向 流 晶 別 精 製 装 置 の 研 究*

矢 木 栄**・井 上 博 愛**
坂 本 祐 彦***

Investigation of Countercurrent Crystallization Purification Apparatus*

Sakae Yagi**, Hakuai Inoue**
and Hirohiko Sakamoto***

Fractional crystallization has not been as widely used commercially as its potential value as a powerful separation tool justifies, because equipment has remained undeveloped and inefficient and distillation has usually been used. In exploring a new approach to the development of more efficient equipment, a crystallization purification column was developed which produces a high purity product by continuous countercurrent treatment of the crystal mass with some of the melted crystal product^{1,2)}.

We investigated this countercurrent crystallization purification apparatus, and analysed the various phenomena in the purification processes: i. e. the relation between the falling rate of porous piston and the heat supplied at the bottom of the column, the effect of pressure on the purifying capacity of the equipment, temperature distribution and concentrations of products. The transfer processes of heat and mass in this column were analysed by a simple model for the crystallization process, and experimental results were compared with the theory. From these results the transfer coefficient and H. T. U. of this column were estimated.

§1. 緒 言

蒸留操作が液体混合物分離のためのきわめて適切な精製手段として、広く工業的に利用されているのに対し、固相—液相間平衡を用いる晶別操作の工業への応用は未だ十分とはいえない。蒸留操作によっては困難な液体混合物の分離—たとえば、沸点の接近している混合物、熱に不安定な物質の分離・精製には晶別操作が欠くことができないばかりでなく、一般的に晶別操作は蒸留操作に比して 1) 融解熱は通常蒸発熱に比してはるかに小さいこと、2) 液体混合物を単一成分とその共融混合物とに分離するには一段の理論段数でよい、などの利点を有するにもかかわらず、結晶スラリーの取り扱い上の数々の困難さのために、単位操作としての化学工学的解析が遅れている。晶別精製操作は結晶化過程、結晶滯過過程、および結晶洗滌過程とに分けられ、何段もの作業工程が

必要である。したがってその操作の連続化には多くの問題が残され、とくに分別結晶精製操作 (Fractional Crystallization) の連続化は非常に困難である。

しかしこのような晶別操作の難点は、結晶と液体 (母液) を温度勾配の存在する塔中で向流させる向流晶別装置によって容易に解決され、また操作の連続化もきわめて容易となる。かかる連続式向流晶別装置は 1951 年頃より徐々に開発され¹⁾、現在では 2, 3 の混合物の分離精製に利用されはじめている。しかしその装置的研究はきわめて日浅く²⁾、化学工学的解析は未だ全く見当らない。本研究はこの種の装置内で行なわれている諸現象を解析し、連続晶別精製装置の基礎資料を得るために行なわれた。

§2. 向流晶別装置

開発されつつある向流晶別装置の概略が Fig. 1 に示されている³⁾。この装置では生成した結晶懸濁液が晶別装置の上部から塔内に供給され、往復駆動ピストンで塔

* Received on July 6, 1962

** 東京大学工学部化学工学科 Dept. of Chem. Eng., The University of Tokyo

*** 住友化学新居浜製造所 Sumitomo Chemical Co., Ltd.

底へと圧入される。この際に結晶母液の一部は滷過板を通して、塔外に排出される。向流塔内に圧入された結晶スラリーは塔底の加熱板で加熱され、その近傍の結晶群が融解される。その融解液の一部は底部取出口より抜き出され、残りはピストンの圧力で降下する結晶層内を上昇し、上部の滷過板を通して排出される。この場合、向流する結晶層と上昇液との間に物質移動が行なわれることにより結晶層は次第に精製されるとともに、上昇液

は上に行くにしたがってその純度が低下していく。それで塔底の結晶層およびその融解液の純度が高まり、塔底の取出口から高純度に単一成分を取出すことができるのである。この過程はピストンが一定位置に下るまでつづき、またピストンを元の高さまでもどし、塔内に新しく結晶懸濁液が追加され、同じ操作が繰り返えされる。このようにして液体混合物を半連続的に分離精製することができる。

