

| | |
|---------|----------------------------------|
| 氏名(本籍) | 菅原拓男(秋田県) |
| 学位の種類 | 工学博士 |
| 学位記番号 | 工博第240号 |
| 学位授与年月日 | 昭和45年3月25日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第5条第1項該当 |
| 研究科専門課程 | 東北大学大学院工学研究科 (博士課程)化学工学専攻 |
| 学位論文題目 | 層流速度分布を有する均相流系反応器に 関する化学工学的研究 |

(主査)

論文審査委員 教授 前田 四郎 教授 大谷 茂盛
教授 荻野 義定

論文内容要旨

第1章 緒 論

反応器の設計においては、純化学的な反応速度に関する情報と、流動・伝熱・拡散の如き、いわゆる輸送現象に関する情報を如何に合理的に結びつけるかが主題である。

たとえば、円管内を層流状に流れる流体は放物線状の速度分布をとるように、反応器内を流れる流体もそれぞれの流れの機構に応じた速度分布を形成している。いま、この流体が等温反応を伴うとすれば、反応器の設計には運動量収支と物質収支が主要な役割を果すと考えられる。また、この流体が光化学反応を伴うとすれば、上述の2つの収支式に加えて、光エネルギー収支をも考慮しなければならず、さらに、光有機反応のように連鎖機構など複雑な反応機構を有する場合には、物質収支式は多元になるであろう。

しかし、輸送現象と反応速度とを結びつけるこの種の問題は数学的取扱いが困難であるため、従来、たとえば速度分布の反応収率に及ぼす影響、あるいは、光化学反応を伴う場合における速度分布ならびに光強度分布の影響などを調べた研究は少く、特に、理論的研究に比して実験的検討はほとんどなされていなかった。

一方、反応器の動特性を知ることは、適切な操作および制御をおこなう上で必要欠くべからざることであるが、速度分布を有する反応器の動特性など、いわゆる分布定数系の動特性に関する理論的研究はきわめて少く、また、実験的に動特性を検討する場合、装置内の流れを乱さずにトレーサを導入する手法の開発が望まれている。

そこで、本研究においてはまず第1に、層流状に流れる流体の反応特性を理論的および実験的に検討することを目的とし、ついで第2に光化学反応を伴う場合の反応特性を理論的ならびに実験的に明らかにせんとした。さらに第3に、線型分布定数系の動特性に関する理論的取扱い方法を考察し、あわせて、動特性の実験的検討法として光化学反応を利用したトレーサ導入法を開発することを目的とした。

第2章 層流速度分布を有する流体の反応特性

この章では層流速度分布の反応収率に及ぼす影響を理論的および実験的に検討した。

すなわち、第2節においてまず平行平板間を均相1次不可逆反応を伴う流体が層流状に流れる場合の反応特性に関し、物質収支より得られる基礎式

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial Y^2} - (1 - Y^2) \frac{\partial Z}{\partial X} - \beta_1 Z = 0$$

を境界条件

$$\begin{aligned} X = 0 \quad \text{で} \quad Z = 1 \\ Y = 0 \quad \text{および} \quad Y = 1 \quad \text{で} \quad \partial Z / \partial Y = 0 \end{aligned}$$

ここに $Z = c / c_0$, $Y = y / h$, $X = Dx / u_0 h^2$, $\beta_1 = k_1 h^2 / D$
 また c, c_0 はそれぞれ反応物の任意の位置における濃度ならびに初濃度。
 h は平板間距離の $1/2$ 。 x, y はそれぞれ流れ方向および厚み方向の距離。 D, k_1 はそれぞれ反応物の拡散係数ならびに1次反応速度定数。

のもとで、ラプラス変換法を用いて解析的に解き、トリオギザレート鉄カリウムの液相光還元反応を利用しておこなった実験結果と比較し、ほぼ良い一致をみた。

一般に、 $\beta_1 (=k_1 h^2/D)$ が大きいほど、すなわち、反応速度に比して拡散速度の遅いほど、ピストン流れとみなした場合より大きく反応率が低下する。また本実験結果から、光化学反応を利用するとテスト区間を任意に設定し得るから、今後反応器の静特性を解析する際、光化学反応はその有効な手段となり得ると結論した。

ついでこの節では、平行平板間を逐次反応、あるいは可逆反応を伴う流体が層流状に流れる場合の反応特性に関する理論的考察をおこない、それぞれ速度分布の影響を受けてたとえば逐次反応の場合は中間生成物の最高濃度がピストン流れの場合より低下すること、また、可逆反応の場合は、平衡転化率に到達するまでの時間がピストン流れの場合より長くなることを明らかにした。

