

# 気液反応装置の設計

中 尾 勝 実\*

大阪大学基礎工学部

大 竹 伝 雄\*\*

## はじめに

気体—液体間で反応を行わせ、所望の物質を得る気液系反応操作は、液相空気酸化、液相水素化、塩素化など工業的に数多く実施されている。また、このような気液反応を行わせるために用いられる気液接触装置の形式も多岐にわたっており、その代表例は図1に示すようなものである。したがって気液反応装置の設計にあたっては、当然反応の種類と特性に適合した装置形式が選択されなければならない。

置諸特性に基づく装置内の気液の流れの状態をも考慮する必要があり、その扱いは非常に複雑化される。ここでは気液反応装置の設計に関する研究の現状を紹介しつつ、一般的な設計の方法論を提出し、この線に沿って筆者らが、実際的な見地から、できる限り簡略化することを目的として開発した設計法を例示することにした。

## 1. 気液反応装置の設計に関する研究の現状

従来、気液間物質移動速度と反応速度の相対的關係によってきまる反応吸収速度あるいは総括反応速度が、反応吸収理論<sup>1,4,6,7,18,24</sup>に基づいて詳細に解明されているにも拘らず、これらの知見に立脚した一般的な設計法は、いまだ確立されていない。すなわち、これまでの気液反応装置の設計においては、

- (1) 簡単化のために、物理吸収とみなして吸収塔設計の手法に従うか、あるいは反応律速とみなして均相反応装置の設計に従う。<sup>10)</sup>
- (2) 総括反応速度を実験的に気液の流量、濃度などの操作変数の関数として求め、これを積分する方法<sup>2,23)</sup>が多い。

前者の方法では、物理拡散律速あるいは反応律速とみなせることを確認した上で適用されるべきであり、後者についても総括反応速度式の外挿の点から律速段階が正しく把握される必要がある。

このような律速段階の判定の基礎は、反応吸収理論によって導かれるが<sup>2,16)</sup>、従来の反応吸収理論では、多くの場合、図2に示すように結

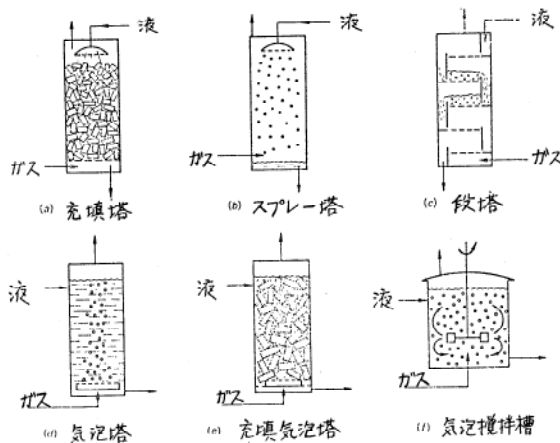


図1 代表的な気液接触装置

一般に気液反応装置を設計するためには、流動、伝熱、物質移動、混合など装置の物理的諸特性と、化学反応の特性とを体系的に把握する必要がある。また気液界面近傍の物質移動過程が総括的な反応過程に与える影響と同時に、装

\*基礎工学部化学工学科助手

\*\*基礎工学部化学工学科教授

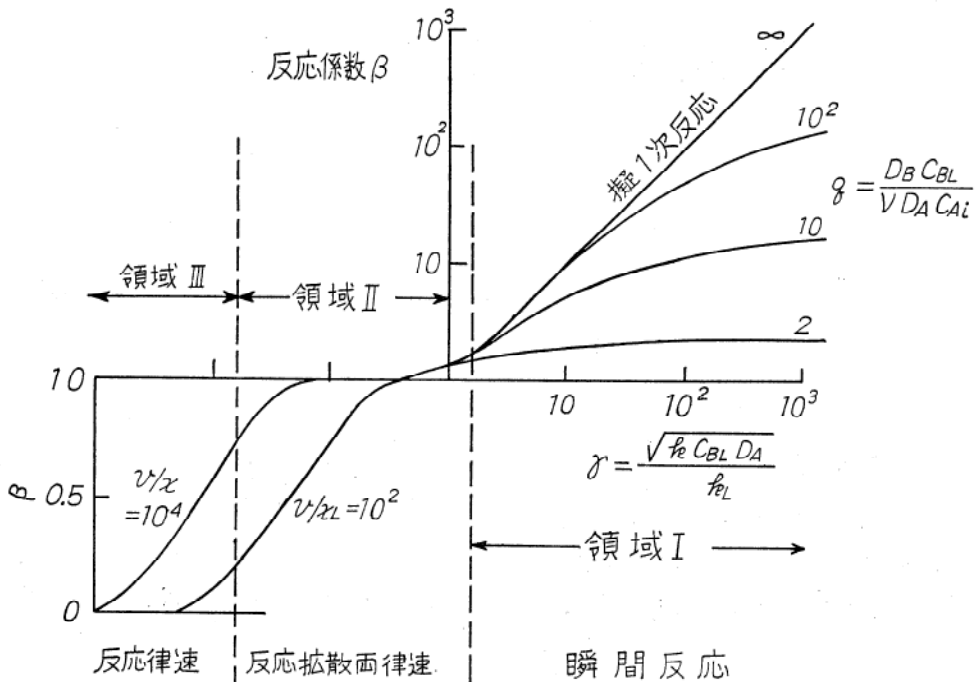


図2 反応係数

果が化学反応による吸収速度の増大効果を表わす、いわゆる反応係数 $\beta$ の値で示されており、しかも $\beta$ は一般に気液の濃度、反応速度定数、拡散係数などの複雑な関数であるため、直接気液反応装置の設計に適用することは困難である。したがって反応吸収理論に基づいた既往の設計法としては、設計基礎式が解析的に容易に解ける単純な反応系で、かつ特定の律速段階の場合が殆んどである。さらに、これらの大部分は理論的な扱いにとどまっておき、実験的検討はあまりなされていない。