本研究では、向流晶別装置の一回のピストン降下過程に伴う晶別現象のみを対象とし、その場合の塔内諸因子の解析を行なった。

§3. 実験装置

用いた実験装置は Fig. 2 に示す鉄製のものおよびほぼ同形のガラス製装置であり、両者は結晶加圧装置が異なるだけで、他の部分はほとんど同一である。ガラス製のものは銅加重（圧力範囲 1 kg/cm^2 以下）、鉄製装置は

空気圧駆動ピストンにより結晶に圧力を加えた（圧力範囲 $1\sim 10\text{ kg/cm}^2$ ）。加圧ピストンは結晶のみに圧力を加えるため、30 メッシュの鉄網付きのものを利用し、液体は自由にこの金網を通り、外部に取り出される。塔底の加熱器は平板のものとコイル状ニクロム線を渦巻形にしたものとの二種を用いた。特に塔底よりの液取出しを行なう場合、液の流れが偏らぬためにニクロム線加熱器の方が良好であった。また塔内高さ方向の温度変化を測定するため、中心軸上に4カ所、銅-コンスタンタン熱電対を設置した。また、半径方向の温度変化測定の場合には、同一高さで径方向に4カ所、熱電対を設けた。これらの温度測定はすべて電子管式自動平衡型温度記録計によって測定した。

§4. 実験操作および分析

分離操作の対象として、パラ・メタ異性体の混合比が 85 : 15 のキシレン混合物を用いた。食塩-氷の寒剤で冷却してスラリー状態に結晶化したものを精製塔に供給する。供給スラリーの温度はほぼ $-8\sim 0^\circ\text{C}$ に保った。塔内に結晶スラリーを入れた後、一定圧力のピストンで結晶層を加圧した後に底部ヒーターに電流を通じ、一定ワット数で加熱することにより実験を開始した。供給スラリーの温度が上述のごとくであれば、ピストン加圧だけでは母液はほとんど遊離して来ないし、また結晶層の温

Fig. 1 Counter-current crystallization purification process

Fig. 2 Experimental apparatus (counter-current crystallization purification column)

度は加熱板による加熱がなければ実験時間以内では、ほぼ供給温度近傍で一定に保たれる。キシレン混合物の平衡関係を Fig. 3 に示す。実験の際のパラキシレン結晶粒子径は顕微鏡での測定の結果、ほぼ 0.3~0.5mm であった。実験変数としては、結晶層への圧力、底部ヒーターよりの発生熱量、塔底の液取出し速度で、ピストンの降下速度、塔内時間的溫度変化、塔底およびピストンの滲過板より排出されるキシレンの純度を測定、解析した。温度は上述のごとく、熱電対により測定し、排出液の純度測定は Beckmann 温度計を用い、融点法を利用した⁴⁾。

Fig. 3 Phase diagram of *p*- and *m*-xylene mixture

Fig. 4 Operational performance of countercurrent crystallization purification column

§5. 測定結果

5・1 装置内時間的変化 濃度フロント、ピストンの高さ、滲流量、滲液濃度、精製液取出し量およびその濃度の時間的変化の一例は Fig. 4 のごとくであり、その際の底部加熱板より 4cm の高さおよびピストン面における温度の時間的変化を Fig. 5 に示した。これらの図はピストン圧力 0.4 kg/cm²、底部ヒーター 37.5 Watt、供給キシレン混合物 400cc (83.5% パラキシレン)、精製液取出し速度 4.8cm³/min である。このような結果は各種条件を変えた場合にも得られる。

5・2 半径方向の温度分布 塔底加熱板より 2.5 cm の高さに水平方向に 4 カ所 (中心より 0.5, 1.0, 1.5, 2.5cm) に熱電対を設置し、その温度の時間的変化を測定した例が Fig. 6 で、その際の実験条件は圧力 0.3kg/cm²、37.5 Watt である。