第3節においては、円管内を逐次反応、あるいは可逆反応を伴う流体が層流状に流れる場合の反応特性に関する理論的考察をおこない、平行平板の場合に比して、円管内での反応特性が速度分布の影響をより大きく受けることを明らかにした。

さらに、第4節では光化学反応器などに利用される二重管の環状部を1次不可逆反応を伴う流体が層流状に流れる場合の反応特性に関し、差分法を用いて理論的考察をおこなった。その結果、反応特性は内径が外径に近づくにつれて円管における挙動から平行平板間での挙動へと急激に接近し、内径と外径の比が0.5程度では平行平板の扱いができることがわかった。

第3章 光化学反応器の解析

第2章第2節の反応実験に用いた光化学反応系においては、液の初濃度がきわめて低い場合、みかけ上1次反応とみなし得た。しかし、一般に光化学反応を扱う場合は緒論にも述べたように、光エネルギー収支を基礎収支式に加える必要があり、かつ、光有機反応のように連鎖機構など複雑な反応機構を有する場合は多元の物質収支式を取り扱う必要がある。この章では、均相反応器の一特例として、反応工学的検討が未だ不十分と考えられる光化学反応器をとりあげ、その反応特性に関する理論的および実験的検討をおこなった。

まず第2節において、反応速度が吸収光量に比例するという単純な反応機構を有する系が平行平板間を層流状に流れる場合の反応特性に関し、基礎式

$$\frac{\partial^2 Z_A}{\partial Y^2} - (1 - Y^2) \frac{\partial Z_A}{\partial X} - \beta_1 \cdot Z_A Z_I = 0$$

$$\frac{\partial Z_I}{\partial Y} + r \cdot Z_A Z_I = 0$$

および境界条件

$$X = 0 \quad \text{で} \quad Z_A = 1$$

$$Y = -1 \quad \text{および} \quad Y = 1 \quad \text{で} \quad \partial Z_A / \partial Y = 0$$

$$Y = -1 \quad \text{で} \quad Z_I = 1 \quad (\text{片面から光照射})$$

$$Y = -1 \quad \text{および} \quad Y = 1 \quad \text{で} \quad Z_I = 1/2 \quad (\text{両面から光照射})$$

$$\left[\begin{array}{l} \text{ここに} \quad Z_A = c / c_0, \quad Z_I = I / I_0, \quad Y = y / h, \quad X = D x / u_0 h^2, \\ \beta_1 = k_1 h^2 / D, \quad k_1 = \phi I_0 \tilde{\alpha}, \quad r = h \tilde{\alpha} c_0, \\ \text{また} \quad I, \quad I_0 \text{ はそれぞれ任意の位置および壁面における光強度, } \phi \text{ は量子収率,} \\ \tilde{\alpha} \text{ は波長平均分子吸収係数} \end{array} \right.$$

を差分法を用いて解き、第2章で用いた反応系の初濃度を高めておこなった実験結果と比較し、ほぼ良い一致をみた。一般に k_1 が一定、すなわち一定の入射光強度のもとでは、反応物の初濃度を高め、また光路長を長くして光吸収の度合 $r (= h \tilde{\alpha} c_0)$ を大きくするにつれて反応率は低下し、かつ速度分布の影響が顕著でなくなる。

第3節においては、連鎖機構で反応が進行するクロロホルムの気相光塩素化反応を管型反応器を用いておこなわせ、管内光強度分布、速度分布を考慮しながら反応機構を論じた。

まず、光源と反応器の相対的位置によっては、従来一般に採用されてきた平行光線の扱い、あるいは放射状光線の扱いがとり得なくなる場合があり、ここでは幾何学的配置を考慮して光強度分布を決定する方法を提出した。

また、アナログ電子計算機によるシミュレーションの結果、トリクロロメチルラジカルの再結合反応を反応機構に加えるべきであること、その場合、再結合速度定数は 1.0×10^{10} [$1/\text{mol} \cdot \text{sec}$] であること、かつ本実験条件下ではラジカル濃度に関する定常状態法はほぼ使用できるが、long-chain の仮定をおくことはできないことを結論した。