一方、従来、吸収装置としての気液接触装置について、装置スケールの観点からの流動、伝熱、物質移動、混合などの各種装置特性、さらには気泡の運動特性、液の乱れなどの基礎的な流動状態が、それぞれ個別的に詳細に研究されてきている<sup>3,4,5,8,9,12,17,19~22</sup>。しかし各個装置特性間の相互関係、装置特性と基礎的特性との関連、さらに反応特性と装置特性との関係が、十分明らかにされていないため、気液反応装置としての設計、操作およびスケールアップの上で大きな困難が生じている。

したがって反応吸収理論に基づき、従来の装置諸特性に関する知見を統合させた気液反応装

置の設計法の確立が望まれている。

## 2. 各種律速段階と総括反応速度式

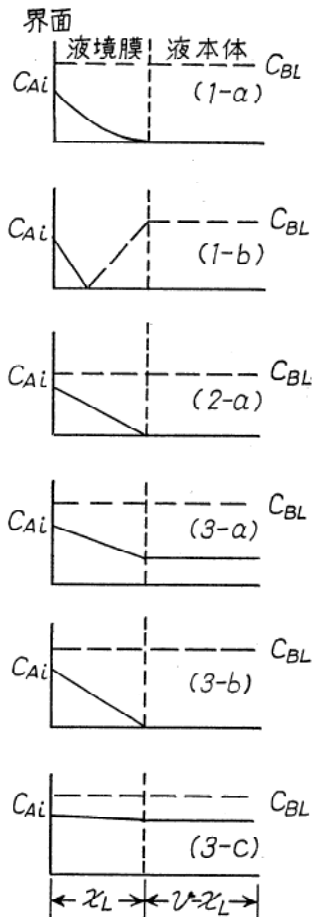
気液系反応操作の設計の基礎として、気液界面を通しての反応ガスの物質移動速度、すなわち総括反応速度に及ぼす化学反応の影響について検討し、総括的な速度過程における物質移動過程と反応過程の支配程度を評価する必要がある。

前述のように、従来反応吸収理論の分野では化学反応による吸収速度の増大効果を表わす因子、反応係数 $\beta$ は図2に示すように、気液の濃度、 $C_A$ 、 $C_B$ 、反応速度定数 $k$ 、拡散係数 $D_A$ 、 $D_B$ などの複雑な関数の形で表わされている。

そのため、このままの形でこれを装置設計に適用するのが困難であることが多い。しかし $\beta$ は第一義的には、反応速度と拡散速度の相対的の大きさを表わす因子 $\gamma$ (2次反応、 $A(g) + \nu B(l) \rightarrow P(l)$ の場合には $\gamma = \sqrt{k D_A C_B} / k_L$ 、 $k_L$ : 液側物質移動係数)によって決定されるから、 $\gamma$ の値によって種々の律速過程に分けて考えることができ、それぞれの場合に対して反応係数 $\beta$ ( $= N_A / k_L C_{Ai}$ 、 $C_{Ai}$ : 溶解ガスAの気液界面濃度)あるいは総括反応速度式(反応吸収速度式)

が簡単化されて、反応吸収理論の気液反応装置設計への適用を容易にすることができる<sup>2,16)</sup>。図2において反応速度が拡散速度に比べて大きい領域Iでは、溶解ガスAは液境膜内ですべて反応消失し、液側反応成分Bの濃度が大きくて  $\gamma = \sqrt{kD_A C_B / k_L} \ll q = D_B C_B / \nu D_A C_{Ai}$  が成り立

表1 各領域における総括反応速度式



1.  $\gamma$  の大きい領域 ( $\gamma > 5$ )
  - (1-a) 擬1次反応領域 ( $\gamma \ll q = \frac{D_B C_B}{\nu D_A C_{Ai}}$ )
 
$$R_A = a \sqrt{k C_{BL} D_A} C_{Ai}$$
  - (1-b) 瞬間反応領域 ( $\gamma \gg q$ )
 
$$R_A = a k_L (1+q) C_{Ai}$$
2.  $\gamma$  の中間領域 ( $0.1 < \gamma < 5$ )
  - (2-a) 液量が多い場合 ( $\nu/x_L \gg 1$ )
 
$$R_A = a k_L \left( \frac{\gamma}{\tanh \gamma} \right) C_{Ai}$$
3.  $\gamma$  の小さい領域 ( $\gamma < 0.1$ )
  - (3-a) 拡散と反応の直列過程 ( $\nu/x_L \gg 1$ )
 
$$R_A = C_{Ai} / (1/k_{La} + 1/k C_{BL})$$
  - (3-b) 物理拡散律速 ( $(\nu/x_L - 1) \gamma^2 \gg 1$ )
 
$$R_A = a k_L C_{Ai}$$
  - (3-c) 反応律速 ( $(\nu/x_L - 1) \gamma^2 \ll 1$ )
 
$$R_A = k C_{Ai}$$

つ場合には、擬1次反応領域となり、気液の流動状態を反映する因子である液側物質移動係数  $k_L$  の影響を受けないことがわかる。逆に  $\gamma \gg q$  の場合には、液境膜内に反応面が形成され、液側反応物質Bの拡散速度によっても総括反応速度が支配される。

