

化学工学の進歩22

反 応 工 学

81.17
147

化学工学の進歩22

反 応 工 学

化学工学協会編

3k 195/11

榎 書 店

化学工学の進歩 第 22 集

反応工学

定価 3,200

©本書の内容の一部あるいは全部を無断で複写複製（コピー）
することは、法律で認められた場合を除き、著作者および出
版社の権利の侵害となりますので、その場合には予め小社あ
て許諾を求めて下さい。

1988 年 10 月 20 日 1 刷

編 者 社団法人 化学工学協会
東海支部

協定により
検印せず

発行者 吉 田 全 夫

発行所 横 書 店

東京都中央区八重洲 2-6-15 千104
振替口座東京 6-29898
電話東京 (03) 281・3608, 8238

新日本印刷・中条製本

(Printed in JAPAN)

ISBN 4-8375-0578-3 C 3043 ¥ 3200 E

執筆者一覧（執筆順）

1. 熊 沢 英 博 (京都大学工学部化学工学科)
- 2,5. 後 藤 繁 雄 (名古屋大学工学部化学工学科)
3. 中 野 義 夫 (静岡大学工学部化学工学科)
4. 斎 藤 正三郎 (東北大学工学部分子化学工学科)
4. 今 野 幹 男 (東北大学工学部分子化学工学科)
6. 森 滋 勝 (名古屋工業大学工学部機械工学科)
7. 小 出 耕 三 (東京工業大学工学部化学工学科)
8. 平 岡 節 郎 (名古屋工業大学工学部応用化学科)
9. 橋 本 健 治 (京都大学工学部化学工学科)
10. 服 部 忠 (名古屋大学工学部合成化学科)
11. 小宮山 宏 (東京大学工学部化学工学科)
12. 中 田 邦 臣 (三菱油化エンジニアリング(株)企画開発部)

序

化学反応を進行させる反応装置内の挙動やその設計法を体系化した「反応工学」は 1930 年代に生まれ、1950 年代に急激に発展し、現在は新しい触媒や操作法が開発されるにつれて反応工学の裾野が益々広がってきている。また、反応工学的な手法が境界領域の分野に応用されつつある。

化学工学協会東海支部では、1967 年に第 1 回の化学工学進歩講習会として「重合工学」を取り上げ、それ以来毎年、発展をつづけている化学工学の分野の中から時宜を得た主題を選び講習会を開催している。特に、第 6 回の「触媒工学」および第 15 回の「触媒設計」は、第 22 回を数える今回の「反応工学」に関連したテーマであり、それらのテキストを参照されたい。

本書はこの講習会のテキストとして刊行されたものであり、反応の種類で分類した第 1 章から第 4 章、反応装置で分類した第 5 章から第 9 章、最近のトピックスを扱った第 10 章から第 12 章で構成されており、各専門分野の第一線で活躍されている方々に御執筆いただいたものである。

本書が、化学工業にたずさわっておられる技術者、研究者および専門教育を受けている大学院生などの方々に活用していただければ誠に幸いである。

1988 年 6 月

本書編集委員会を代表して

名古屋大学工学部 後 藤 繁 雄

41850

目 次

1. 反 応 吸 収

[熊沢英博]

1.1 はじめに.....	1	1.5.1 理 論.....	7
1.2 反応吸収の基礎.....	2	1.5.2 実験結果および考察.....	7
1.2.1 不可逆1次反応.....	2	1.6 分散液への反応吸収.....	10
1.2.2 不可逆瞬間反応.....	3	1.6.1 難溶性固体反応物懸濁	
1.2.3 不可逆2次反応.....	3	スラリーへの反応吸収.....	10
1.2.4 不可逆 (m, n) 次反応.....	4	1.6.2 固体触媒懸濁スラリー	
1.2.5 可逆1次反応.....	5	への反応吸収.....	12
1.2.6 可逆 $(m, n-p, q)$ 次反応.....	5	1.7 液液反応系および重合反応系	
1.2.7 複合反応.....	5	への反応吸収理論の適用.....	12
1.3 同時吸収.....	6	1.7.1 液液反応.....	12
1.4 非等温反応吸収.....	6	1.7.2 界面重合.....	13
1.5 非水溶液系への反応吸収.....	6	1.8 おわりに.....	14

