メチルクロロシラン合成の工学的研究*

村 田 芳 治**

1. 緒 言

銅を触媒にして微粉の珪素と塩化メチルからメチルクロロシランを合成する反応は Rochow⁵⁾ らによって開発されたもので、直接合成法とよばれ、この方法によって珪素樹脂の中間体を製造している。

珪素と塩化メチルの反応はきわめて複雑な同時反応で多数の反応が含まれる。300~350°C の反応温度では主反応は、 $\text{Si} + 2\text{CH}_3\text{Cl} \longrightarrow (\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ で、ジメチルジクロロシラン (DDS) が生成するがその他に

etc

の反応が同時に起きると考えられている。反応生成物中の DDS の含有量は主として反応温度、触体***中の銅の含有量によって変化する。銅の含有量についてはさきに10%のとき DDS の含有量が最高になるとの結論が得られた。本研究では銅の最適含有量におけるメチルクロロシランの合成反応を工学的に検討した。

同時反応の解析は複雑で、これには Watson^{1,2)}、永廻⁴⁾らの研究がある。これらの研究では、生成物の全成分について解析し、それぞれの反応速度表式を求めて検討しているが、この結果を装置設計に使用する場合は複雑な計算を必要とする。

メチルクロロシランの直接合成法では、DDS の生成反応が主反応であるが、その他に前記のようにメチルトリクロロシラン (MTS)、トリメチルクロロシランなどの生成反応があってこれらを無視できないので、DDS の単一反応として近似的に取扱うことには問題がある。本報では生成物中の DDS と MTS の二成分に着目して、それぞれの反応速度表式を推定し、反応操作条件の検討を行なった。

2. 実験装置と操作法

1) 反応装置 本研究は小規模のパイロットプラントで行なったが、実験装置の概略を Fig. 1-a に、反応器の詳細を Fig. 1-b に示す。反応器は図に示すように内径 75mm のステンレス製の攪拌式流動反応器³⁾を用いた。この反応は発熱反応であるため反応温度が半径方向、軸方向ともに均一に保持できるよう反応器の加熱用電熱線を上下4段に分けて巻き、また軸を中空にし攪拌軸から放熱できるようにした。反応温度は図のように8カ所で測定され、各熱電対も半径方向に移動させて、半径方向の温度分布をも調べた。反応によって生成する不凝縮ガスは乾式流量計で測定した。

2) 使用材料 珪素は市販の99%純度のものを粉碎して-100~+200メッシュの範囲の粒子を使用し、銅は-400メッシュのものをを用いた。本研究では銅の含有量を10%として行なった。

3) 実験操作法 珪素と銅をよく混合して反応器に充填し水素を通じながら370°Cにあげ、塩化メチルを $W/F=0.72$ [kg/mol/hr] で通じ、生成物の見掛け収率(塩化メチルに対する生成物の重量比)が一定値に達するまで活性化反応を行なう(この実験ではおおむね3時間を要した)。次に反応温度で調整反応 ($W/F=0.72$) を2時間行なってから、実験条件の W/F に調節し十分な時間をおいてからサンプリングした。

4) 生成物の分析 生成物の分析は Fenske の一輪環を (1.6φmm) 充填した内径 18mm、高さ 2,100mm (全還流時の理論段数 80~85 段) の蒸留塔でまず分別蒸留して各成分に分け、ついで Cl% を化学分析で求め、理論値との差異を他成分の混入によるものとして Cl% を補正して各成分量を決めた。この塔を用いて得た蒸留曲線の一例を Fig. 2 に示す。DDS と MTS の分離は還流比 100~120 で行なったが、図から満足すべき分離が行なわれたことがわかる。

3. 実験結果と整理

1) 線速度の影響 総括反応速度に及ぼす拡散過程の影響は W/F の値を一定にして線速度を変えることによって推定される。本研究では触体量 500gr, 1,800gr

