

氏名	原 田 誠 はら だ まこと
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 95 号
学位授与の日付	昭 和 40 年 9 月 28 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	流 通 系 反 応 装 置 内 の 流 体 混 合 に 関 す る 研 究
論文調査委員	(主 査) 教 授 永 田 進 治 教 授 水 科 篤 郎 教 授 古 川 淳 二

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は流通系反応装置内での流体混合と重合反応の収率，重合度分布などの間に密接な関係のあることに着目し，両者の関係を明らかにしたものである。すなわち流通系装置内の流体混合は装置内の流体要素の滞留時間分布に基因する巨視的混合と反応器内の流体要素間の物質交換にもとづく微視的混合とから成りたっているが，この両者が流通系反応装置設計上重要因子となることを明らかにしたもので2篇5章より成っている。

第1篇は微視的混合が無視できる一次速度過程および微視的混合がきわめて激しい装置内で複雑な反応が進行する系に対し，微視的混合がいかなる機構で装置の容積効率，反応生成物の性状分布に影響するかを論じている。

第1章では一次速度過程の例としてガス-液系の吸収，蒸留で代表される物質移動過程が，十字流接触装置内で進行する場合について段効率，点効率におよぼす巨視的混合の影響を理論的に解析し，その結果を水相中のアンモニアおよび酸素の空気による放散実験により検証し良好な一致を得ている。さらに多孔板上の液相の混合機構を流動機構と関係づけて検討し，液側の混合特性についての相関式を得ている。この式は通常の多孔板段塔の操作条件における液混合特性に関する既往の実験結果ともよく一致している。

第2章では流通系装置内で重合反応が進行する場合，装置内の微視的混合が反応収率や生成重合体の性状にどのような影響を与えるかを理論的ならびに実験的に検討している。重合反応の進行に伴う重合速度定数の変化を無視して理論的解析を行なった所，反応系の連鎖寿命の大小および反応機構の相違によって巨視的混合の影響は大きく異なり，連鎖寿命の小さい系では巨視的混合は生成重合体の性状分布に根本的な差異を与えないが，連鎖寿命が平均滞留時間に比して十分大きい時は押出し流れ反応器による重合体が最も均質となる計算結果を得ている。ついで典型的なラジカル重合の例として，スチレンのアゾビスイソブチロニトリルを開始剤とするトルエン溶媒中での重合を例にとり実験的研究を行なっている。まず従来化学者により研究されてきた重合反応速度を装置設計の立場から検討し，低重合収率から高重合収率

に至るまでの広い範囲にわたる反応経過を十分満足する速度式ならびに速度定数を提出しているが、とりわけ自己促進効果は実験条件の範囲では反応液中のポリマーの含有率によって一義的に規制できることを明らかにしている。次にスチレンの重合反応を流通系で行ない、上記の重合速度式の妥当性を実証すると共に自己促進効果が無視できない場合、流通系装置内の巨視的混合が重合収率、平均重合度に顕著にかつ複雑に影響することを明らかにしている。最後に以上の理論的ならびに実験的解析の結果を基にして、従来経験的に採用されてきた多段型反応器の特性を把握し、製品の品質、装置の容積効率、装置の安定性の3因子に着目し、連続重合反応装置の型式選定の基準について言及している。

第2篇は微視的混合の基本的問題に対する理論的実験的研究の結果を述べたものである。すなわち第3章では液-液反応系の分散液滴の合一-再分裂によって微視的混合が表わされるとする合一-再分裂モデルを導入し、任意の巨視的混合状態にある装置内での微視的混合を考慮した反応器設計の基礎式を導き、微視的完全混合槽ならびに槽列反応器に適用して微視的混合の反応率におよぼす影響を論じている。この解析の結果、一次速度過程が進行する場合には微視的混合は反応率に対して影響を及ぼさないが、一次以外の速度過程に対しては微視的混合が大きく影響することを証明し、また微視的混合の強度は合一-再分裂の平均頻度によってほぼ一義的に規定されることを明らかにしている。このモデルによれば微視的混合の影響は容易に推算することができる。

第4章は攪拌型反応装置内における液-液異相系反応の分散液滴の合一-再分裂現象を実験的に検討し、合一-再分裂による微視的混合は反応器設計上無視できないことを示している。連続相粘度が大なるほど、また二液相間の界面張力が小さいほど合一-頻度は大きく、液滴の浮游限界に近い攪拌強度では合一-速度は大であるが、攪拌強度の増大とともに合一-は緩慢となり、さらに攪拌強度を大きくすると再び合一-速度は増大することを実験的に示している。

第5章は均一相流体における微視的混合を実験的に取扱ったものである。従来均一相反応では微視的混合はきわめて激しいと考えられてきたが、高粘度液相中での反応に対しては微視的混合が反応装置設計上重要な因子となることをスチレンの重合についてモノマー濃度の異なる条件で実証している。

## 論文審査の結果の要旨

流通系化学装置内の流動は押し流れとして近似することが多いが正確には流体の混合特性を考慮に入れて取扱かわねばならない。本研究は流体の混合特性を巨視的混合と微視的混合とに分けて取扱っているが、装置内で物質移動、熱移動、化学反応などの速度過程が進行する場合に巨視的混合および微視的混合が装置の容積効率、反応率、反応生成物の分布、反応生成物の性状などにどのような影響を与えるかを理論的ならびに実験的に研究したものである。ここで巨視的混合というのは装置内の流体要素の滞留時間分布に基因する混合であり、微視的混合とは流体要素間の物質交換にもとづく混合を意味している。

まず微視的混合が無視できる一次速度過程および微視的混合がきわめて激しい装置内で複雑な反応が進行する系に対して巨視的混合がいかなる機構で装置の容積効率、反応生成物の性状分布に影響するかを論じている。すなわちガス-液系の物質移動の行なわれる吸収塔、蒸留塔の段効率および点効率におよぼす巨視的混合の影響を明らかにし、ついで流通系装置内で溶液重合反応が起る場合について巨視的混合の影

響を理論的に計算している。

連鎖寿命が平均滞留時間に比して十分小さい時は、反応装置の型式は平均重合度に顕著な影響を与える場合があり、重合度分布に対しては完全混合型反応器が分布の幅を最も小さくするが装置型式の影響は一般に小さい。しかし自己促進効果の顕著に現われる反応に対しては装置型式が重合度分布に大きい差を与える場合がある。

一方連鎖寿命が非常に大なる反応系に対しては押し出し流れ反応器が最も均質な製品を与えることを示している。また装置の安定性についても論じている。

ついで任意の巨視的混合状態にある装置内で微視的混合を考慮した反応器の設計法を導びいている。攪拌型反応器内における分散液滴の合一再分裂の程度を滴内で起る二次反応を利用して測定し合一再分裂モデルを提出している。また均一相よりなる溶液重合反応に対しても高粘度範囲では微視的混合が装置設計上重要な因子となることを示している。

これを要約すると本論文は流通系装置内の流体混合が重合反応の反応率、平均重合度および重合度分布にどのような影響を与えるかを理論的に解析し実験結果によって検証したものであって学術上工業上貢献するところがすくなくない。よってこの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。