Fig. 6 からわかるように、半径方向の温度差は全く認められないといえるであろう。

5・3 ピストン降下速度と加熱板供給熱量 圧力が一定で、加熱板供給熱量のあまり大でない範囲では、Fig. 7 に示すようにピストン降下速度と供給熱量とは比例する。また供給熱量を一定に保って、圧力を増加させ

Fig. 5 Temperature change in the column

Fig. 6 Radial distribution of temperature

Fig. 7 Falling velocity of piston vs. heat supplied at the bottom

Fig. 8 Volume and concentration of purified liquid

Table 1 The void fraction in the column

Pressure [kg/cm ²]	Void $\bar{\epsilon}$
0.1	0.42
0.2	0.31
0.3	0.40
0.4	0.40
0.7	0.41

Table 2 Purification of xylene mixture in the apparatus

Pressure [kg/cm ²]	Feed		Mother Liquor		Product	
	Vol. [cm ³]	Conc. of <i>p</i> -xylene [mol %]	Vol. [cm ³]	Conc. of <i>p</i> -xylene [mol %]	Vol. [cm ³]	Conc. of <i>p</i> -xylene [mol %]
0.4	450	83.5	350	mean 70	80	99.5
1.6	600	83.5	380	75	170	99.5
6.4	600	82.0	390	75	170	99.5

ても、ピストンの降下速度には顕著な差が認められなかった。装置を断熱と仮定し、かつ塔内の温度フロントが十分上昇して、結晶層の温度がパラキシレンの融点近傍である場合には、底部での供給熱量はすべて、パラキシレン結晶の融解に用いられると考えて、次式によって塔内の平均空隙率を求めることができる。結果を Table 1 に示した。

$$\bar{\epsilon} = 1 - \frac{14.3 W}{A \cdot \Delta H \left(-\frac{dz}{d\theta} \right)} \quad (1)$$

$\bar{\epsilon}$: 平均空隙率, W : ヒーター加熱の熱量 [Watt 数], A : 塔断面積 [cm²], ΔH : パラキシレンの融解熱 [cal/cm³], $-(dz/d\theta)$: ピストンの高さ 10cm の位置でのピストン降下速度 [cm/min] である。表からわかるように、平均空隙率は圧力によらずほぼ 0.4 といえよう。

5.4 精製物濃度 この向流晶別精製塔で混合物を分離精製する場合に、塔底よりの取出し液の純度は容易に 99% 以上となり、単一成分を高純度で分離することができる。Table 2 は種々圧力を変えた精製結果の例を示した。また精製塔での操作開始から、塔底取出し液純度の変化は Fig. 8 に示したごとくである。塔底取出し液は容易に 99.5% 以上になり、それと同時に塔底の温度はすぐこの融解液と平衡にある温度となる。すなわち塔底の温度はほぼ純パラキシレンの融点に等しい。

§ 6. 精製処理能力に及ぼす圧力の影響

この装置における精製処理能力は 5.3 のピストンの降下速度の測定から明らかなように、供給熱量で決定されるが、それとともに結晶を降下させ、融解液を上昇せしめるに十分な圧力が加えられていないと、結晶と液との向流が行なわれず、精製効果を失ってしまう。すなわち加熱板付近の液体が融点以上に加熱され、融解液層が生じ、その液の対流により底部取出し液の純度が低下

してしまう。結晶層を降下せしめる力是一定の結晶層高において、ピストンから加えられる圧力で比較せねばならないが、その圧力下でどれだけの供給熱量までは加熱板近傍の層内温度が融点を保ち、それ以上過熱されないかという限界の供給熱量を求める必要がある。底部加熱板のすぐ上に熱電対を設置して、一定圧力下で供給熱量を変化せしめて、その温度がパラ-キシレンの融点より以上に過熱されない限界のワット数を求める実験を行なった。この場合、ピストン圧力に対し、結晶層高 17cm の場合、塔底温度がパラ-キシレン融点に止まっているかどうかを検討し、圧力に対する限界の供給熱量を求めた（実際には規準にとった層高を変えても、高さが極端に小さい範囲を除いては顕著な差異は認められなかった）。この限界点を正確に求めることは困難で、その限界点がある範囲内にあることを知り得ただけであるが、Fig. 9 に示した結果から判るように、圧力が高くなるほど、ほぼそれに比例して装置の精製処理能力を増大しうることがわかった。

