

氏 名	寺 本 正 明 てら もと まさ あき
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 243 号
学位授与の日付	昭 和 46 年 1 月 23 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	気液系反応に関する化学工学的研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 永 田 進 治 教 授 水 科 篤 郎 教 授 江 口 弥

論 文 内 容 の 要 旨

気液系反応の総括反応速度は気液界面近傍における移動現象の影響を受けるが、本論文は主として液相における物質移動が総括反応速度および反応中間生成物の選択性に与える影響について化学工学的な観点に立って理論的、かつ実験的検討を行なったものである。

まず諸論において従来の気液系反応の化学工学的研究の大部分は比較的簡単な反応機構をもつ単一反応を取扱ったものであったが、工業的に重要な気液系反応は気液の接触形態が多様でありまた反応機構の複雑なものが多いことに着目し著者は従来の反応吸収理論をさらに複雑な反応系に適用することおよび反応の1期間のみならず広い反応経過を説明しうる工業反応速度式を解析することの必要性を指摘し、本研究の意義ならびにその成果について記述している。

第1編は2章より成り、2種のガスが液相に溶解し、液相でガス同士が反応する気液接触形態をとる場合について、各ガスの吸収速度の理論解析およびその実験的検討について述べている。第1章では非定常理論（浸透説）に基づいて2種のガスの反応吸収速度を数値計算により解析し、両ガスの吸収速度と反応操作条件の関係を明らかにしている。さらに液柱塔および濡壁塔を用いて CO_2 と NH_3 の水中への同時吸収実験を行ない、その結果が上述の理論とかなり良く一致することを示している。第2章では定常境膜説に基づいて同時吸収速度を解析し、液相における各ガスの界面濃度が反応吸収速度に大きな影響を及ぼすことを明らかにしている。また気液接触面積および液境膜物質移動係数の既知な連続式攪拌槽の自由液面への CO_2 と NH_3 の吸収実験結果を境膜説に基づく理論と対比して、著者の理論により両ガスの反応吸収速度が精度よく算出できることを示している。

第2編は気液逐次併発反応系の中間生成物の選択性に対する反応操作条件の影響を理論、実験両面から検討したもので、3章より成っている。第3章では気液系反応の選択性を液境膜内における反応成分の濃度分布を考慮して解析し、拡散律速のときは反応律速のときよりも選択率が低下することを示すとともに反応物質の移動現象や気液反応成分の濃度比などの因子が選択性および所要反応器容積に及ぼす影響を定

量化し、反応装置設計の指針を提出している。また気固系接触反応におけるシーレ数に相当するパラメータを導入して、これを気液系反応に対して一般的に定義すれば、ガス成分に関する反応次数によらず解析結果を統一的に整理できることを示した。第4章では上述の理論の実験的裏付けを行なっている。すなわち自由表面攪拌槽を用いて四塩化炭素溶媒中でP-クレゾールの逐次塩素化実験を行ない、攪拌強度、P-クレゾールの初濃度、塩素分圧が選択性に与える影響を調べ、その結果が著者の理論に基づく計算値とかなり良く一致することを示している。さらに通常の気液反応装置において液境膜物質移動係数を支配する重要な因子である気泡径が選択性に及ぼす影響を気泡塔および通気攪拌槽を用いて検討し、塩素の気泡径を2.5mm以上にすれば選択性が向上すること、および気泡径が等しい場合攪拌強度は選択性に影響を与えないことを見出し、これらの実験結果は既往の液境膜物質移動係数と気泡径の関係を論じた。

Calderbankらの研究結果を著者の理論に適用すれば説明できることを示している。以上の実験的検証により第3章で述べた理論は気液逐次反応の装置設計に対して有用であることを明らかにしている。第5章では、第3章で述べた理論解析をさらに発展させ、気液両相の流れが理想化された5つの型の2相流反応装置内で気液逐次反応が進行する場合について両相の混合状態や気液原料物質の供給速度比が選択性および所要反応器容積に与える影響を解析している。選択性を向上させるには、液相が押出し流、気相が完全混合流であることが望ましいこと、またガス吸収装置としては気液両相とも押出し流が望ましいことを示している。

第3編では工業的に最も重要な気液系反応の1つである炭化水素の液相酸化反応の速度解析をクメンの液相酸化反応を例にとり行ない、反応の広い範囲にわたって反応経過を説明しうる速度式を得ている。第6章ではクメンの酸化反応の中間生成物であるクメンヒドロペルオキシドの熱分解反応をクメン溶媒中で反応温度110°~130°Cの範囲で行ない、反応物、生成物の物質収支より反応機構を検討している。さらにクメンの液相酸化反応を同じ温度範囲で行ない、クメンヒドロペルオキシドの分解反応実験で得られた知見に基づいて反応機構を提出し、工業装置の反応条件であるクメンヒドロペルオキシドの高濃度域での酸化反応速度式を提出し、非線形最小二乗法を用いて反応機構に含まれる各素反応の速度定数またはその相対比を決定し、クメンヒドロペルオキシド以外の副生成物の濃度の経時変化をも表現する工業反応速度式を得ている。