2. 固 体 触 媒 反 応

[後藤繁雄]

2.1 はじめに.....	18	2.3.3 一般化 Weisz modulus.....	27
2.2 固体触媒を用いた反応例.....	19	2.3.4 流体本体基準の触媒有効係数	
2.2.1 プテンの異性化および			28
不均化.....	19	2.3.5 2元細孔モデルにおける触媒	
2.2.2 メタノールからのメタン		有効係数.....	31
生成.....	21	2.3.6 外表面が部分的にぬれた触媒	
2.3 触媒有効係数.....	23	の有効係数.....	32
2.3.1 基礎式の誘導とその仮定.....	23	2.4 おわりに.....	33
2.3.2 一般化 Thiele modulus.....	25		

3. 固 気 反 応

[中野義夫]

3.1 はじめに.....	35	3.2.1 定比反応.....	37
3.2 反応形式と反応様式.....	36	3.2.2 不定比反応.....	39

3.2.3 反応系の自由度	41	適用	51
3.3 反応形態と諸現象	43	3.4.1 非等温・非等圧現象と反応モ デル	53
3.3.1 定比反応および不定比反応の 反応形態	43	3.4.2 固体構造を考慮した反応モデ ル	55
3.3.2 非等温現象	46	3.5 おわりに	58
3.3.3 非等圧現象	48		
3.4 固体反応モデルとモデルの			

4. 重 合 反 応

[斎藤正三郎, 今野幹男]

4.1 はじめに	62	4.4 重合様式とその特徴	77
4.2 重合反応機構と重合速度	62	4.4.1 塊状重合	77
4.2.1 重合反応の種類	62	4.4.2 溶液重合	78
4.2.2 重合反応速度	63	4.4.3 懸濁重合	78
4.3 重合操作と重合速度	71	4.4.4 乳化重合	79
4.3.1 均相系重合	71	4.4.5 気相重合	79
4.3.2 異相系重合	74	4.4.6 界面重合	79

5. 固定層触媒反応装置

[後藤繁雄]

5.1 はじめに	82	5.5.1 気・液・固体触媒の物質移動 の過程	89
5.2 多管熱交換式反応器のモデル	83	5.5.2 積分反応器モデル	91
5.3 圧力損失を低く抑えた固定層 触媒反応器	86	5.5.3 微分反応器モデル	91
5.4 分離を伴う固定層触媒反応器	88	5.6 下向型と上向型の気液並流充 填層反応器の比較	92
5.5 気液並流充填層反応器のモデ ル	89	5.7 触媒を撥水性にする効果	94
		5.8 おわりに	96

6. 流動層反応装置

[森 滋 勝]

6.1 はじめに	99	ける最近の研究	99
6.2 気泡流動層に関する我国にお ける最近の研究	99	6.2.1 流動化	99

6.2.2	高温流動化	100
6.2.3	気泡の空間分布等	101
6.2.4	粒子の挙動と混合	101
6.2.5	粒子の飛び出しとフリーボード部	102
6.2.6	固気接触	102
6.2.7	反応装置のモデル解析	103
6.2.8	反応装置	103
6.2.9	燃焼、焼却	104
6.2.10	特殊流動層	104

6.3	高流速循環流動層 (CFB) に関する最近の研究	105
6.3.1	流動化	105
6.3.2	流動化状態の遷移とフローレジム	105
6.3.3	粒子の半径方向分布	107
6.3.4	反応装置のモデル解析	108
6.3.5	各種反応装置の開発	108
6.3.6	石炭等の燃焼 (CFBC)	109

7. 気泡塔反応装置

[小出 耕造]