§ 7. 精製過程における熱移動の解析

Fig. 5 で示されているように、精製過程に温度の急上昇する位置が次第に移動していくことがわかるが、この移動速度は塔底部からの液体の上昇速度と結晶層を通過する際の液の結晶化による結晶生成熱とに関連する。この晶別精製塔内の過程を次の仮定に基づいて検討した。

〔仮 定〕

- i) 結晶層の密度は塔中で変化せず一定
- ii) 結晶層による軸方向の熱伝導は無視する。
- iii) 系外からの熱の流入を無視し、半径方向には流速および温度の分布はないものとする。
- iv) 装置内に挿入した熱電対は粒子および流体の温度を区別せず、両者の平均温度を示すものとする。
- v) いずれの位置でも、液相全体の濃度と温度とは平衡状態を保つものとする。

S, L, V を結晶、それに付随する降下液、および上昇液の流量、 G, H, E をそれぞれの塔内ホールドアップ、 $C_p, C_p',$ を液および結晶の比熱、 T を塔底より高さ Z 、加熱板に電流を通じてより θ 分における平均温度とする。また実験条件の温度範囲（ $-5 \sim 13.3^\circ\text{C}$ ）では、パラ-キシレンの結晶と平衡にある液濃度は次の一次式で近似できる。

$$C(T) = 1 - B(T_1 - T) \quad (2)$$

$$T_1 = 13.263^\circ\text{C}$$

$$B = 0.024^\circ\text{C}^{-1}$$

Fig. 9 Condition for the stable operation for purification

$C(T)$ は温度 T の平衡パラ-キシレン濃度である。濃度はパラ-キシレンのモル分率で表わす。この式を用い結晶層内を上昇する液は常に結晶層と平衡であることを仮定しているので結晶生成熱を考慮して、

$$(C_p'G + C_p'H + C_p'E) \frac{\partial T}{\partial \theta} = -(V \cdot B \Delta H + C_p'V - C_p'S - C_p'L) \frac{\partial T}{\partial Z} \quad (3)$$

境界条件として

$$\theta = 0 \text{ で } Z \geq 0 \quad T = T(0, Z) = T_0 \text{ (供給温度)}$$

$$Z = 0 \text{ で } \theta > 0 \quad T = T(\theta, 0) = T_1 \text{ (パラキシレン融点)}$$

この境界条件に実際の装置が完全に一致しているとはいえないが、第一近似としては十分であろう。(3) 式を Laplace 変換して容易に解が得られる。

$$T(\theta, Z) = T_0 + (T_1 - T_0) \mathcal{L}^{-1} \left(e^{-\frac{(C_p'G + C_p'H + C_p'E)SZ}{(C_p'V + V \cdot B \Delta H - C_p'S - C_p'L)/S}} \right) \quad (4)$$

すなわち $Z = Z_0$ における温度急上昇までの時間 θ_0 と塔底部取出し液速度 v とは (5) 式を用いて、(6) のとき直線関係が得られる。

$$V = \{(1 - E)V_0 - v\} / A \quad (5)$$

$$\frac{1}{\theta_0} = \frac{\frac{1}{A} V_0 (1 - E) (C_p' + B \Delta H) - C_p'S - C_p'L}{Z_0 (C_p'G + C_p'H + C_p'E)} - \frac{(C_p' + B \Delta H) \cdot v}{A Z_0 (C_p'G + C_p'H + C_p'E)} \quad (6)$$