反応速度が遅い  $\gamma$  の小さい領域IIIでは、溶解ガスAは液境膜内を物理拡散として液本体内で反応する、拡散と反応の直列過程が成り立つ。ここで、さらに拡散抵抗が無視できる場合には  $C_{Ai} \approx C_{AL}$  となって反応は液相内で一様に進行する反応律速となり、反対に反応抵抗が無視できる場合には物理拡散律速となる。

表1には、代表的な律速過程に対する総括反応速度式とその成立する条件ならびに各場合に対応する界面近傍の濃度分布を示した。

表2 気液反応装置の界面積および液ホールドアップ

装置形式	界面積 $a$ [cm <sup>-1</sup> ]	液ホールドアップ $h_L$ [-]
スプレー塔	0.6	0.05
充填塔	2.2	0.08
段塔	1.5	0.15
気泡塔	0.2	0.98
気泡攪拌槽	2.0	0.90

表2には、代表的な気液接触装置の性能の比較のために、2相間の物質移動速度や反応物質の滞留時間を支配する重要な因子である気液界面積  $a$  および液ホールドアップ  $h_L$  を示した。したがって反応速度の大きい領域Iでは、総括反応速度は界面積に比例し、液ホールドアップに無関係であるから、単位液容積あたりの界面積の大きい充填塔が有利である。反対に反応速度が小さくて液本体内で反応が進行する領域II, IIIでは、液ホールドアップが支配因子となるから、気泡攪拌槽あるいは気泡塔が適していることがわかる。

### 3. 気液反応装置の設計

反応速度定数  $k$ 、拡散係数  $D$ 、物質移動係数  $k_L$  などの基礎的諸定数が得られると、以上の知

見にしたがって律速段階が把握でき、それに適合した反応装置の選定ができる。

つぎに、装置内の気液の流れ状態が既知であれば、上で得られた異相間の物質移動速度（吸収速度）、あるいは液相内反応速度を用いて、反応器単位容積あたりの物質収支を立てると設計基礎式が得られる。気液反応装置の設計に関して、Carberryら<sup>2)</sup> および Russellら<sup>3,20)</sup> によるすぐれた総説があるので、詳細については、それらを参照されたい。

気・液相、それぞれの流れ状態を、押し出し流れあるいは完全混合という理想流れを仮定した設計式は、実際の反応装置の性能の限界を与え、また実際に理想流れで近似できる場合が多いことを考えると実用的には極めて有用である。Russellら<sup>20)</sup>は表3に示したような気、液相を理想流れとした種々の気液反応装置の反応器モデル（設計式）を提出している。

表3 反応器モデル

		気相		回 分	反応器形状
		流 通	回 分		
液相	押し出し流れ	Case-1			管 型
	完全混合	Case 2-A	Case 2-B		
流通	完全混合				槽 型
回分	完全混合	Case 3-A	Case 3-B	Case 4	

一例として気液両相を押し出し流れとした場合の設計式を表4に挙げた。同表には、比較のために、物理吸収塔の設計式をも示した。

両者の顕著な差異は、吸収塔においては気相の組成変化は液相の組成変化に直接対応づけられるため、気液何れの組成変化からでも吸収塔高さが求められるのに対し、気液反応装置では、液相内での反応による液組成の変化を伴うため、気液両相に対する設計式を連立して解かなければならない。すなわち物理吸収操作においては、設計式中で2相間の物質移動速度項に現われる総括物質移動係数  $K_G^0$  は、気相および液相での物質移動抵抗の加成性から次のように表わされ、吸収塔内で一定として扱うことができる。

$$\frac{1}{K_G^0} = \frac{1}{k_G} + \frac{H}{k_L}$$

表4 設計式（気液両相押し出し流れ）

- 気相側収支：  

$$-\frac{v_b}{RT} \left( \frac{dP_A}{dz} \right) = K_G a' (P_A - C_A H)$$
 $v_b$  : 気泡上昇速度,  $z$  : 塔高方向距離  
 $K_G$  : 反応を伴う際の総括物質移動係数  
 $H$  : ヘンリー定数  
 $a'$  : 気相単位容積あたりの界面積
- 液相側収支：  
 (溶解ガスAについて)  

$$u_L \frac{dC_A}{dz} = K_G a (P_A - C_A H) - h_i k C_A C_B$$
 (液側反応物質Bについて)  

$$-u_L \frac{dC_B}{dz} = \nu h_i k C_A C_B$$
 $u_L$  : 液空塔速度,  $h_i$  : 液ホールドアップ  
 $a$  : 混相単位容積あたりの界面積
- 吸収塔設計式  

$$dN_A = G dP_A = K_G^0 a dz (P_A - P_A^*)$$

$$Z = \frac{G}{K_G^0 a} \int_{P_{A2}}^{P_{A1}} \frac{dP_A}{P_A - P_A^*}$$
 $G$  : ガス流量,  $Z$  : 塔高さ  
 $K_G^0$  : 物理吸収時の総括物質移動係数
- 総括物質移動係数  

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{H}{\beta k_L}$$
 (反応吸収)  

$$\frac{1}{K_G^0} = \frac{1}{k_G} + \frac{H}{k_L}$$
 (物理吸収)  
 $k_G$  : 気相側物質移動係数  
 $k_L$  : 液側物質移動係数

ここで  $k_G$  は気相側物質移動係数,  $H$  はヘンリー定数である。

一方、気液反応操作においては、総括物質移動係数は次のように上と同様の形

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{H}{k_L'}$$

で表わされるが、上式中の  $k_L'$  は液相で反応を伴う場合の液側物質移動係数であり、反応を伴わない物理吸収時の物質移動係数  $k_L$  の  $\beta$  倍に等しい。

$$k_L' = \beta k_L$$

既に述べたように、反応係数  $\beta$  は反応速度定数  $k$ , 拡散係数  $D_A, D_B$ , 気液の濃度  $C_A, C_B$  などの関数であるから、気液反応装置の設計式の解法が非常に複雑化される。