7.1	はじめに	116	7.4.1	気液間物質移動	120
7.2	流動形態とガスホールドアップ	116	7.4.2	気泡の大きさ	124
7.3	流動と軸方向混合拡散係数	119	7.5	伝熱	125
7.4	気液間物質移動と気泡の大きさ	120	7.6	反応器のモデル	126
			7.7	おわりに	127

8. 攪拌槽反応装置

[平岡 節郎]

8.1	はじめに	132	8.3.2	液液系攪拌操作	143
8.2	高粘度流体操作	132	8.3.3	固液系攪拌操作	146
8.2.1	攪拌所要動力	132	8.3.4	異相系攪拌槽伝熱	147
8.2.2	伝熱特性	136	8.4	攪拌反応装置内の流れのシミュレーション	148
8.2.3	混合操作	137	8.5	おわりに	149
8.3	異相系の攪拌操作	139			
8.3.1	気液系攪拌操作	139			

9. 移動層反応装置

[橋本 健治]

9.1	はじめに	151	9.2.1	装置形式と特徴	151
9.2	移動層反応装置	151	9.2.2	適用分野	153

9.2.3 十字流式移動層と擬似移動層	153	9.8.2 移動層型再生反応装置の解析	160
9.3 移動層内のガスと固体の流れ	154	9.8.3 活性炭の再生反応実験.....	161
9.3.1 ガスの流れ.....	154	9.9 十字流式移動層の設計	162
9.3.2 固体粒子の流れ.....	154	9.9.1 設計方程式.....	162
9.4 移動層の伝熱特性	155	9.9.2 塩化水素除去装置.....	163
9.4.1 伝熱モデル.....	155	9.9.3 活性炭による排煙脱硫.....	164
9.4.2 伝熱特性値.....	155	9.10 擬似移動層	165
9.5 気固反応の反応速度式	156	9.10.1 移動層吸着分離	166
9.6 1次元不均一相設計モデル	157	9.10.2 擬似移動層型の吸着分離装 置	167
9.7 酸化鉄の直接還元反応	159	9.10.3 間歇移動層モデル	167
9.8 活性炭の加熱再生反応装置の 設計法	159	9.10.4 連続移動層モデル	168
9.8.1 加熱再生反応速度.....	159	9.10.5 固定化酵素反応器との組合 わせ	168

10. 触媒工学における分子論

〔服部 忠〕

10.1 はじめに	171	10.4 触媒表面の理解	177
10.2 触媒の分子論	172	10.5 表面反応の速度	179
10.3 巨大分子としての触媒	174	10.6 おわりに	182

11. 超微粒子の気相合成

〔小宮山 宏〕

11.1 はじめに	184	11.3 実測値と理論との比較	190
11.2 気相合成法の素過程.....	185	11.3.1 高温合成	191
11.2.1 核発生	186	11.3.2 低温合成	193
11.2.2 化学反応による粒子発生	190	11.4 おわりに	198

12. 最近のメタノール利用プロセス

〔中田 邦臣〕

12.1 はじめに	200	12.4 ガスタービン発電システム	208
12.2 都市ガス製造プロセス	201	12.5 オンサイト型高純度水素製 造プロセス	211
12.3 燃料電池	206		

1. 反 応 吸 収

熊沢英博*

1.1 は じ め に

ガス吸収は、気体を液体と接触させ、気体中の可溶性成分を液相中に溶解させて分離を行う拡散単位操作である。工業的なガス吸収操作では、吸収速度、吸収効率および吸収容量の増大等を目的として溶解ガスと吸収液、溶解ガス相互が反応する場合がきわめて多い。反応を伴わないガス吸収を物理吸収と呼ぶのに対し、反応を伴うガス吸収は反応吸収または化学吸収と呼ばれている。反応吸収操作における現象を物質移動の立場からみると、気相中の物質移動および液相中の化学反応を伴う物質移動などが考慮されなければならない。したがって気液系の反応について組立てられた反応吸収理論は、部分可溶性液体間の反応、反応抽出、界面重合、気・液・固体触媒反応等の異相系反応の解析およびシミュレーションに適用できる。事実、このような領域への拡張が反応吸収理論の最近の進展の大きな推進力となっている。適用し得るプロセスの拡大というのは縦糸に相当する。何本かの縦糸ができるわけである。それでは横糸に相当するのは何か。それは吸収剤を機能という観点で分類、整理し、拡張することであろう。新規な機能を有する吸収剤の調製、設計や吸収剤の多機能化が計られれば、吸収操作の飛躍的な拡大をもたらすことは明らかである。それに伴い反応吸収理論もさらに進歩するというわけである。

