

報告番号

※ 甲 第 1651 号

主論文の要旨

題名 *Reaction and Mass Transfer on
Ion-Exchange Resins*

(イオン交換樹脂における反応
および物質移動)

氏名 後藤元信

主論文の要旨

報告番号

※甲第

号

氏名

後藤元信

イオン交換樹脂は三次元の網状構造を有する高分子電解質であり、交換基が酸基のものが陽イオン交換樹脂で塩基のものが陰イオン交換樹脂である。イオン交換は化学量論的かつ可逆的であり、本質的には拡散過程である。したがってイオン交換においては交換平衡と同時に交換速度が重要な要素であるが、速度論は交換平衡ほど厳密な定量的理論が確立されておらず、いまだ第一近似の段階である。

イオン交換において交換基でのイオンの置換反応自身は迅速であり、律速段階は特殊な場合を除き溶液中での相互拡散（境界内拡散）あるいは交換体粒子内での相互拡散（粒子内拡散）である。境界内拡散が律速となりやすい条件は固定イオン濃度が大きく、螺橋度や粒径が小さく、溶液濃度が低く、攪拌や流の流動によるイオンの補給が小さい場合である。

イオン交換は実際にはさわめて複雑であるが、速度論の理論的取扱いは粒子内あるいは境界内に拡散方程式を適用した微分方程式が適当な境界条件のもとで解かれる。最も簡単な場合は同位体交換であり、拡散係数が定数となり、Fickの拡散法則がそのまま適用できる。

主論文の要旨

報告番号

※甲第

号

氏名

後藤元信

果糖イオン間の交換の場合はより複雑になり、交換に伴い樹脂の膨潤、収縮がおこり液固間の分配係数が変化するという。果糖イオンの相互拡散を速くするために拡散電位が発生する。そのため拡散の推進力として濃度勾配だけでなく電位差も考慮に入れなければならない。

イオン交換樹脂は有機、無機の多くの化学反応に対して触媒作用を示す。特に液相反応において多くの研究がなされており、エステル化、エステルの加水分解、糖の転化、アルコールの脱水反応等に対する触媒能が知られている。樹脂による触媒反応が溶液の均一反応と異なる点として樹脂の細孔内で反応が起こるため、反応物、生成物の拡散の影響により選択性が向上し、また、不均一系であるため生成物から触媒の分離が容易であることなどがあげられる。しかしながらイオン交換樹脂による触媒作用に関する理論的研究は少なく、確立された理論は存在しない。そこで本研究ではイオン交換樹脂に関する反応および物質移動について実験的、理論的に検討を行なう。以下に各章の要約を示す。

第一章では回分式の吸着およびイオン交換データから物質移動抵抗を評価する簡便法を示した。回分式攪拌

主論文の要旨

報告番号

※甲第

号

氏名

後藤元信

槽型反応器での吸着あるいはイオン交換反応は粒子内および境膜内物質移動抵抗により影響される。どちらか一方の抵抗が支配的である場合にそれらを評価する方法は多く発表されているが、両抵抗が支配的である場合にそれらを評価する方法は確立されておらず、満足できるものはみあたらない。そこで粒子内抵抗を無視したみかけの境膜物質移動係数を定義し、その値の時間的変化より粒子内拡散係数および境膜物質移動係数の両者を同時に評価する方法を提案した。

まず第一節では吸着等温線あるいは交換平衡が線型である場合について同時評価法を示した。みかけの境膜物質移動係数を境膜説のもとに物質収支式より導き、また粒子内および境膜内物質移動抵抗を考慮した基礎式より真の境膜物質移動係数を含んだ式を導いた。みかけと真の境膜物質移動係数の比を交換率の関数として表わし、交換率の冪乗に対してプロットすることにより直線関係をついだ。その直線における交換率が0と1での値を境膜内と粒子内の抵抗の比を表わすパラメータの種々の値に対して読みとり、線図として表わした。同位体交換の実験データよりみかけの境膜物質移動係数を算出し、交換率の

主論文の要旨

報告番号

※甲第

号

氏名

後藤元信

翼乗に対してプロットすることにより真の境膜物質移動係数を求め、さらに線図より粒子内拡散係数を算出した。得られた値は文献値と良く一致し、提案した評価法の有用性を示した。