表5 設計式中のパラメーター

1. 系に特有なパラメーター (物理化学的定数, 物性値) 反応速度定数 $\leftarrow k$ , 拡散係数 $\leftarrow D$ , ヘンリー定数 $H$ , ……
2. 操作, 設計パラメーター  
圧力 $P$ , 温度 $T$ , 液流量 $F_L$ , ガス流量 $G$ , 液濃度 $C_{B0}$ , ガス分圧 $P_{A0}$ , 塔高 $z$ , 段数 $N$ , …
3. 2相流動パラメーター
  - ホールドアップ $h$  (Hughmark<sup>①</sup>, Towellら<sup>①</sup>, 小出ら<sup>①</sup>, Calderbank<sup>②</sup>, Buchanan<sup>③</sup>)
  - 気液界面積 $a$  (Calderbank<sup>②</sup>, 恩田ら<sup>③</sup>)
  - 物質移動係数 $k_G, k_L$  (Hughmark<sup>①</sup>, Calderbank<sup>②</sup>, 恩田ら<sup>③</sup>, Sherwoodら<sup>③</sup>)
  - 混合拡散係数 $E_z$  (Reith<sup>①</sup>, Inoveら<sup>①</sup>)
 ただし, ①: 気泡塔, ②: 気泡攪拌槽, ③: 充填塔

以上の例からも明らかのように, 設計式は種々のパラメーターの関数で表わされるが, 式の中に現われるパラメーターは一般に表5に示すように, 3つのグループに分類することができる。したがって, 反応装置の設計はグループ1および3の各パラメーターを知って設計式を解くことにより, グループ2のパラメーターを決定することに帰着する。

反応速度定数 $k$ に関しては, 気液反応装置の設計の基礎データとしてばかりでなく, 反応機構解明の観点からも重要な問題であり, 物質移動の影響を分離した形で正確に反応速度を決定する必要がある。そのためには, 液相内の反応経過を直接的に追跡し, 反応速度式を決定する方法 (均相法), 溶解ガスの液境膜内物理拡散と液体内化学反応の直列過程が成り立つ条件下の総括反応速度から化学反応速度を分離決定する方法 (不均一相法) あるいは化学反応律速条件下で速度解析する方法 (反応律速法) などが採用される<sup>13,14)</sup>。

2相流動パラメーターについては, 充填塔, 段塔, 気泡塔など各種の装置に対して, これまでに多くの研究者によって実測されており, 操作条件, 物性, 装置形状と相関させた実験式が種々報告されており, これらに関するすぐれた成書, 総説<sup>3~5,9,20~22)</sup>もあり, 詳細は省略する。

以下では気液反応操作の設計法の一例とし

て, 実際的な見地から, できる限り簡略化した設計法を確立することを目的として, 筆者らが開発した, 多段気液反応操作および気液系複合反応操作に対する設計法を紹介する。

#### 4. 多段気液反応操作の設計

ここでは図3のように段塔を用いた気液向流反応操作の設計を考える。

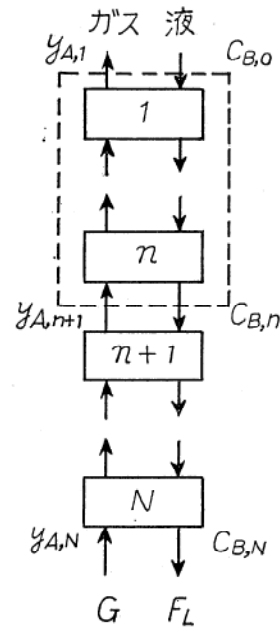


図3 多段気液向流反応操作

##### 4.1 設計式

簡単化のために  $1/k_G \ll H/k_L'$  で気相側物質移動抵抗が無視でき, かつ反応速度が拡散速度に比べて大きくて液本体での溶解ガス濃度は無視できるとする。また気相を押し出し流れ, 液相を完全混合とする。このような場合, 任意の $n$ 段について物質収支をとれば次のように設計式が得られる。

まず気相における反応ガス $A$ の物質収支を考えると $A$ の減少量は気液界面を通しての移動量に等しいから次式が成り立つ。

$$G(y_{A,n+1} - y_{A,n}) = \beta_n k_{LA} V_L C_{A,n}^* \quad (1)$$

ここで $G$ : ガスモル流量,  $y_A$ : 気相中の $A$ 成分のモル分率,  $a$ : 単位液容積あたりの界面積,  $V_L$ : 液滞留量,  $C_{A,n}^*$ : 平均ガス分圧  $\bar{y}_{A,n} = (y_{A,n} + y_{A,n+1})/2$  に対応する溶解ガス $A$ の気液

界面における濃度である。

一方液相については、液側反応成分Bの減少量は溶解ガスAとの反応による消失量に等しいから次式が得られる。

$$F_L(C_{B,n-1} - C_{B,n}) = \nu \beta_n k_{LA} V_L C_{A,n}^* \quad (2)$$

ここで  $F_L$  : 液流量,  $C_B$  : 液側反応成分濃度,  $\nu$  : 化学量論数 ( $A + \nu B \rightarrow P$ ) である。

#### 4.2 Danckwerts による逐次計算法<sup>4)</sup>

いま気液の塔入口濃度  $y_{A,N+1}$ ,  $C_{B,0}$  およびその他の定数が既知である場合に、所定の出口濃度を得るのに必要な段数  $N$  を求めることを考える。