論文審査の結果の要旨

本論文は主に気液系反応の総括反応速度、選択性に対する物質移動の影響に関する基礎的研究を記述したもので、その成果は次の通りである。

1. 2種のガスが同時に液相に溶解し、ガス成分同士が反応する場合について総括反応速度の理論解析ならびにその実験的検証を行なった。すなわち2種のガスの同時吸収速度を浸透説および境膜説に基づいて解析し、反応操作条件が総括反応速度に与える影響を明らかにした。両モデルは全く異なる物質移動機構に準拠しているが、反応吸収速度と物理吸収速度の比を表わす反応係数の形でそれぞれのモデルに基づく解析結果を整理すれば、両者は互によく一致することを示した。また一方のガスの反応係数は液相における他方のガスの界面濃度に依存し、液本体での濃度の影響を殆んど受けないので反応係数は擬一次反応を

伴うガス吸収に対する反応係数で近似され、総括反応速度が溶易に計算できること、両ガスの界面濃度の比や拡散係数の比は反応係数にあまり影響を与えないことなど、この種の反応吸収に特徴的に見られる現象を明らかにした。さらに液柱塔、濡壁塔および自由表面より吸収の行なわれる攪拌槽を用いて CO_2 と NH_3 の水中への同時吸収実験を行なって、先の理論の実験的検証を行なった。2種のガスの同時吸収では両ガスに対して反応係数が定義できて、その吸収機構を解明することは興味深いが、以上の研究により反応操作条件の広い範囲にわたって実験結果が理論値とよく一致することが示され、吸収機構を明らかにすることができた。

2. 気液逐次併発反応系の選択性に対する物質移動の影響を解析した。すなわち定常境界膜説に基づき、液境界膜における反応物質の濃度分布を考慮して気液系反応の中間生成物の選択性を解析し、連続式反応器および半回分式反応器に対して液原料成分の反応率と中間生成物の収率および所要反応器容積の関係を与える理論式ならびに近似解を提出した。この解析に基づき、選択性を支配する因子として逐次反応の速度定数の比の他に反応速度と拡散速度の比、液成分の濃度とガス成分の界面濃度の比などの物理的な因子が重要であることを指摘し、これらの因子が選択性および反応器容積に及ぼす影響を実際の反応操作と関連させて詳細に論じた。また自由表面攪拌槽を用いて P-クレゾールの逐次塩素化反応実験を行ない、実験結果が理論値とかなりよく一致することを明らかにした。さらに種々のガス分散器を備えた気泡塔および通気攪拌槽を用いて塩素化実験を行ない、塩素の気泡径が選択性に重要な影響を与えることを明らかにした。気泡径が大きい場合は小気泡の場合よりも選択性が向上すること、攪拌強度は選択性に影響を与えないことなど非常に興味ある結果が得られ、これらは気泡径と液境界膜物質移動係数の関係を論じた Calderbank らの結果を著者の選択性に関する理論に適用すれば説明できることを示している。さらに気液逐次反応の選択性に対する流体混合の影響を液境界膜内での反応を考慮して解析した。すなわち気液両相の流れの状態が理想化された5つの型の反応器内で気液逐次反応が進行する場合の選択性を解析し、反応器の形式選定に関する有用な指針を与えた。

以上の選択性に関する研究は理論、実験両面において従来の単一反応を伴うガス吸収理論を大きく発展させた意義深い研究であり、またこれらの成果は単に気液系反応のみならず他の異相系反応に対しても適用できる応用範囲の広いものと思われる。

3. 複雑な反応機構をもつ気液系複合反応の速度解析をクメンの液相酸化反応を例にとって行なった。まずクメンの液相酸化反応の中間生成物であるクメンヒドロペルオキシドの熱分解実験をクメン溶媒中で行ない、反応物質の物質収支よりクメンヒドロペルオキシドの自己分解反応機構を考察した。さらに熱分解実験で得られた知見に基づいてクメンの酸化反応の速度解析を行ない、目的物質のクメンヒドロペルオキシドのみならずアルコール、ケトンなどの副生成物の生成速度をも説明し、かつクメンの高反応率域まで適用可能な速度式を提出した。従来液相酸化反応の速度解析は、反応の初期あるいはある限られた期間について行なわれているが、反応器の設計や制御に対しては広い反応経過を説明する工業反応速度式が必要である。本研究はこの意味において十分評価すべき研究であるといえる。

以上本論文で示された知見は気液系反応に関する化学工学ならびに反応工学の分野に貴重な貢献をもたらしたものであり、反応装置設計への基礎的指針を与え、学術上、工業上寄与するところが少なくない。

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認める。