本章では、反応吸収理論の基礎と応用について 1.2~1.4 節で概観した後、1.5, 1.6 節で横糸に当たる吸収剤の拡張について筆者らの研究を中心に述べ、1.7 節で縦糸の例として反応吸収理論の液相反応および界面重合系への適用につ

* 京都大学工学部化学工学科

いて記述する。

なお、反応吸収に関する成書としては、Astarita¹⁾ と Danckwerts²⁾ の著書が著名である。Sherwood ら³⁾ の著書でも1つの章がこれに当てられている。ほかに、Shah⁴⁾ および Doraiswamy-Sharma⁵⁾ の著書も刊行されている。また最近刊行された改訂五版化学工学便覧⁶⁾ では第10章が吸収に当てられている。反応吸収の詳細についてはこれらの成書を参照されたい。

1.2 反応吸収の基礎

反応吸収では、溶質ガス成分(A)は気液界面で液相中に物理的に溶解し、液相中を液相中に予め存在する反応物(B)と反応しながら拡散する。溶質成分は反応により消失し、未反応のまま液相中を拡散する量は次第に減少し、濃度勾配は鋭くなるから、吸収速度は物理吸収の場合に比べて増大する。化学反応による吸収速度の促進の程度を表すのに反応吸収の場合の液側物質移動係数 k_L' と物理吸収の場合のそれ (k_L) との比 β を反応係数と称し、用いている。

$$\beta = k_L' / k_L \quad (1.1)$$

吸収速度 N_A は一般に物理吸収の場合と同一の濃度推進力を用いて

$$N_A = k_L' (C_{A1} - C_{A0}) \quad (1.2)$$

と表すことができる。ここで、液本体中の溶質成分の濃度 C_{A0} の値は液本体中で反応が化学平衡にあるものとして求められ、反応が不可逆の場合には $C_{A0} = 0$ である。式(1.2)に式(1.1)で定義される反応係数 β を用いると、

$$N_A = \beta k_L (C_{A1} - C_{A0}) \quad (1.3)$$

となる。一般に反応係数は反応次数、速度定数、化学平衡定数、液相中の各成分の濃度や拡散係数および物理的液側物質移動係数などの関数であって、解析的にその関数形を求めることができるのは簡単な反応系に限られている。以下に代表的な反応系の反応係数の導出結果をまとめる。

1.2.1 不可逆1次反応 ($A \rightarrow E$; $r_A = k_1 C_A$)

八田⁷⁾により境膜説に基づいて、Danckwerts^{8,9)}により浸透説および表面更新説に基づいて反応係数の解析解が次式のように導出されている。

$$\beta = \gamma / \tanh \gamma \quad (\text{境膜説}) \quad (1.4)$$

$$\beta = \{\gamma + (\pi/8\gamma)\} \operatorname{erf}(2\gamma/\sqrt{\pi}) + (1/2)\exp(-4\gamma^2/\pi) \quad (\text{浸透説}) \quad (1.5)$$

$$\beta = \sqrt{1+\gamma^2} \quad (\text{表面更新説}) \quad (1.6)$$

ただし、上式中の γ は次式で定義される反応-拡散モデュラスである。

$$\gamma = \sqrt{k_1 D_A / k_L} \quad (1.7)$$

ここで、 k_L には適用した吸収理論に対応する理論式、

$$k_L = D_A / z_L \quad (\text{境膜説}) \quad (1.8)$$

$$k_L = 2\sqrt{D_A / \pi t_c} \quad (\text{浸透説}) \quad (1.9)$$

$$k_L = \sqrt{D_A s} \quad (\text{表面更新説}) \quad (1.10)$$

を用いる必要がある。 $\gamma > 3$ では $\beta \approx \gamma$ と近似でき、この場合には

$$k_L' = \beta k_L = \sqrt{k_1 D_A} \quad (1.11)$$

となり、吸収速度は液の流動状態に無関係になる。この事実を利用した気液界面積の決定法は広く用いられている。

1.2.2 不可逆瞬間反応 ($A + \nu B \rightarrow E$)