この場合、塔底における気液濃度  $y_{A,N+1}$ ,  $C_{B,N}$  は既知であるから、(1), (2) を満たすように  $y_{A,N}$ ,  $C_{B,N-1}$  が定められる。しかしその際、 $\beta_n$ ,  $C_{A,n}^*$  はそれぞれ気液の濃度  $C_{B,n}$ ,  $y_{A,n}$ ,  $y_{A,n+1}$  の複雑な関数になっているから試算は避けられない。このようにして得た  $y_{A,N}$ ,  $C_{B,N-1}$  を用いて前と全く同様にして  $y_{A,N-1}$ ,  $C_{B,N-2}$  を求める。この計算を各段毎に逐次行い、塔頂段(1段)における気液の濃度  $y_{A,1}$ ,  $C_{B,0}$  に一致するまで繰り返せば段数  $N$  が決定される。Danckwerts はこのような逐次計算法を提出しており、試算法としては次のような方法を採用している。

まず  $y_{A,N}$  を仮定し、これに対応する平均ガス組成  $\bar{y}_{A,N} = (y_{A,N} + y_{A,N+1})/2$  を求める。す

ると  $\bar{y}_{A,N}$  に対応する  $C_{A,N}^*$  がわかり、一方  $C_{B,N}$  が既知であるから  $\gamma_N = \sqrt{k D_A C_{B,N} / k_L}$ ,  $q_N = D_H C_{B,N} / \nu D_A C_{A,N}^*$  がわかり、 $\beta_{vs.} \gamma$  線図から  $\beta_N$  が求まる。これらの値  $\beta_N$ ,  $C_{A,N}^*$  を (1), (2) 式に代入すれば、それぞれ  $y_{A,N}$  および  $C_{B,N-1}$  が求まる。ここで得られる  $y_{A,N}$  が最初の仮定値に一致するまで試算を繰り返す。

#### 4.3 筆者らによる階段作図による解法<sup>11)</sup>

(1), (2) 式だけを用いる限り、任意の  $C_{B,n}$  に対応する  $C_{B,n-1}$ ,  $y_{A,n}$  は、 $y_{A,n+1}$  を与えなければ定まらない。したがって、それらが既知な塔底段から逐次計算しなければならない。

しかし図3に点線で示すように塔頂段から  $n$  段までの総括収支をとれば、 $n$  段への流入ガス組成  $y_{A,n+1}$  および  $n$  段からの流出液組成  $C_{B,n}$  の間の関係を表わす次式が操作線として得られる。

$$G(y_{A,n+1} - y_{A,1}) = (F_L/\nu)(C_{B,0} - C_{B,n}) \quad (3)$$

したがって任意の  $C_{B,n}$  に対して  $y_{A,n+1}$  が定まるので  $(C_{B,n}, y_{A,n+1})$  の値の種々の組み合わせについて、Danckwerts と同様の試算法によって、それぞれに対応する  $C_{B,n-1}$  の値が求まる。すなわち数回の試算によって  $C_{B,n-1}$  対  $C_{B,n}$  の関数関係が定まるので、これを用いると次のように階段作図によって段数計算を容易に行うことができる。

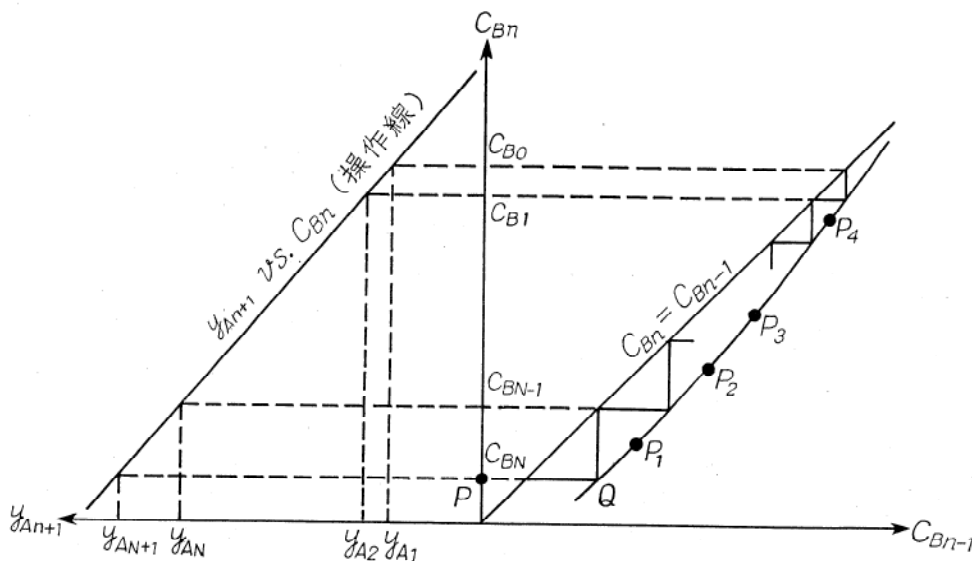


図4 階段作図による解法

図4に示すように流出液濃度  $C_{B,n}$  対流入液濃度  $C_{B,n-1}$  の関係および流入ガス組成  $y_{A,n+1}$  対  $C_{B,n}$  すなわち操作線を描く。さらに任意の段への流入液組成  $C_{B,n-1}$  は前段における流出液組成  $C_{B,n}$  となることを表わす対角線  $C_{B,n} = C_{B,n-1}$  を引く。