V_0 は単位時間に塔底より上昇あるいは取り出される全液流量である。

ガラス製向流塔で底部より 2.3cm および 4.0cm の位置の熱電対により温度を測定し、精製液取出し速度

Fig. 10 $1/\theta_0$ vs. ν

(ν) を種々変えた場合のその位置の温度急上昇までの時間 (θ_0) を求めた。実験値は図中○または×によって示されているが、点線のように $1/\theta_0$ と ν とが直線関係にあることがわかる。結晶化過程に関し完全に平衡の成立している場合は (6) 式で表わされるが、これは図の直線 (a) で表わされる。また同時に結晶化を無視し、それによる熱の出入を考えない場合も、上記の解析と全く同じ取扱いが可能であり、その際の $1/\theta_0$ と ν との関係を示したのが直線 (b) である。これらの理論式の計算には、 $\epsilon=0.4$, $V_0=27$ [cm³/min], $u=1.3$ [cm/min] など、実際の実験より得られた数値を用い、 B , ΔH , C_p , C_p' は文献⁵⁾ よりの値を利用した。理論式自体がこの過程を十分に表わしているとはいえないが、実験結果が直線 (b) よりはるかに直線 (a) に近いことから見ても、塔内は平衡に近く、上昇液の再結晶過程がかなり行なわれていることがわかる。塔底よりの取出し液は、もちろん、塔底加熱部の供給熱量に比例して増大しうが、一定の供給熱量では、図からわかるごとく、向流する二相が平衡に近づくほど一すなわち上昇液の再結晶が十分行なわれるほど一塔底より取出しうる流量が増大することが理解される。すなわちこのような向流晶別精製塔での精製過程には、取出し液純度を高めるためにも、また取出し液量を増大させるためにも、塔内での再結晶過程が非常に重要であることが明らかとなった。

§ 8. 向流晶別精製装置内の移動過程の解析

§ 7 の完全な平衡にもとづいた簡単な解析から、塔内向流過程が単なる結晶の周りの付着液の洗滌のみならず、結晶と液間の再結晶過程が大きな役割を演じており、塔の精製能率、処理能力を増大せしめていることが

Fig. 11

推定されるが、温度と濃度変化を同時に考慮しての解析により、塔内の移動現象をより明らかにすることができる。その場合のモデルとして、Fig. 11 に示したように、降下する結晶層、それに付着している液相、およびそれと向流して上昇する結晶融解液とを考慮する。この場合、向流液間の物質移動を考慮して、§ 7 の場合の仮定のうち (ν) の代りに次の仮定を置く。

〔仮定〕

i') 結晶に付着して降下する液は、その温度で結晶層（パラキシレン結晶）と平衡にある濃度を有する。

ii') 上昇液の再結晶過程は向流する両液間の物質移動過程が律速段階である。また、物質移動速度は上昇液濃度と降下する付着液濃度との濃度差に比例し、その物質移動係数は実験温度範囲内で一定とする。

このような結晶化過程についての仮定は Nernst 以後認められている仮定とも一致しよう⁶⁾。物質移動係数を温度によらぬとしたのは数学的な便宜上からである。

上昇液について物質収支をとると、

$$E \frac{\partial C_L}{\partial \theta} = -V \frac{\partial C_L}{\partial Z} - ka(C_L - C_s) \quad (7)$$

次に単位時間に結晶付着液内に移動する量と結晶と平衡にある付着液内の変化量との差が結晶化する量に相当するので、単位体積中で結晶として晶出する量は次式で与えられる。

$$ka(C_L - C_s) + L \frac{\partial C_s}{\partial Z} \quad (8)$$

したがってそれに伴う結晶生成熱 (8) 式が負ならば融解が起こっていることになるが) と上昇液などによる熱量とから、次のエネルギー収支の式が成立する。

$$\begin{aligned} & (C_p'G + HC_p + C_pE) \frac{\partial T}{\partial \theta} \\ &= C_p'S \frac{\partial T}{\partial Z} + C_pL \frac{\partial T}{\partial Z} - C_pV \frac{\partial T}{\partial Z} \\ &+ \Delta H \cdot \left[ak(C_L - C_s) + L \frac{\partial C_s}{\partial Z} \right] \quad (9) \end{aligned}$$