* <The Kinetic Studies on the Direct Synthesis of Methylchlorosilane>

Received on September 4, 1963

** Yoshiharu Murata (Tokyo University of Agriculture and Technology)

*** 珪素と銅との混合物体 (contact mass) という。

Fig. 1-a Schematic diagram of experimental apparatus

1. CH₃Cl inlet
2. product outlet
3. contact mass charge tap
4. thermocouple

Fig. 1-b Details of reactor

の2種類について、反応温度 300°C、攪拌速度 300 r.p.m. で、種々の W/F で反応して、得られた生成物の見掛け収率、比重^{*}、Cl% を比較した。この結果を Fig. 3 に示す。図で触体量による上記の値の差異が認められないので、この実験範囲では拡散の影響を無視することができ、したがって反応過程が律速であると考えられる。

2) 反応器の温度分布 攪拌式流動層では攪拌力で流動しているので、温度分布は流動層ほど均一ではないが、固定層より遙かに均一性がある。各段の加熱電流を

^{*} これらが等しいことは同一触媒では生成物の組成が同一であると考えられる。

Fig. 2 Distillation curve of methyl-chlorosilanes

Fig. 3 Effect of linear velocity for pseudo yield

調節することによって、本反応器では $\pm 5^\circ\text{C}$ の範囲で反応温度を調節できた。Fig. 4 に反応温度の分布の一例を示す。

3) 残存触体量の推定 この反応では珪素は反応の進行に伴って消費されるので、塩化メチルの供給量を一定に保っても、 W/F は刻々変化することになる。よって反応前後の W を求め、次のように補正を行なった。

いま反応開始から任意時間後の残存触体量を W [kg] としそれまでに得られた生成物の量を w [kg] とすれば次の関係がある。

$$W = W_0 - aw \quad (1)$$

ただし W_0 : 反応開始時触体量 [kg]

a : 生成物の単位重量当り含まれる Si 量 [kg/kg]

反応生成物を化学分析して a を求めた結果、本研究で用いた触体および反応条件では $a = 0.21$ となった。(1) 式から求めた残存触体量と実測値とは 3% 以内で一致したので、これを用いて W/F の補正を行なった。

a) radial distribution

b) axial distribution

Fig. 4 Temperature distribution in reactor

4) 反応条件と結果

i) 反応温度 珪素と塩化メチルの反応は 350 °C 以上になると異常反応が起きる。一方 300 °C 以下になると触体の活性が低下し、結果の再現性が悪くなるので、300, 325, 350 °C の 3 種類の反応温度で行なった。

ii) W/F W/F を小さくすると触体層は攪拌式流動層から普通の流動層になり、反応状態が変化するので本実験では攪拌式流動層の範囲である $W/F=0.15$ 以上で主として行なった。

iii) 実験結果 得られた結果を Table 1 に示す。表で W/F は (1) 式を用いサンプリング前後の W を求めその平均値を用いて求めた。また n_i すなわち供給塩化メチル 1 モル当りの反応系の全モル数は、塩化メチルの未反応率 n_{ms} に各成分の生成率 n_i と発生した不凝縮ガスの生成率 n_g を加えて求めた。300°, 325°, 350 °C で W/F と各成分の生成率の関係を図示すると Fig. 5-a, b, c のようである。

5) 反応速度表式の推定 本研究ではピストン流と仮定し $Fdn_i = r_i dW$, したがって $r_i = dn_i/d(W/F)$ によって反応速度表式を定義し、 r_i が (2) 式のように温度 T , 塩化メチルの分圧 P_{ms} の関数 $\phi_i(T)$, $\phi_i(P_{ms})$ の積の実験式で表わされるものとした。

(a) at 300 °C

(b) at 325 °C

(c) at 350 °C

Fig. 5 Experimental results

$$r_i = \phi_i(T) \phi_i(P_{ms}) \quad (2)$$

実験結果から DDS と MTS について $\phi_i(T)$, $\phi_i(P_{ms})$ を決定するとともに、 P_{ms} と塩化メチルの反応率 x の関係を求め r_i を (3) 式のように x と T の関数として求