第二節では Freundlich 型の吸着等温線をもった吸着に適用し、フェノールの活性炭への吸着における物質移動抵抗を評価した。第三節では果糖イオン間のイオン交換に拡張した。陽イオン交換樹脂による水素イオンとナトリウムイオンの交換速度の測定を行ない、Nernst-Planck 式を基礎に電場も考慮に入れた理論式を導き実験データを解析した。いずれも得られた値は文献値と比較して妥当な値であった。

第二章では逐次反応に対する流通式循環反応器の過渡状態における挙動を調べた。流通式循環反応器は他の反応器に較べ次のような利点があり、実験的用途に多く用いられている。反応器の温度が正確に制御でき、循環により触媒層を通る流速を速くすることが出来るため液境膜抵抗を減らすことが出来る。循環比を変えることにより任意の反応率における速度データを得ることが出来る等である。一方、付加装置のために、操作条件を変えた場合に過渡期間が長くなる短所を有しているが、循環反応器の過渡現象を

主論文の要旨

報告番号

※甲第

号

氏名

後藤元信

扱った研究は少ない。そこで、混合槽と循環ラインをもちいた栓流反応器に対する過渡状態での挙動を実験的、理論的に検討した。

実験として逐次反応であるコハク酸ジエチルからコハク酸モノエチルさらにはコハク酸への加水分解を陽イオン交換樹脂を触媒として行なった。厳密モデルと近似モデルを考へ、循環流れの過渡現象をシミュレートした。厳密モデルでは栓流反応器と混合槽およびポンプや流量計を含む循環ラインを考へ、過渡状態の期間を滞留時間により二つに分け濃度変化を表わす式を導いた。近似モデルでは循環ラインにおける時間遅れは無視し得るものとし、循環ラインを混合槽に含んで考へ単純化した。回分反応器での実験データより反応速度定数を求め、循環反応器での過渡現象を解析し、両モデルを比較した。本実験条件下では近似モデルで満足に記述でき、厳密モデルに較べ解析解が得られている近似モデルが有用であることを示した。また、定常状態に達するまでの時間に対する各パラメータの影響を調べた。

第三章では第二章で行なった陽イオン交換樹脂によるコハク酸ジエチルの加水分解反応を回分式懸濁触媒反応器で行ない、樹脂触媒の架橋度、細孔等の構造による反応速

主論文の要旨

報告番号

※甲第

号

氏名

後藤元信

度・選択性への影響も調べた。回分式操作は非定常状態であり、厳密なモデルは数値計算によらねばならない。しかし解析解があれば実験データから速度論パラメータを容易に求めることができる。そこで近似モデルとして粒径が小さく反応速度が小さいとき粒子内の蓄積項も無視し、定常状態を仮定することにより解析解を得た。

果なした粒径の速度定数より Thiele modulus と触媒有効係数を推算し、粒子内拡散係数を求めた。得られたパラメータを用いて計算した濃度変化や選択性は両モデルとも実験データを良く素わしており、本実験条件下では両者の差はわずかである。ゲル型の樹脂の触媒活性は巨大網状樹脂に較べ小さいが、粒子内拡散抵抗が影響し、架橋度の減少に伴い反応速度が増加した。また遊離酸である塩酸の触媒活性との比較においてもゲル型樹脂が優れていることがわかった。

第四章ではイオン遷滞樹脂による電解質と非電解質の分離に関する研究を行なった。多成分溶質のクロマト分離は分析法のみならず工業的分離技術としても注目を集めている。イオン遷滞樹脂は陰陽両交換基を有する特殊な樹脂であり、陰イオンと陽イオンの双方を吸着し、また化学薬

主論文の要旨

報告番号

※甲第

号

氏名

後藤元信

剤による再生を必要とせず水で容易に脱離できる特徴をわいている。

カラムに充填した樹脂を用いてインパルス応答法により塩化ナトリウムとショ糖の分離を行なった。軸方向拡散、境膜内拡散そして粒子内拡散を考慮した基礎式を導き、モーメント法を用いて実験データを解析し速度論パラメータを算出した。それぞれの物質移動過程の相対的重要性を求めたところ境膜抵抗はわずかにあり流量が小さいとき軸方向拡散が支配的であり、流量が大きくなるにつれて粒子内抵抗が大きくなった。

第五章では廃水処理のための基礎データを取得するために、三種の陰イオン交換樹脂によるフェノールの吸着平衡を測定した。強塩基性樹脂のOH形はCl形や他の吸着剤に比較して優れた吸着能を有しており、OH形とCl形の吸着能の相異を利用し塩酸によってフェノールを脱離させることが可能である。弱塩基性樹脂は強塩基性のものよりも吸着能が劣っていた。