平衡関係の (2) 式 $C_s = 1 - B(T_1 - T)$ を用いて、(9) 式を書きかえると、

$$\frac{(C_p'G + C_pH + C_pE)}{\Delta H \cdot B} \frac{\partial C_s}{\partial \theta}$$

$$= - \frac{(C_p V - C_p' S - C_p L - \Delta H \cdot B \cdot L)}{\Delta H \cdot B} \frac{\partial C_s}{\partial Z} + ak(C_L - C_s) \quad (10)$$

ここで

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{ka} \frac{C_p' G + C_p H + C_p E}{\Delta H \cdot B} \\ \beta &= \frac{(C_p V - C_p' S - C_p L - \Delta H \cdot B \cdot L)}{\Delta H \cdot B} \frac{1}{ka} \\ \tau &= E/ka \\ \delta &= V/ka \end{aligned} \right\} \quad (10')$$

とすれば、(7)、(10) 両式はそれぞれ次のようになる。

$$\alpha \frac{\partial C_s}{\partial \theta} + \beta \frac{\partial C_s}{\partial Z} = (C_L - C_s) \quad (11)$$

$$\tau \frac{\partial C_L}{\partial \theta} + \delta \frac{\partial C_L}{\partial Z} = -(C_L - C_s) \quad (12)$$

θ および Z を次のように座標変換すると、(11)、(12) 式は

$$y = \frac{1}{\alpha\delta - \beta\tau} \{\alpha Z - \beta\theta\} \quad (12')$$

$$x = \frac{1}{\alpha\delta - \beta\tau} (\delta\theta - \tau Z) \quad (11')$$

次のようになる。

$$\frac{\partial C_L}{\partial y} = -(C_L - C_s) \quad (12'')$$

$$\frac{\partial C_s}{\partial x} = (C_L - C_s) \quad (11'')$$

この場合の境界条件は次のように表わすことができるであろう。

$$x=0, \quad y>0 \quad C_s=C_0 \quad (13)$$

$$y=0, \quad x>0 \quad C_L=C_1 \quad (14)$$

C_0 は塔内の初期の母液濃度であり、 C_1 はパラキシレンの融点における平衡濃度 (=1) である。境界条件 (13) 式は濃度帯の先端が到達するまで、初期濃度が保たれること、(14) 式は温度関係式を満足せしめる上昇液の移動速度をあらわし、§7 の際の境界条件とは異なり、加熱板付近の液濃度が瞬間的に 1 になるのではなく、解 (15) (16) から推算できるように指数関数的に 1 に近づくことを意味している。

このように向流晶別精製装置内の移動過程は (11''), (12'') の偏微分方程式として表わされるが、これは充填層での非定常吸収過程を表わす方程式と全く類似であり、Chemical Process Principles⁷⁾ におけるごとく解を得るこ

とができる。その結果、

$$\frac{\partial C_L}{\partial y} = -(C_1 - C_0) e^{-(x+y)} I_0(2\sqrt{xy})$$

$$C_L = K(x) - (C_1 - C_0) e^{-x} \int_0^y e^{-y} I_0(2\sqrt{xy}) dy$$

$y=0$ で $C_L=C_1$ なので、 $K(x)=C_1$

$$C_L = C_1 - (C_1 - C_0) e^{-x} \int_0^y e^{-y} I_0(2\sqrt{xy}) dy$$

$$\frac{C_L - C_1}{C_1 - C_0} = 1 - e^{-x} \int_0^y e^{-y} I_0(2\sqrt{xy}) dy \quad (15)$$