塔底出口液濃度  $C_{B,N}$  に対応する縦軸上の点  $P$  において垂線を引き、 $C_{B,n-1}$  vs.  $C_{B,n}$  曲線との交点  $Q$  の横軸の値が塔底段への流入液濃度  $C_{B,N-1}$  を与える。点  $Q$  を通り縦軸に平行な直線と対角線との交点  $R$  の縦軸の値は  $(N-1)$  段からの出口液濃度  $C_{B,N-1}$  になるから上と同様にして  $(N-1)$  段への流入液濃度  $C_{B,N-2}$  が求まる。したがって塔頂入口液濃度  $C_{B,0}$  に到るまで階段作図を行えば、段数  $N$  および各段からの流出液濃度  $C_{B,n}$  が求まる。同時に操作線を用いると各段への流入ガス組成  $y_{A,n+1}$  が得られる。

以上のように本作図解法の方が逐次計算法に比べて試算の労力が省け、手近に設計計算ができる点で簡便である。

### 5. 気液系複合反応操作の設計<sup>15)</sup>

気液界面近傍の物質移動の影響を評価するために、単一反応の場合のように拡散方程式を解くという手法を、そのまま複合反応に拡張することは、扱いを徒らに複雑化させるだけである。そこで拡散抵抗と反応抵抗の支配程度によって律速段階を明らかにして、界面近傍の濃度分布に基づき、総括反応速度を簡単な形で表現した。この結果を用いて反応装置の特性に適合した簡単な反応器モデルを設定し、装置単位容積あたりについて、各反応成分の物質収支を立てることによって単純化した設計式を導いた。こうして得られた設計式を解き、反応率、収率および生成物分布に及ぼす、気液の流量、濃度など各種操作条件の影響を明らかにした。ついで本設計法の妥当性を気泡塔を用いたフェノールの塩素化反応実験によって確めた。

#### 5.1 反応速度解析

液相中でのフェノールあるいはクロルフェノール類と溶解塩素との反応速度を解析した結

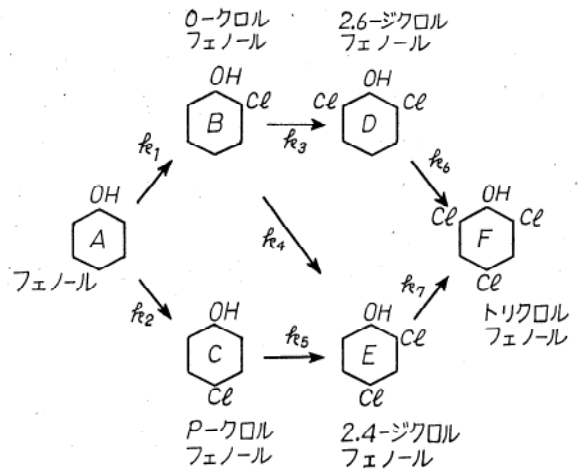
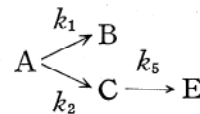


図5 フェノールの塩素化反応経路

果、本反応系の反応経路は図5のように表わされ、各段の反応速度はすべて塩素およびフェノール類に関して、それぞれ1次の2次反応であることがわかった。さらに速度定数  $k_1 \sim k_7$  の大小関係から、出発物質のフェノールが消失するまでは、反応経路は次のように簡単化されることがわかった。



したがって各反応成分濃度の変化速度は次のように表わされる。

$$\begin{aligned}
 -\frac{dA}{dt} &= (k_1 + k_2)AG, & \frac{dB}{dt} &= k_1AG, \\
 \frac{dC}{dt} &= k_2AG - k_5CG
 \end{aligned}$$

本反応系では反応速度が拡散速度に比べて大きくて、液境膜内の反応面  $x = x_f$  で溶解塩素  $G$  とフェノール  $A$  とが瞬間的に反応消失し、0-ク

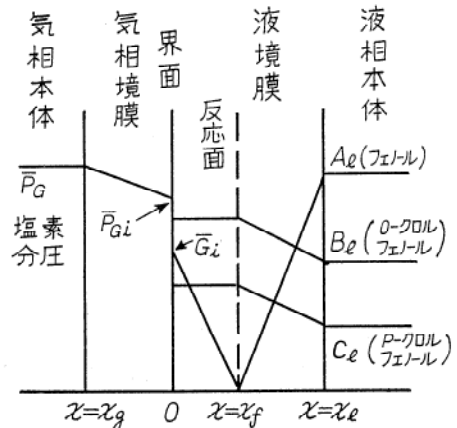


図6 気液界面付近の濃度分布

ロールフェノールB および p-クロルフェノールCが生成する。この場合、Cの塩素化速度すなわち $k_5$ は、液本体への拡散速度すなわち $k_L$ に比べて小さいため、界面と反応面の間で反応消費されることなく生成したCは、すべて液本体へ拡散するものと考えられる。したがって気液界面近傍の各反応物質の濃度分布は図6のようになる。

### 5.2 設計式

上のような反応系の液回分式気泡塔反応操作を考える。ここで気相は押し出し流れ、液相は完全混合とする。

まず気相側反応成分である塩素ガスGの物質収支を考える。任意の時間 $t$ 、塔高さ $z$ における気泡内の塩素ガスの分圧 $P_G$ の減少速度は、気液界面を通しての物質移動速度に等しいから次式が成立する。

$$-\left(\frac{v_b}{RT}\right)\left(\frac{dP_G}{dz}\right) = k_G a' (P_G - H G_i) = N_G a' \quad (4)$$