この場合の反応係数は、八田¹⁰⁾により境膜説に基づいて、Danckwerts^{8,9)}により浸透説および表面更新説に基づいて次式のように導出されている。

$$\beta = 1 + (D_B / D_A)(C_{B0} / \nu C_{At}) \quad (\text{境膜説}) \quad (1.12)$$

$$\beta = 1 / \operatorname{erf}(\sigma) \quad (\text{浸透説, 表面更新説}) \quad (1.13)$$

ただし、上式中の σ は次式から決定される。

$$\sqrt{D_B / D_A}(C_{B0} / \nu C_{At}) \operatorname{erf}(\sigma) \exp[\sigma^2 \{1 - (D_A / D_B)\}] + \operatorname{erf}(\sqrt{D_A / D_B} \sigma) = 1 \quad (1.14)$$

式 (1.13) は $C_{B0} / \nu C_{At}$ の値が十分に大きい場合には

$$\beta \approx \sqrt{D_A / D_B} + \sqrt{D_B / D_A}(C_{B0} / \nu C_{At}) \quad (1.15)$$

で近似でき、 $C_{B0} / \nu C_{At}$ の値が小さい場合には次式で近似できる。

$$\beta \approx 1 + \sqrt{D_B / D_A}(C_{B0} / \nu C_{At}) \quad (1.16)$$

1.2.3 不可逆2次反応 ($A + \nu B \rightarrow E$; $r_A = k_2 C_A C_B$)

(1) 不可逆擬1次反応 ($r_A = k_2 C_{B0} C_A$): 液相反応物 B がきわめて大量に

存在するときには, $C_B = C_{B0}$ とみなすことができ, A に関する擬1次反応として取扱うことができる. γ を次式で定義すれば β は式 (1.4)~(1.6) で与えられる.

$$\gamma = \sqrt{k_2 C_{B0} D_A / k_L} \quad (1.17)$$

(2) 不可逆非瞬間2次反応: 反応速度が $k_2 C_A C_B$ で表される一般的な場合の反応係数は数値計算により求める必要がある¹¹⁾. 近似理論解としては次式で示す境膜説に基づいた van Krevelen ら¹²⁾のものが精度がよい.

$$\beta = \frac{\gamma \sqrt{(\beta_\infty - \beta)/(\beta_\infty - 1)}}{\tanh[\gamma \sqrt{(\beta_\infty - \beta)/(\beta_\infty - 1)}]} \quad (1.18)$$

ここで β_∞ は不可逆瞬間反応に対する β を表し, 式 (1.12) で与えられる.

浸透説に基づく2次反応吸収の反応係数に対しては2種類の近似解が提出されている. 一つは境膜説に基づく式 (1.18) を利用し, ただ, 式中の β_∞ の値として浸透説に基づいた式 (1.13) による値を用いさえすればよい, とするものである¹³⁾. いま一つは浸透説に基づく不可逆1次反応の反応係数式 (1.5) を利用し, 式中の γ を式 (1.18) と同様に $\gamma \sqrt{(\beta_\infty - \beta)/(\beta_\infty - 1)}$ で置き換えた次式¹⁴⁾である.

$$\begin{aligned} \beta = & [\gamma \sqrt{(\beta_\infty - \beta)/(\beta_\infty - 1)} + \{ \pi/8 \gamma \sqrt{(\beta_\infty - \beta)/(\beta_\infty - 1)} \}] \\ & \times \operatorname{erf} \{ 2 \gamma \sqrt{(\beta_\infty - \beta)/(\beta_\infty - 1)} / \sqrt{\pi} \} \\ & + (1/2) \exp \{ -4 \gamma^2 (\beta_\infty - \beta) / (\beta_\infty - 1) / \pi \} \end{aligned} \quad (1.19)$$

表面更新説に基づいた β の近似式としては DeCoursey¹⁵⁾ のものがある.