同様に

$$C_s - C_0 = (C_1 - C_0) e^{-y} \int_0^x e^{-x} I_0(2\sqrt{xy}) dx \quad (16)$$

x, y が与えられれば、(15)、(16) が図表⁷⁾ に表わされているので、容易に C_L, C_s を知ることができる。ここで I_0 は 0 次の変形第 1 種ベッセル関数である。得られた (15) 式と実験結果とを比較検討するために、塔底より精製液を取出さず、融解液全部を上昇せしめた場合をまず検討する。底部加熱 Watt 数 37.5 で $V=1.1 \text{ cm}^3/\text{min} \cdot \text{cm}^2$ 、また実際のピストンははじめの高さ 21.2 cm から平均 1.2 cm/min で降下する ($Z=21.2-1.2\theta$)。この場合ピストン位置の C_L および C_s を求めるための座標 x, y は、 ka/V や H が不明なので、それらを A と b にまとめてあらわすと、

$$y = (A/b) \{6.28 - 0.89\theta + 1.8 \cdot b \cdot \theta\}$$

$$x = 0.312(A/b) \{-21.2 + 3\theta\}$$

$$A = ka/V,$$

$$b = \{C_p - (C_p - C_p')G\}$$

$$- \frac{EV_0}{V} \{(C_p - C_p')G - \Delta H \cdot B \cdot H\}$$

となる。ここで他に E の値も必要であるが、ここでは §5 で得られた 0.4 をそのまま用いてある。その他の数

Fig. 12 C_L vs. θ (theory and experiments)

Fig. 13 $1/\theta_0$ vs. v (theory and experiments)

値には次のものを用いた。

$$C_p = 0.32 \text{ [cal/cm}^3 \cdot ^\circ\text{C]}$$

$$C_p' = 0.28 \text{ [cal/cm}^3 \cdot ^\circ\text{C]}$$

$$\Delta H = 32.5 \text{ [cal/cm}^3]$$

$$B = 0.024 \text{ [}^\circ\text{C}^{-1}]$$

(A/b) と b の値が種々異なる場合の C_L の計算結果を Fig. 12 に示した。また、同時にこの条件下での実験結果をもあわせ図示した。実験結果は誤差もかなり大きく、また時間的に H. T. U. の変化することも推定され、理論結果と一致せしめるのは困難であるが、 $A/b=5$, $b=0.3 \sim 0.33$ が一応実験結果に近い条件といえよう。

したがってこの操作条件での平均 H. T. U. はほぼ $0.61 \sim 0.66 \text{ cm}$, $ka=1.1 \sim 1.2 \text{ min}^{-1}$ 程度に相当する。

実験誤差のため、このような数値をもとにして論ずるのは危険であるが、塔底から液拔取りにより、上昇液量が減少した場合でも、上の ka 値とその条件での V の値などから、 x, y を求めて、塔内変化の検討を行なうことができる。このようにして式 (16) より C_s 、さらに T を算出して、Fig. 10 に示された実験結果と比較したものが Fig. 13 である。(a) は $(T-T_0)/(T_1-T_0)=0.5$, (b) は $(T-T_0)/(T_1-T_0)=0.9$ の曲線であり、理論解が実装置のきわめて大胆な近似であり、また実験誤差の大きいことを考えると、これらの理論解が実験と比較的よく一致しているといえるであろう。

【付 記】 本研究を行うにあたり、各種キシレン異性体を供与された帝人株式会社には厚く謝意を表す。

Nomenclature

- A : cross-sectional area of the column [cm²]
 a : interfacial area between the rising and falling liquid phases [cm²/cm³]
 B : determined by equation (2) [°C⁻¹]
 C : mol. fraction of *p*-xylene
 C_L : mol. fraction of *p*-xylene in the rising liquid phase
 C_s : mol. fraction of *p*-xylene in the falling liquid phase
 C_p : heat capacity of liquid xylenes [cal/cm³·°C]
 C_p' : heat capacity of *p*-xylene crystals [cal/cm³·°C]
 E : hold-up of the rising liquid phase in the column [cm³/cm³]
 G : hold-up of the crystals in the column [cm³/cm³]
 H : hold-up of the adsorbed liquid phase [cm³/cm³]
 ΔH : heat of fusion of *p*-xylene crystals [cal/cm³]
 k : mass transfer coefficient [cm³/min·cm²]
 L : flow rate of liquid adsorbed in the crystal bed [cm³/min·cm²]
 S : flow rate of crystals falling down the column [cm³/min·cm²]
 T : temperature [°C]
 T_1 : melting point of *p*-xylene [°C]
 T_0 : initial temperature of the column [°C]
 u : falling velocity of the piston [cm/min]
 V, V' : flow rate of liquid rising upwards [cm³/min·cm²]
 V_0 : the change of the volume of the column [cm³/min]
 v : volume rate of the product drawn from the bottom of the column [cm³/min]
 W : heat supplied at the bottom of the column [watt]
 x : determined by Eq. (11')
 y : determined by Eq. (12')
 Z : distance from the bottom of the column [cm]
 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$: determined by Eq. (10')