さらに、デジタル電子計算機を用いて速度分布の影響を調べたところ、本実験条件下ではその影響はほぼ無視できることがわかった。

第4章 層流速度分布を有する流体の動特性

分布定数系の動特性に関しては、従来、集中定数系の伝達関係にむだ時間要素を導入することにより近似的に扱うという方法が多くとられ、厳密な取扱いをおこなった研究はきわめて少い。そこで第2節で、まず平行平板間を層流状に流れる流体中に外乱溶質が断面均一に、あるいは濃度分布をもって導入される場合、基礎式

$$\frac{\partial Z}{\partial \theta} = \frac{\partial^2 Z}{\partial Y^2} - (1 - Y^2) \frac{\partial Z}{\partial X}$$

を境界条件

$$X = 0 \quad \text{で} \quad Z = Z_0 (= c_0 / c_1)$$

$$Y = 0 \quad \text{および} \quad Y = 1$$

あるいは

$$Y = -1 \quad \text{および} \quad Y = 1 \quad \text{で} \quad \partial Z / \partial Y = 0$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{ここに } \theta = D_0 t / h^2, \quad Z = c / c_1, \quad Y = y / h, \quad X = D_0 x / u_0 h^2 \\ \text{また } \theta \text{ は時間, } c_0 \text{ は入口濃度, } c_1 \text{ は任意の一定濃度} \end{array} \right\}$$

のもとでラプラス変換法を用いて解くことを一例として、線型分布定数系の伝達関数を解析的に求める方法を示した。

ところで、反応器の動特性を実験的に検討する場合、従来はトレーサ導入の際に装置内の流れを乱してしまいがちであった。そこでこの節では装置内の流れを乱さずに動特性を検討する手法として新しく開発した光化学反応を利用したトレーサ導入法についても述べた。

すなわち、平行平板間にトリオギザレート鉄カリウムとオルソフェナンスロリンの混合水溶液を流して、これにスリットより光照射せしめ、生成した赤色の錯塩溶液をトレーサに選んだ。このトレーサ導入法を用いておこなった周波数応答の実験結果は、先に求めた理論値とほぼ良く一致し、このことより本トレーサ導入法が装置内の流れを乱さず、かつ任意にテスト区間を選んで動特性を検討する手段として有効であることを確認した。

第5章 総 括

この章では、以上の研究結果を総括的に論じた。

審査結果の要旨

管型反応器を設計したり、あるいはその操作条件を確立しようとする場合、従来、反応器内を流れる流体は、すべて同じ時間だけ滞在すると仮定するのが普通であった。しかしながら実際には流れ機構に応じた速度分布を形成しており、必ずしも上述の仮定が満足されるとは限らず、とくに流速が小さく、反応速度が大きい場合には、その影響は極めて著しいことが定性的に知られているにすぎない。

本論文は光化学反応をたくみに利用し、流れの特性を変えることなく、反応器特性を解析したもので、5章よりなる。

第1章は緒論である。

第2章は層流速度分布を有する流体の熱化学反応特性に関するものであり、平板型、円管型、および環状型など各種反応器内で、均相一次不可逆、均相一次可逆および一次逐次など各種反応が起る場合について、流速分布、拡散現象および反応速度を考慮して、その反応器特性に対する流速分布の影響を理論的に求めた。

ついで、稀薄なトリオキザレート鉄カリウム水溶液の光還元反応を利用して、平板型反応器内で不可逆一次反応が起る場合の実験を行ない、前に求めた理論解が十分正しいことを検証している。

第3章は層流速度分布を形成して流れる流体内で光化学反応が起る場合に関する、理論的および実験的研究結果に関するものである。まずはじめに平板型反応器内で、トリオキザレート鉄カリウム水溶液の光還元反応の実験を行ない、流速分布、拡散現象および反応速度のほかさらに光強度分布をも考慮した理論的考察を行ない、その機構を明らかにした。

ついで、円管型の反応器内でクロロホルムの光塩素化反応の実験を行ない、速度分布、光強度分布などを考慮しながらその反応機構を論じている。その結果本実験条件下では通常のラジカル反応で仮定される“long chain”の仮定が満足されないことを見出し、トリクロロメチルラジカルの再結合反応速度定数が $1.0 \times 10^{10} [1/\text{mol sec}]$ であることを明らかにした。

第4章は速度分布を有する流体の動特性に関する研究でトリオキザレート鉄カリウム水溶液の光還元反応を利用して、周波数応答の実験を行なった。その結果は、流速分布、拡散現象、光強度分布を考慮した理論と極めて良く一致することを明らかにした。

第5章は総括である。

以上、要するに本論文は流体が層流速度分布を形成しながら流れる、反応器の特性を、理論的かつ実験的に詳細に検討したもので反応工学に新たな知見を加え、化学工業に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。