭酸ガス系の結果はこの反応が20°Cにおけるよりも瞬間反応に近く、また苛性カリ炭酸ガス系の結果はこの反応がさらに瞬間反応に近いことを示した。

第3章は充填塔における化学吸収の実験結果を述べている。物理吸収としては炭酸ガス—水系、化学吸収としては苛性ソーダー炭酸ガス系、苛性カリ炭酸ガス系について実験したが、充填塔では物理吸収に

対する有効界面積は全界面積に等しくないことはさきに小柳らの実験によりわかっており、一方化学吸収に対する有効界面積としていかなる値をとるべきかは不明であった。ところが著者は同じ系について、連珠塔では反応係数が理論とよく合うことを確かめたので、物理吸収と化学吸収の有効界面積とを区別して取り扱い、合理的な方法で結果をまとめることができた。すなわち非瞬間反応で、反応速度定数を  $k$ 、液中の被吸収成分の拡散係数を  $D_A$ 、相手の溶質の濃度を  $C_B$ 、物理吸収の液相物質移動係数を  $k_L$  とすると  $(k C_B D_A)^{1/2}/k_L$ 、すなわち  $\gamma$  が 5 より大きい場合には  $\beta$  は  $\gamma$  に等しくなり、吸収速度は  $(k C_B D_A)^{1/2}$  で与えられ化学吸収の有効面積は全界面積に等しくなる。また  $\gamma$  が 5 より小さい場合には液がよく流動している部分、すなわち物理吸収の有効面積の部分に対しては  $\beta$  は連珠塔に対すると同じ理論式で算出され、液が停滞をしている部分の吸収速度は  $\gamma$  が 5 以上の場合と同じ式で与えられる。さらに瞬間反応の場合には  $\beta$  は連珠塔と同じ実験式で与えられ、有効面積は物理吸収のそれに等しくなる。

第 4 章は攪拌式気液接触装置における物理吸収の実験結果を述べたもので、この結果は化学吸収との比較の基準となるのみならず、醗酵槽や各種の気液反応を行なう攪拌槽における物質移動についての最も広汎なかつ信頼すべきデータといえる。著者は純酸素の水による吸収実験を行なって、物理吸収の液相容量係数  $K_{La}$  に対する攪拌機の槽の形状、回転数、ガス流量、液粘度、液温度、ガス吹込ノズルの径などの影響を詳しく調べたのである。また径が 15cm から 58.5cm までの 4 種の相似な装置を用いたスケールアップに対する関係も求めた。

第 5 章は攪拌式気液接触装置における化学吸収および気液接触面積に関する実験の結果を述べている。用いた系は苛性ソーダ-炭酸ガスおよび苛性カリ-炭酸ガスであって、従来この種の実験では気液接触面積、すなわち気泡の総表面積が不明のため、吸収速度を表すには容量係数  $k'_{La}$  を用いるほかなかったが、著者は充填塔に用いたと同じ方法で接触面積  $a$  と吸収係数  $k_L$  を分離することに始めて成功した。すなわち前述のように  $\gamma$  が 5 より大なる範囲では  $k'_L$  を計算によって求めることができるので、 $k'_L a$  を  $k'_L$  で割れば  $a$  が求められる。このようにして求めた  $a$  は攪拌機の型式、回転数、ガス流量、ノズル径などによって変わるが、大きさを異にする相似形の装置ではガス流速と攪拌機の周辺速度が等しければ  $a$  は等しいことがわかった。注目すべきは、ある回転数以上では、 $a$  は液中の電解質濃度とともに増大することで、これは肉眼で気泡径が小さくなることが観察されることから明らかである。つぎに著者は気泡を含む液の見かけ密度の測定から槽中のガスの滞留量、すなわちホールドアップを算出し、それと  $a$  とから気泡の平均径を回転数、ガス流量等の関数として求めた。さらに著者は前章に述べた物理吸収の  $k_{La}$  と本章の実験から求めた  $a$  とから物理吸収の  $k_L$  を算出し、上述の気泡径  $d$  を代表長さとするレイノルズ数およびシュミット数を含む  $k_L$  に対する無次元の実験式を得た。なお  $\gamma$  が 5 より小さい場合も含む苛性ソーダ-炭酸ガス系の  $k'_{La}$  の値、および苛性カリ-炭酸ガス系の  $k'_{La}$  の値を、前章に述べた物理吸収の  $k_{La}$  で除して求めた反応係数の値は連珠塔に対する値とよく一致し、この著者の反応係数のまとめ方が合理的なことを立証した。