Table 1 Experimental result

Run No.	Reaction temp. [°C]	W/F [kg/mol/hr]	Feed CH ₃ Cl [gr]	Product [gr]	Analysis of reaction mass [mol/feed CH ₃ Cl mol] × 100					n_{me} unreacted MeCl	n_g Produced inert gas	Total moles per feed MeCl n_t^*	P_{me}^* $\left(= \frac{n_{me}}{n_t} \right)$	Conversion x
					n_{H_2} (MeH ₂ SiCl) (MeHSiCl ₂)	n_H	n_T (MeSiCl) (MeSiCl ₂)	n_M (MeSiCl ₂)	n_D (MeSiCl ₂)					
1	300	0.762	329	364.5	0.49	0.34	2.94	3.88	32.3	11.6	3.2	0.548	0.212	0.884
2	"	0.328	358	315	0.50	0.77	1.76	2.87	24.6	27.1	3.2	0.608	0.445	0.724
3	"	0.364	375	361	0.84	1.27	1.39	3.34	27.0	29.6	3.2	0.666	0.445	0.704
4	"	1.650	287	349	0.69	0.97	2.15	4.22	34.1	10.3	3.2	0.557	0.185	0.897
5	"	0.665	208	229	0.90	1.25	3.92	3.57	31.2	15.3	3.2	0.583	0.262	0.847
10	325	0.670	367	417	0.90	1.40	3.66	5.02	31.7	8.3	6.2	0.567	0.147	0.917
11	"	0.252	445	388	0.98	2.49	1.63	3.54	26.6	25.1	6.2	0.666	0.377	0.749
12	"	0.161	466	358	0.77	2.26	1.13	2.62	21.5	38.1	6.2	0.726	0.525	0.619
13	"	0.333	302	281	0.88	2.19	2.10	4.29	24.6	12.4	6.2	0.526	0.236	0.876
14	"	0.394	376	396	0.79	3.16	2.14	3.41	29.5	13.1	6.2	0.583	0.224	0.869
15	"	0.091	625	263	0.32	0.68	0.63	2.57	10.5	59.8	6.2	0.807	0.744	0.402
20	350	0.741	341	373	0.52	1.70	4.30	7.90	26.8	3.6	16.0	0.608	0.59	0.964
21	"	0.388	405	443	0.76	3.58	2.94	7.50	24.4	7.6	13.0	0.598	0.127	0.924
22	"	0.141	505	417	2.56	2.36	1.26	5.00	17.9	29.7	10.0	0.685	0.438	0.703
23	"	0.171	577	433	0.42	4.84	0.96	5.05	14.2	35.8	11.0	0.723	0.495	0.642
24	"	0.252	482	383	0.84	4.83	0.45	4.15	18.6	36.1	10.4	0.758	0.462	0.639
25	"	0.212	431	417	0.60	4.88	1.80	7.00	20.7	16.4	11.4	0.622	0.261	0.836

* $n_t = n_{H_2} + n_H + n_T + n_M + n_D + n_{me} + n_g$

めた。

$$r_i = \phi_i(T) \Phi_i(x) \quad (3)$$

i) P_{m_i} と x の関係 この反応は複雑で P_{m_i} と x の関係を量論的に決定できないので実験的に求めた。反応系の全圧を P とすれば $P_{m_i} = (n_{m_i}/n_t)P$ の関係がある。ここで n_{m_i} は定義により $n_{m_i} = 1 - x$ で与えられ、 n_t と x の関係は実験値をプロットした Fig. 6 から次式のように決めた。

$$n_t = 1 - 0.48x$$

本研究では $P=1$ 気圧で行なっているので P_{m_i} と x の関係は次式で与えられる。

$$P_{m_i} = \frac{1-x}{1-0.48x} \quad (4)$$

ii) DDS の反応速度表式の推定 Fig. 5 で図上微分法によって r_D を求め、これを P_{m_i} に対して両対数紙にプロットすると Fig. 7 のように直線になるので $\phi_D(me)$ は $(P_{m_i})^m$ の関数型で表わされる。図の傾斜から m を求めると次式を得る。