1.2.4 不可逆 (m, n) 次反応 ($A + \nu B \rightarrow E$; $r_A = k_{m,n} C_A^m C_B^n$)

この反応系の反応係数も数値計算により求める必要がある. 正田ら¹⁴⁾は次式のような境膜説に基づいた近似式を提出している.

$$\beta = \gamma [(\beta_\infty - \beta)/(\beta_\infty - 1)]^{n/2} / \tanh \gamma [(\beta_\infty - \beta)/(\beta_\infty - 1)]^{n/2} \quad (1.20)$$

ここで, γ は

$$\gamma = \sqrt{\{2/(m+1)\} k_{m,n} D_A C_{A0}^{m-1} C_{B0}^n / k_L} \quad (1.21)$$

で定義されるモデュラスであり, また β_∞ は不可逆瞬間反応の β で, 式 (1.12) で与えられる.

浸透説に基づく β に対しては, Brian¹⁶⁾ が数値解を報告しており, 正田ら¹⁴⁾ はこれらの数値解と数%以内の差で一致する近似解を提出している.

$$\beta = (r\eta + \pi/8r\eta) \operatorname{erf}(2r\eta/\sqrt{\pi}) + (1/2) \exp(-4r^2\eta^2/\pi) \quad (1.22)$$

ここで, $\eta = [(\beta_\infty - \beta)/(\beta_\infty - 1)]^{1/2} \quad (1.23)$

1.2.5 可逆1次反応 ($A \rightleftharpoons E$; $r_A = k_1 C_A - k_1' C_E$)

境膜説に基づく β の解析解は Peaceman¹⁷⁾ によって導出されている.

$$\beta = \frac{1 + (KD_E/D_A)}{1 + \frac{KD_E}{D_A} \frac{\tanh \gamma \sqrt{1 + (D_A/KD_E)}}{\gamma \sqrt{1 + (D_A/KD_E)}}} \quad (1.24)$$

ここで, K は化学平衡定数で k_1/k_1' に等しく, γ は不可逆1次反応吸収の場合と同一である. 上式で $K \rightarrow \infty$ とすれば, 式 (1.4) と一致する. $\gamma \rightarrow \infty$ とすれば

$$\beta = 1 + (KD_E/D_A) \quad (1.25)$$

となり, 可逆瞬間反応 (平衡反応) を伴う場合の反応係数を与える.

浸透説に基づく反応係数は, $D_A = D_E$ のときのみ解析解が求められる¹⁸⁾. $\gamma \rightarrow \infty$ の場合, すなわち平衡反応の場合には, β は次式¹⁹⁾ で与えられる.

$$\beta = \sqrt{(1+K)(1+KD_E/D_A)} \quad (1.26)$$

Huang ら²⁰⁾ は表面更新説に基づく反応係数の解析解を得ている.

1.2.6 可逆 ($m, n-p, q$) 次反応 ($A + \nu B \rightleftharpoons \nu_E E + \nu_F F$; $r_A = k_{m,n} C_A^m C_B^n - k_{p,q} C_E^p C_F^q$)

可逆瞬間反応を伴う吸収に対しては, Olander¹⁹⁾ および Secor ら²¹⁾ が境膜説に基づく反応係数の解析解を得ている. 可逆非瞬間反応を伴う吸収の反応係数に対しては, Secor ら²¹⁾ が浸透説に基づく数値解, 恩田ら^{22, 23)} が境膜説および浸透説に基づく近似解を提出している.