ここで $v_b$ ：気泡上昇速度、 $k_G$ ：ガス境膜物質移動係数、 $a'$ ：気相単位体積あたりの界面積、 $H$ ：ヘンリー定数、 $G_i$ ：溶解塩素の界面における濃度、 $N_G$ ：塩素ガスの吸収速度。

つぎに液側反応物質の収支を考える。フェノールAおよびp-クロルフェノールCの液本体濃度 $A_i$ 、 $C_i$ の変化速度は擬定常状態下で、液本体内部での反応速度 $(k_1+k_2)A_i G_i (v-x_i)$ 、 $(k_2 A_i G_i - k_5 C_i G_i)(v-x_i)$ と液境膜端での物質移動速度(すなわち液境膜内部での反応速度) $D_A(dA/dx)_{x=l}$ 、 $-D_C(dC/dx)_{x=x_i}$ との和で表わされ、A、C両成分に対してそれぞれ次式が成り立つ。

$$-(v-x_i) \frac{dA_i}{dt} = D_A \left(\frac{dA}{dx}\right)_{x=l} + (k_1+k_2) A_i G_i (v-x_i) \quad (5)$$

$$(v-x_i) \frac{dC_i}{dt} = -D_C \left(\frac{dC}{dx}\right)_{x=x_i} + (k_2 A_i G_i - k_5 C_i G_i)(v-x_i) \quad (6)$$

ここで $v$ ：単位界面積あたりの液量、 $x_i$ ：液境膜厚さ、 $G_i$ ：溶解塩素の液本体濃度。

本反応系はA、B、CおよびEの4成分が関与する反応であるが、o-クロルフェノールB、2,4-ジクロルフェノールEは最終生成物であ

るから、次のようにフェノール $A_i$ およびp-クロルフェノール $C_i$ によって表わされるため、液組成の経時変化は上の2つの微分方程式(5)、(6)によって規定される。

$$B_i = \left(\frac{k_1}{k_1+k_2}\right) (A_i^0 - A_i) \quad (7)$$

$$E_i = A_i^0 - (A_i + B_i + C_i) \quad (8)$$

初期条件は $t=0$ で $A_i = A_i^0$ 、 $B_i = C_i = E_i = 0$ 、境界条件は $z=0$ で $P_G = P_G^0$ である。

### 5.3 基礎式の解法

基礎式を解くためには、拡散項 $D_A(dA/dx)_{x=x_i}$ 、 $D_C(dC/dx)_{x=x_i}$ を評価する必要があるが、液境膜内部での濃度分布を拡散方程式に基づいて求めることは複合反応系の場合には複雑である。ここでは簡単化のために平均塩素ガス分圧 $P_G$ に対応する溶存塩素の界面濃度 $G_i$ および反応面の位置 $x_f$ は後続するp-クロルフェノールCの塩素化反応に影響されずに第1段目の反応によって決まるとする。

すると図6の界面近傍の濃度分布に基づいて、反応面で生成するCの量は、液本体へ拡散する量と界面と反応面との間で反応消失する量との和に等しいこと、および塩素Gの吸収量は、液境膜内部でのAおよびCとの反応量の和に等しいことに着目すれば、拡散項 $D_A(dA/dx)_{x=x_i}$ 、 $D_C(dC/dx)_{x=x_i}$ は、フェノール濃度 $A_i$ およびp-クロルフェノール濃度 $C_i$ の関数で表わすことができ、基礎式(5)、(6)は解析的に積分することができて、吸収速度および気液の組成の経時変化に及ぼす操作条件の影響を表わす解が得られる。

すなわち塔内平均塩素分圧 $\bar{P}_G$ は次のように表わされる。

$$\frac{\bar{P}_G}{P_G^0} = U - \left(\frac{1-U}{V}\right) \left(\frac{A_i}{A_i^0}\right) \quad (9)$$

ここで $U \equiv (1-e^{-Q})/Q$ 、 $Q \equiv K_G a' R T L / v_b$ であり、 $K_G$ は気相基準総括物質移動係数、 $L$ は気液混相高さである。

フェノール濃度 $A_i$ の経時変化は次式のように得られる。

$$\frac{A_i}{A_i^0} = (1+V)e^{-at} - V \quad (10)$$



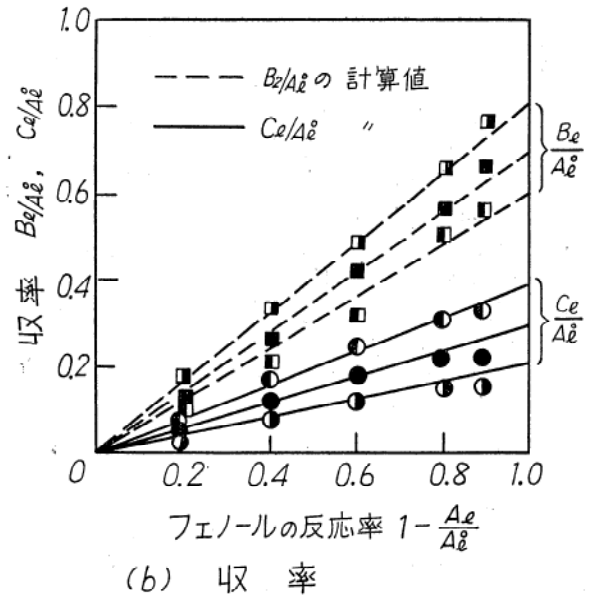
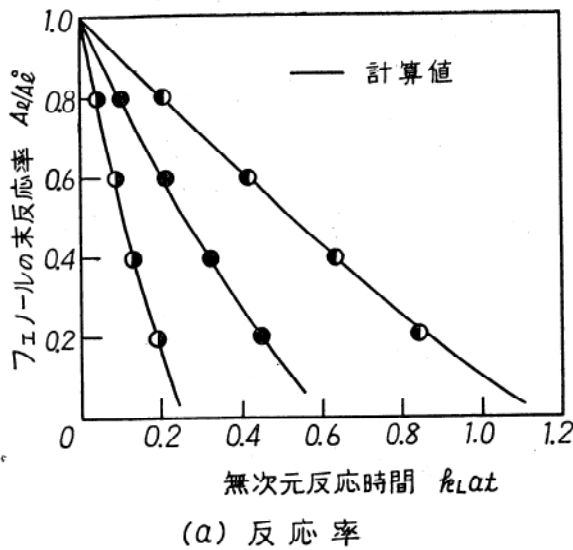