$$\phi_D(P_{m_i}) = (P_{m_i})^{1.85} \quad (5)$$

ついで Fig. 7 から各温度に対する $\phi_D(T)$ を求め、これを $1/T$ に対してプロットすると Fig. 8 のようになる。図から $\phi_D(T)$ は

$$\phi_D(T) = Ae^{-B/T} \quad (6)$$

の関数型で表わされることが推定され、図より A, B の値を決定すると $A=5,420, B=4,714$ を得る。よって

$$\phi_D(T) = 5,420e^{-4,714/T}$$

上式と (4), (5) 式から r_D は次のようになる。

$$r_D = 5,420e^{-4,714/T} \left(\frac{1-x}{1-0.48x} \right)^{1.85} \quad (7)$$

iii) MTS の反応速度表式 r_M の推定 DDS と全く同様にして r_M を求めると Fig. 7, 8 から次式を得る。

$$r_M = 3.73 \times 10^7 e^{-11,305/T} \left(\frac{1-x}{1-0.48x} \right)^{1.54} \quad (8)$$

4. 反応速度表式の検討

DDS と MTS の反応速度表式を (7), (8) 式のように推定したが、これらの式を用いて W/F に対する n_D, n_M の値を求め実験値と比較してみる。いま i 成分の速度表式を

$$r_i = \phi_i(T) \Phi_i(x)$$

とし、 i 成分の生成率を n_i とすれば

$$Fdn_i = r_i dW$$

$$\therefore W/F = \int_0^{n_i} \frac{dn_i}{r_i} = \int_0^{n_i} \frac{dn_i}{\phi_i(T) \Phi_i(x)}$$

いま i 成分の生成率 n_i と反応率 x_i の間に次の (9) 式の関係があれば上式は積分可能な (10) 式となる。

Fig. 6 Relation between n_t and x

Fig. 7 Relation between P_{m_i} and r_i for DDS & MTS

Fig. 8 Relation between $\phi(T)$ and $1/T$ for DDS & MTS

$$n_i = \alpha_i f_i(x) \quad (9)$$

$$W/F = \int_0^x \frac{\alpha_i f_i'(x)}{\phi_i(T) \Phi_i(x)} dx = \frac{\alpha_i}{\phi_i(T)} \int_0^x \frac{f_i'(x)}{\Phi_i(x)} dx \quad (10)$$

したがって同時反応においても (9) 式が成立すれば、単一反応と同様に (9), (10) 式から容易に n_i と W/F の関係を求めることができる。本報ではまず実験的に (9) 式を求め、これと (10) を用いて n_i と W/F の関係を計算し、これを実験値と比較することによって反応速度表式 γ_i を検討した。

i) DDS について n_D と x の関係をプロットすれば Fig. 9 のようになる。図から (9) 式は次の 1 次式で近似される。

$$n_i = \alpha_i x \quad (11)$$

各温度における α_D を求め、これを t の 2 次式で表わすと

$$\alpha_D = -3.6 \times 10^{-5} t^2 + 2.13 \times 10^{-2} t - 2.78$$

となる。(7), (11) と (10) 式から n_D と W/F の関係を求め実験値と比較すると Fig. 10 のように両者はよく

Fig. 9 Relation between x and n_D

Fig. 10 Comparison between observation and calculated values for DDS

Fig. 11 Relation between x and n_M

Fig. 12 Comparison between observed and calculated values for MTS

一致している。

ii) MTS について n_M と x の実験値を両対数紙にプロットすると Fig. 11 のようである。図から n_M と x の関係は

$$n_M = \alpha_M x^l \quad (12)$$

の形で表わされることがわかる。0.5 < x < 0.95 の範囲で l を求めると

$$l = 1.20$$

次に α_M を α_D と同様にして t の 2 次式で表わすと次式

$$\alpha_M = 1.52 \times 10^{-5} t^2 - 9.06 \times 10^{-3} t + 1.39$$

を得る。(8), (12) と (10) 式から DDS と同様にして n_M と W/F の関係を求めると Fig. 12 のようになり計算値と実験値はよい一致を示している。