1.2.7 複合反応

2種以上の相互に反応するガスの同時吸収, 2種以上のガスが同一の液相反応成分と反応する同時並発反応吸収, 溶質ガス成分と液相反応成分との逐次反応を

伴う吸収などの複雑な反応吸収系の反応係数に関しても解析解、近似理論解および数値解が提出されている。複合反応全般についての研究動向に関しては佐田²⁴⁾の解説、佐田ら²⁵⁾および浅井ら²⁶⁾の総説等を参照されたい。

1.3 同 時 吸 収

同時反応吸収は、液中で相互に反応するガスの同時吸収 ($A(aq) + \nu B(aq) \rightarrow$ 生成物) と2種以上のガスが同一の液相反応物と反応する並発反応吸収に分類される。この分野は多成分の有害ガスの湿式吸収除去、湿式同時脱硫・脱硝などに関連し、活発に研究されてきた。理論的および実験的研究はかなり多い。代表的な研究例は改訂五版化学工学便覧⁶⁾第10章に列挙されているので、参照されたい。

1.4 非等温反応吸収

反応吸収ではガスが溶解する際の溶解熱と、溶解ガスと液相反応物との反応による反応熱が発生する。これらの発熱量は吸収量に伴い増大するから易溶性ガスの反応吸収は非等温としての取扱いが必要となってくる。物性の温度変化、ガスの溶解および反応に伴う液相の容積変化によって生じるバルクフロー、気液間の顕熱移動などを考慮する必要がある。非等温反応吸収の理論的、実験的研究はきわめて多い。改訂五版化学工学便覧⁶⁾第10章には代表的な研究を記載した簡便な表がある。非等温反応吸収に関連した上述の因子をどのように考慮して表面温度上昇、吸収速度または反応係数を導出しているか、が示されている。参照されたい。

1.5 非水溶液系への反応吸収

アミン溶液により CO_2 , H_2S 等の酸性ガスを除去するプロセスは工業的によく採用され^{27,28)}、反応機構に関する研究もかなり報告されている²⁹⁾が、水溶液系に集中している。Rectisol, Selexol, Fluor Solvent, Amisol の諸プロセスでは吸収剤として非水溶液を用いているが、非水溶液への吸収の研究はそれほど多くない。近年、Arvarez-Fuster ら^{30,31)}、今石ら³²⁾、Pal ら³³⁾、筆者ら³⁴⁻³⁷⁾、Versteeg ら^{38,39)}により各種アミンの非水溶液への CO_2 の反応吸収機構が研究

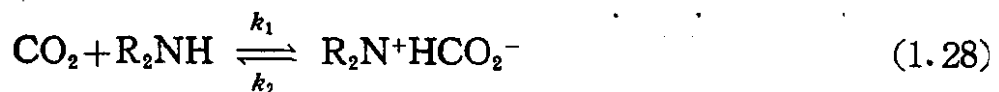
されている。本節では、種々のアルコールおよびトルエンを溶媒として用い、モノエタノールアミン (MEA), ジエタノールアミン (DEA), モノイソプロパノールアミン (MIPA), シクロヘキシルアミン (CHA), エチレンジアミン (EDA) と CO_2 の反応機構および速度論を反応吸収法で調べた筆者らの結果^{34, 36, 37)}を紹介する。

1.5.1 理 論

ガスAが液相反応物Bと、Aに m 次、Bに n 次の (m, n) 次反応を伴いながら液相中を拡散するとき、迅速反応領域 ($\beta \approx \gamma$) の吸収速度は式 (1.21) から

$$N_A = \sqrt{\{2/(m+1)\} k_{m,n} D_A C_{A1}^{m+1} C_{B0}^n} \quad (1.27)$$

で与えられる。一方、 CO_2 とアミンの反応は両性イオンを経由する反応機構によって進むことが Danckwerts⁴⁰⁾ によって提案された。その反応機構は DEA を例とすれば、次のように書くことができる。



いま、溶質ガス A (CO_2) が液相反応物 B (アミン) と反応しながら拡散するとき、両性イオンに対して定常状態を仮定して導出される速度式を用い、 $C_B \gg C_A$ とすると、迅速反応領域のAの吸収速度は

$$N_A = C_{A1} \sqrt{\frac{D_A C_{B0}}{\frac{1}{k_1} + \frac{k_2}{k_1 k_3 C_{B0}}}} \quad (1.30)$$