θ : time [min]
 ϵ : void fraction in the column

Literature cited

- 1) Findlay, R. A.: *U. S. P.*, 2, 617,273 (1952); McKay, D. L.: *U. S. P.*, 2,823,242 (1958); Findlay, R. A.: *U. S. P.*, 2, 898,271 (1959) and others
- 2) McKay, D. L., G. H. Dale, and J. A. Weedman, : *Ind. Eng. Chem.*, 52, 197 (1960); R. A. Findlay, and D. L. McKay, : *Chem. Eng. Progr. Symposium Series*, 55, No. 25 (1959)
- 3) Findlay, R. A. et al.: "Separation by Crystallization in Advances in Petroleum Chemistry and Refining", 1, 119 (1960) Interscience Publisher New York.
- 4) Rossini, F. D. et al.: *Journal of Research of National Bureau of Standard*, 36, 129 (1946); Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbon and Related Compounds, National Bureau of Standard (1953)
- 5) Perry, J. H.: *Chemical Engineers' Handbook* 3rd ed., 227, McGraw-Hill (1950)
- 6) Heertjes, P. M. and Ong Tjing Gie: *Brit. Chem. Eng.*, June, 413, 1960.
- 7) Hougen, O. A. and K. M. Watson, : *Chemical Process Principles Chart*, 216 (1943), John Wiley and Sons; Marshall, Jr. W. R., and R. L. Pigford, : "The Application of Differential Equations to Chemical Engineering Problems, p.163 (1947) Univ. Delaware.

新刊書紹介

「化学反応工学」

Octave Levenspiel 著: "Chemical Reaction Engineering
(An Introduction to the Design of Chemical Reactors)"

John Wiley & Sons., (1962), p. 501

化学反応工学については、これまでいくつもの教科書や解説書が出版されているが、この書はまた少し異なった特色を持っていると思われたのです。にごそんじの方も多いと思うが、紹介したい。この書では Hougen, Watson の書や Smith の著書の書かれた頃に比して、より発展した現在までの反応工学的研究が全般的によくまとめられており、反応装置設計に関する考え方も図や表を使って、わかりやすく説明されている。理想反応器の設計に関する解説の後に、実際の反応装置内で必然的に伴われる装置内拡散とか混合の問題が章を新らたにして論じら

れている。この部分は著者自身の興味を持っている所でもあり、モデルの問題、それについての考え方、反応収率に及ぼす影響などが著者自身の最近の研究をも含め、懇切丁寧に説明されている。不均一系反応装置について各論も簡潔で、反応工学の概要を知るのが容易である。各所に例題もありまた計算問題も多いが、むしろ著者自身の考え方や討論の方が面白く、この分野の入門書としても、また解説書としても興味深い本と思われた。

各章の題目を示すと下記のとおりでである。

1. Introduction
2. Kinetics of Homogeneous Reactions
3. Interpretation of Batch Reactor Data
4. Introduction of Reactor Design
5. Single Ideal Reactors
6. Design for Single Reactions
7. Design for Multiple Reactions
8. Temperature and Pressure Effect
9. Nonideal Flow
10. Mixing of Fluids
11. Introduction to Design for Heterogeneous Systems
12. Noncatalytic Fluid-Solid Reactions
13. Heterogeneous Fluid-Fluid Reactions
14. Solid-Catalysed Fluid Reactions

[H. I.]