5. 考 察

本報で DDS と MTS の反応速度表式 γ_D , γ_M を求め、この結果を用いて n_D , n_M と W/F の関係を求める近似

的取扱い方法を示し、実験値との比較を行なったが、Fig. 10, 12 に示すようにかなりよい一致を示した。したがって同時反応でも (9) 式の近似式が成立する場合は反応速度表式 r_i を用い、単一反応のように反応条件の検討、反応装置の設計を行なうことができる。ここでは反応条件を検討した結果の一例をのべる。

i) S. T. Y. について DDS の空時収率 S. T. Y. (DDS mol/kg contact mass hr) は次式で与えられる。

$$S. T. Y. = \frac{Fn_D}{W}$$

上式に (10) 式を代入しさらに (7), (11) 式を代入すれば、

$$S. T. Y. = \frac{5,420e^{-4.714/273+t}}{-3.6 \times 10^{-5}t^2 + 2.13 \times 10^{-2}t - 2.78} \times \int_0^x \left(\frac{1-0.48x}{1-x} \right)^{1.85} dx$$

となる。上式によって 300, 325, 350°C における x と S. T. Y. の関係を求め図示すると Fig. 13 のようである。

ii) DDS と MTS の生成率の関係 珪素樹脂の中間体として、DDS と MTS はともに重要なものであるがその用途から DDS がより重要で、その生成率の大きい反応条件が望ましい。反応生成物中の DDS と MTS の二成分だけに着目して次式のように X で DDS のモル分率を表わすと X の値が大きいほうが望ましいことになる。

$$X = \frac{n_D}{n_D + n_M} \quad (13)$$

(13) 式に (11), (12) 式を代入して 300, 325, 350°C の x と X の関係を求めた結果を示すと Fig. 13 のようになる。

Fig. 13 で反応温度が低くなると S. T. Y. は減少するが、 X が大きくなるので、反応温度はできる限り低いほうがよい。したがって触体は低温で活性を有するものが

Fig. 13 Relation between x , S. T. Y. and X

望まれる。

6. 総括

銅を触媒とした珪素と塩化メチルからメチルクロロシランを合成する反応は 5 種以上の反応が含まれる同時反応であるが、本研究では 300~350°C の温度範囲で反応生成物の主要成分である DDS と MTS に着目して反応速度表式を求め、(9) 式が成立するとき同時反応でも単一反応と同様に (10) 式で近似的に反応条件の検討や反応装置の設計が可能であることを示した。

[付記] 本研究を行なうに当ってご指導とご鞭撻をいただいた元日本珪素樹脂専務取締役故奥川幸造氏およびご援助をいただいた同社研究員の方々に厚く感謝いたします。

Nomenclature

A : experimental constant defined as Eq. (6)	P : total pressure	[atm]
a : amount of silicone per mass of product	S. T. Y.: specific time yield	[D. D. S. mol/kg contact mass hr]
		[kg/kg]
B : experimental constant defined as Eq. (6)	T : reaction temperature	[°K]
F : flow rate of CH_3Cl	t : reaction temperature	[°C]
l : experimental constant	W : contact mass	[kg]
m : experimental constant	W/F : time factor	[kg/mol/hr]
n : mole of unreacted CH_3Cl per mole CH_3Cl	X : defined as Eq. (13)	[-]
	x : conversion of CH_3Cl	[-]
n_i : mole of produced i component per mole of CH_3Cl feed	α : experimental constant as defined as Eq. (9)	
n_t : total mole of reaction system per mole of CH_3Cl feed	r : rate of reaction	[mol/kg contact mass hr]
P_{m_i} : partial pressure of CH_3Cl	η : pseudo yield	[%]
	ρ : specific gravity of product	[-]