のように求められる。これを変形すると次式を得る。

$$C_{B0} D_A \left(\frac{C_{A1}}{N_A} \right)^2 = \frac{1}{k_1} + \frac{k_2}{k_1 k_3} \frac{1}{C_{B0}} \quad (1.31)$$

したがって、 $C_{B0} D_A (C_{A1}/N_A)^2$ 対 $1/C_{B0}$ のプロットの直線の切片と傾きから2次反応速度定数 k_1 と3次反応速度定数 $k_1 k_3 / k_2$ を求めることができる。

1.5.2 実験結果および考察

吸収装置には平面接触撹拌槽を用いた。いずれの系でも CO_2 に関する反応次

数は水溶液系と同様に1であることが確かめられた。アミンに関する反応次数は式 (1.27) を用いて決定されたが、以下に示すように、水溶液系と異なる場合が多く、溶媒の種類により変化した。

吸収速度の実測結果の代表例を $N_A/C_{A1}\sqrt{D_A}$ 対 C_{B0} の関係として図 1.1 に

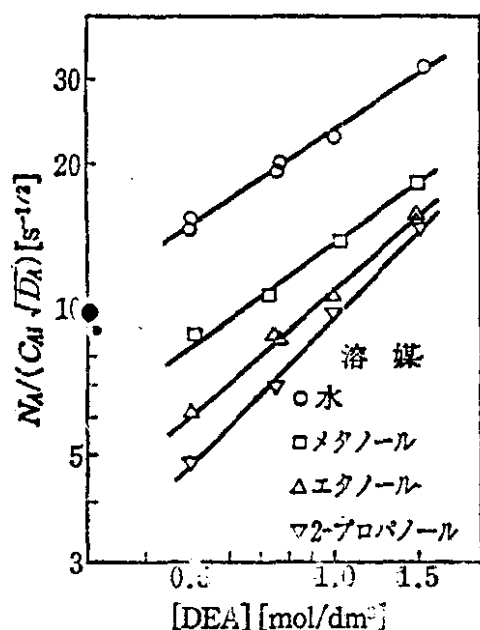


図 1.1 DEA の水溶液およびアルコール溶液への CO_2 吸収速度に及ぼす DEA 濃度の影響 (DEA, 303 K)

示す。直線の傾き ($n/2$) からアミンに関する反応次数 n が決定される。各系の反応次数と (1, n) 次反応の速度定数を表 1.1~1.3 に記載する。表には溶媒の誘電率 ϵ と溶解パラメータ δ の値も示されている。MEA, DEA, MIPA では水, メタノール, エタノール, 2-プロパノールの順 (その順に ϵ , δ は減少) に反応次数が 1 から 2 まで増大している。CHA の場合には水溶液, エタノール溶液で $n=1$, トルエン溶液で $n=2$ となっている。

つぎに MEA, DEA および MIPA の非水溶液系の反応次数の変化を両性イオンを経由する反応機構⁴⁰⁾に基づいて解釈してみる。すなわ

ち、式 (1.31) に基づいて吸収速度データを整理して、 k_1 および k_1k_3/k_2 を求めた。式 (1.31) に基づいたプロットの一例を図 1.2 に示す。図中の直線の切片と傾きから求めた k_1 および k_1k_3/k_2 と溶媒の溶解パラメータの関係をプロット

表 1.1 水溶液およびアルコール溶液中での CO_2 とアミンの反応 (303 K) におけるアミンに関する反応次数

ア ミ ン		溶 媒			
		水	メタノール	エタノール	2-プロパノール
n	MEA	1	1.62	1.72	1.90
	DEM	1.42	1.52	1.74	2
	MIPA	1	1.47	1.64	1.93
ϵ (298)		78.5	32.6	24.0	18.0
δ (298)		48.1	29.7	26.1	23.4
$[\text{J}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}]$					