第 6 章は第二銅イオンを触媒とする亜硫酸ソーダ水溶液の酸化反応を各種の装置で行なった実験の結果を述べたものである。従来醗酵槽などの攪拌式気液接触装置における酸素吸収性能を調べるのには、第二銅イオンを触媒とする亜硫酸ソーダ水溶液の空気酸化が広く行なわれているが、この反応の律速段階については諸説紛々として定説がなかった。著者は各種の型式の装置で上記の反応およびそれに関連した実

験を行ない、きわめて合理的な推論によりこの反応の律速段階が液相における酸素の拡散であることを立証した。すなわち、まず攪拌槽における空気および純酸素による亜硫酸ソーダ水溶液の酸化の速度を表わす容量係数は同じ条件の下では全く一致することから気相の拡散抵抗は無視できることを知り、さらにこの容量係数は同じ条件で硫酸ソーダ水溶液に純酸素を物理的に吸収さず場合の容量係数とも等しいことから亜硫酸ソーダ水溶液の酸化は液相における拡散により律速されることがわかった。しかし、この場合の  $K_{La}$  を前述の酸素—水系の  $K_{La}$  と比べると、高回転数では前者のほうが大きいのは、前述の高回転数における電解質の存在の気泡径に対する影響から説明できる。著者はこれを確かめるために、界面積が変らない装置として、攪拌機を備えないガス吹込槽、連珠塔および液の自由表面から吸収を行なわず型式の攪拌槽の三種の装置を用いて、純酸素—水および純酸素—硫酸ソーダ水溶液の両系の物理吸収および亜硫酸ソーダ水溶液の酸化を行ない、これらの  $k_L$  の間に全く差がないことから、亜硫酸ソーダ水溶液の酸化は液相における酸素の拡散により律速されることを立証した。なおこのことの説明としては、普通用いられる第二銅イオンの濃度範囲では、液相の混合が良好である限り反応の速度は拡散速度に比べて無限小であり、反応は主として液本体で行なわれ、酸素の吸収速度は液境膜を通過しての拡散によって律速されるからであるとしている。

### 論文審査の結果の要旨

化学反応を伴うガス吸収、すなわち化学吸収に関する従来の研究は化学反応を伴わない吸収、すなわち物理吸収に関する研究に比べて著しく遅れていたが、本研究はこれを一歩進めたものである。第2章では連珠塔における化学吸収の速度と物理吸収の速度との比、すなわち反応係数の実験値が理論値とよく一致することを述べている。第3章では充填塔における化学吸収に対する有効界面積は、従来信じられていたように、物理吸収に対する有効界面積とは同じではなく、しかも反応と拡散との相対的な速さによって変ることを示した。第4章に述べられている攪拌式気液接触装置における物理吸収の容量係数の実験値は広汎かつ信頼すべきもので化学吸収速度を扱う基準となしうる。第5章では攪拌式気液接触装置における気液接触面積を求めることに始めて成功した実験の結果を述べている。その方法は化学吸収を利用した全く独創的なものであって、この種の装置の合理的な設計を可能にした。第6章では各種の装置を用いて、第二銅イオンを触媒とする亜硫酸ソーダ水溶液の酸化の機構を研究し、律速段階が液相における酸素の拡散であることを明らかにした。

要するにこの研究はきわめて独創的な方法により従来経験的に行なわれた化学吸収を行なう各種の装置の設計の基礎を明らかにしたもので、工学上ならびに實際上寄与するところが少なくない。したがって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。