Subscript

D: dimethyl dichlorosilane
g: produced inert gas
H: methyl hydrodichlorosilane
H₂: methyl dihydrochlorosilane

i: *i* component

M: methylchloride
me: methylchloride
T: triethylchlorosilane

Literature cited

- 1) Beckbegery, L. H., Watson, K. M.: *Chem. Eng. Prog.*, **44**, 229 (1948)
- 2) Meyers, D. S., Watson, K. M.: *Natl. petroleum. News. tech.*, **38**, R 388, R 439
- 3) Nagata, S. et al.: *Kagaku Kōgaku*, **16**, 301 (1952)
- 4) Nagasako, N. et al.: *ibid.*, **23**, 291 (1959)
- 5) Rochow, E. G. et al.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **67**, 1057 (1945)

吸熱反応を伴う充填層の伝熱に関する研究*

杉山 幸男**・馬場 孝治**

一般に充填型反応炉の設計および操作にあたっては、その温度分布を時間と位置の関数として計算推測する必要がある。しかしながら層内の粒子の反応の不明確さや層内の伝熱機構の複雑性によって、従来この方面の理論的な考察は完全ではなく、現在のところ種々の仮定に基づき反応モデルを設定しあるいは伝熱機構を簡略化してこれを解析する^{6,8,10)}、図式計算¹⁻³⁾をしてこれを求めるかの状態である。

大きな吸熱をともなう分解反応炉では、反応にともなう反応熱の移動に関連して固体粒子-流体間に温度差ならびに粒子内に温度勾配が生じてくる。当然この吸熱反応炉を解析する場合には、これら温度分布を考慮に入れなければならない。筆者らはさきに⁷⁾かかる吸熱反応を対象として、単一球ならびに充填層について主として反応速度に関する考察を行なったが、本報文では、粒子の比熱を反応熱の項を含んだ温度の関数としてあらわし、粒子-流体間の温度差ならびに粒子内温度勾配を考慮に入れ、層内温度分布に関して電子計算機による厳密な数値解を求め、成型カオリナイト球の吸熱分解反応の実験例と比較検討した。

1. 温度分布数値解法

流れ方向に沿って温度分布が生じてくる吸熱分解反応の充填型反応炉において、その基礎式を誘導するにあ

って次の仮定をおく。

- (i) 層内の粒子の反応は伝熱律速とする。
- (ii) 流入流体の流速は全断面にわたって均一で、層内の半径方向の熱拡散は無視する。
- (iii) 充填層において断熱条件が成立しているものとする。

以上の仮定を設けて粒子内の温度分布を考慮して解析し、層内の粒子の温度分布ならびに流体の温度分布について数値解を導く。

1) 層内の粒子について 粒子内の温度分布が中心対称であるとすれば、

$$c_0 \rho_s \frac{\partial \theta}{\partial t} = \lambda_s \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} - \frac{2}{b-x} \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) - W \rho_s \frac{\partial r}{\partial t} \quad (1)$$

である。式(1)の右辺第三項 $W \rho_s \cdot \partial r / \partial t$ は反応熱に関する項である。一般に反応速度は温度や濃度の複雑な関数であらわされるが、反応が伝熱律速の場合、反応率 r が温度 θ のみの関数であるとする、

$$r = g(\theta)$$

$$\frac{\partial r}{\partial t} = g'(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial t}$$

(1) 式は、

$$\rho_s \frac{\partial \theta}{\partial t} \{c_0 + W g'(\theta)\} = \lambda_s \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} - \frac{2}{b-x} \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) \quad (2)$$

ここで総括的な比熱として反応熱をも考慮に入れた温度 θ の関数 $c(\theta)$ を考える。すなわち

* <Heat Transfer of Packed Bed with Endothermic Reaction>
 Received on October 31, 1963

** Sachio Sugiyama and Takaharu Baba (Department
 Chem. Eng., Nagoya University, Nagoya, Japan)

棚段塔の気液接触面積について—単孔板塔による実験—
(浅野康一・藤田重文, 化学工学, 28, 926~932 (1964))