図7 計算値と実測値の比較

ここで  $\alpha \equiv (HK_G / (v - x_i)) (D_A / D_G) U$  で定義され、 $V \equiv (P_G^0 / HA_i^0) / (D_A / D_G)$  は気液の初濃度比を表わすパラメーターである。

この場合は反応面で生成した中間体Cがすべて液本体へ拡散していく場合であるから、みかけ上、並発反応となり、*o*-クロルフェノールBと*p*-クロルフェノールCの生成比は、速度定数比  $k_1/k_2$  に等しく、 $C_i$  は次のように表わされる。

$$\frac{C_i}{A_i^0} = \left( \frac{k_2}{k_1 + k_2} \right) \left( 1 - \frac{A_i}{A_i^0} \right) \quad (11)$$

#### 5.4 計算値と実測値の比較

以上の解析結果を実験的に検討するために、半回分式気泡塔を用いてフェノールの塩素化反応実験を行なった。供給塩素ガス分圧  $P_G^0$ 、フェノール初濃度  $A_i^0$ 、仕込み液高さ  $L_0$ 、ガス流速  $u_G$  など操作条件を種々変化させて実験した結果、反応率および収率の実測値は図7に示すように、上で得た解による計算値とよく一致した。

#### おわりに

ここでは気液反応装置の設計に関して、主として文献にみられる研究の現状を紹介しつつ、筆者らが開発してきた設計法を具体例として概説した。

複雑な気液系反応操作に対する設計法が、実

験室規模ではあるが、実際に適用できることが確認されたことから、ここで提案でした手法が、反応吸収理論に基づいた一般的な設計法として確立される道が開けたと考えられる。今後、実験室規模の反応装置でのデータ解析に対してはもちろん、既存の実装置から得られるデータ解析に本手法を適用し、その有効性を高める努力が必要である。

気液反応装置の設計が本稿で述べたような方法論に従ってなされることによって、反応装置、操作の設計に関する研究が、それぞれ個別的になりがちな傾向が是正され、気液反応装置設計の体系化の一助となれば幸いである。

#### 文 献

- 1) Astarita, G.: Mass Transfer with Chemical Reaction, Elsevier (1967)
- 2) Bridgewater, J and J. J. Carberry: Brit. Chem. Eng., **12**, 217 (1967)
- 3) Cichy, P. T. and T. W. F. Russell: Ind. Eng. Chem., **61**, 6, 15 (1969)
- 4) Danckwerts, P. V.: Gas-Liquid Reactions, McGraw-Hill (1970)
- 5) Fair, J. R.: Chem. Eng., **67**, 207 (1967)
- 6) 福島 達: 化学機械技術, **19**, p. 71 (1967)
- 7) 八田四郎次: 新化学工学講座VIII-4, 日刊工業新聞社 (1957)
- 8) 日比野真一: 気泡・液滴工学, p. 3 日刊工業新聞社 (1969)
- 9) 疋田晴夫: 化学機械技術, **19**, p. 105, 丸善 (1967)
- 10) 化学工学協会, 第10回 総合シンポジウム,

- “気液反応装置の設計” (1971)
- 11) Kawagoe, M., K. Nakao and T. Otake: J. Chem. Eng. Japan, 印刷中
  - 12) Kumar, R. and N. R. Kuloor: Advances in Chemical Engineering, Vol. 8, p. 255, “The formation of bubbles and drops,” Academic Press (1969)
  - 13) 中尾勝実, 松本 武, 大竹伝雄: 工業化学雑誌, **72**, 1880 (1969)
  - 14) 中尾勝実, 松本 武, 大竹伝雄: 化学工学, **36**, 86 (1972)
  - 15) Nakao, K., K. Hashimoto and T. Otake: J. Chem. Eng. Japan, 投稿中
  - 16) 大竹伝雄, 樺田栄一, 中尾勝実: 化学工学, **31**, 691 (1967)
  - 17) Resnick, W. and B. Gal-Or: Advances in Chemical Engineering, Vol. 7, p. 295, Gas-Liquid dispersions, Academic Press (1968)
  - 18) 佐田栄三: 最近の化学工学, p. 25, 丸善 (1968)
  - 19) 佐田栄三: 気泡・液滴工学, p. 83, 日刊工業新聞社 (1969)
  - 20) Shaftlein, R. W. and T. W. F. Russell: Ind. Eng. Chem., **60**, 13 (1968)
  - 21) Sherwood, T. K. and R. L. Pigford: Absorption and Extraction, McGraw-Hill (1952)
  - 22) Valentin, F. H. H.: Absorption in Gas-Liquid Dispersions, Spon (1967)
  - 23) 渡会正三: 化学機械技術, **19**, p.133, 丸善 (1967)
  - 24) 吉田文武, 大竹伝雄, 中尾勝実: 化学工学, **30**, 460 (1966)