棚段塔の気液接触面積に関する基礎的データを得るために、液深の浅い単孔板塔を用い写真撮影法により段上における気泡群の表面積を、孔径、溢流堰高、孔を通過する気体の流速、液流量、表面張力、気液の粘度および密度を変えて測定し、これを基礎式を無次元化して得られた関係をもとにして実験式にまとめた。

また、3個の孔をピッチを変えて測定した実験結果も単孔板の実験式と一致することを確かめた。

メチルクロロシラン合成の工学的研究 (村田芳治, 化学工学, 28, 933~940 (1964))
メチルクロロシランの直接合成法は5種以上の同時反応からなり、反応主成分は $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ である。反応温度が300~350°Cの範囲では、拡散過程の影響が無視できるので、反応速度表式は $r_i = \phi_i(T)\phi_i(P_{me})$ の関数型で表わされとし、反応主成分の $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 、 CH_3SiCl_3 の反応速度表式を求めた。

同時反応では反応装置設計に各反応の速度表式を必要とするが、本報では生成物中に主成分がある場合、主要成分の反応速度式だけで設計する近似的方法を示した。

吸熱反応を伴う充填層の伝熱に関する研究 (杉山幸男・馬場孝治, 化学工学, 28, 940~945 (1964))
充填型反応炉の温度分布に関し、若干の仮定を設け、粒子-流体間の温度差ならびに粒子内温度勾配を考慮に入れた基礎式(7)、(12)を誘導し、電子計算機により数値解を求めた。
カオリナイト系粘土の分解反応の実験結果と比較検討し、ほぼ一致することが確かめられた。

多孔質物質から気相への熱伝達——とくに拡散反応の影響—— (河野尚志・坂井 渡, 化学工学, 28, 945~952 (1964))
多孔質固相から気相への熱伝達において、固相の内部で固気相間の反応が起り、灰層を生成するような場合の熱伝達を、反応を伴わない通常の熱伝達と比較して検討した。反応により起る物質の同時移動 ϕ を考慮して、モデルを立て、反応係数を、反応生成気相の顕熱移動による項、反応潜熱移動による項および通常の熱伝達による項で表わした。実験の結果は、筆者らの提案したモデルによりかなり良く説明できることが明らかになった。

超小型液体サイクロンの原液の処理能力 (高坂彬夫・佐々木正芳, 篠崎平馬, 化学工学, 28, 952~956 (1964))
内径15mmのアクリル樹脂製の超小型液体サイクロンおよびこれを並列および直列に組合わせた液体マルチサイクロンの原液の処理能力におよぼす、流入圧力 P_i 、流入管内径 D_0 、並列接続個数 n 、直列接続段数 S の影響を研究しつぎの結果をえた。

1) 内径15mmの超小型サイクロンの原液の処理能力は、

$$Q_f = \sqrt{\frac{P_i(D_i \times D_0)^{0.36}}{6.4}} \quad [\text{m}^3/\text{hr}]$$

2) マルチサイクロンの原液の処理能力は、

$$Q_f = n\{1 - (S-1)R\} \sqrt{\frac{P_i(D_i \times D_0)^{0.36}}{6.4}} \quad [\text{m}^3/\text{hr}]$$

であらわされる。

流れに垂直な円筒の伝熱の熱浸透モデルによる考察 (佐野雄二・西川新三, 化学工学, 28, 956~960 (1964))
非定常円筒伝熱式より、円筒の場合の Nu と接触時間 (Kt/a^2) の関係を求めた。球、円筒、平板に対するこの関係は $Kt/a^2 < 1$ で一致する。平均接触時間をKármánの渦列の周期でとり、 Nu を求め、McAdamsの推奨曲線とはほぼ一致する結果を得た。また、円筒境界層流れを角速度一定の流れとして接触時間を求めた場合も、推奨曲線に一致することはできる。しかし熱浸透モデルは、あくまで境界層流れを著しく単純化したモデルに過ぎず、その適用には限界がある。