液柱塔によるガス側物質移動係数の測定*

恩 田 格三郎**・佐 田 栄 三**

長 坂 実 上**

名古屋大学工学部 化学工学教室

緒 言

液柱塔によるガス吸収の実験は松山⁷⁾により行なわれて以来、その実験結果の精度の高さ、また実験装置および操作の手軽さによって多数の研究者によって行なわれ、拡散係数⁹⁾ および界面抵抗^{1,15)} の測定のように純物理的な吸収の実験や反応を伴うガス吸収すなわち化学吸収の実験^{3,4,10,16)} にも用いられて来た。これら従来の実験では大部分が液を流し、ガスを静止させていた。物質の移動量はガス側の体積減少または液の濃度変化によって求められた。いずれにしても純ガスを使用し、ガス側抵抗のない状態で実験を行なっていた。このような方法で実験するときは、物理吸収で熱の発生または熱の吸収が無視されるような系での実験では浸透説による理論値と実験値はよく一致する。しかし化学吸収では一般に大量の反応熱を発生し、界面付近では濃度変化とともに温度変化(上昇)を伴う。この温度上昇は反応速度、拡散係数、平衡濃度、粘度などの値を大きく変化させる。それゆえに物質移動についてのみの微分方程式から得られる物質移動速度は実際の界面付近の状態を無視した不正確なものとなる。界面付近での温度変化を少なくするためには溶質ガスの分圧を下げるが必要となる。すなわち実験装置全体を減圧のもとで操作するかまたは不活性ガス(たとえば窒素ガス)を加えて溶質ガスの分圧を下げることである。しかし前者にあつては実験装置および操作が複雑になる。また後者にあつてはガス側抵抗について考えることが必要となってくる。そこで液柱塔の利点としての正確さと手軽さを生かし、しかも反応吸収を実験するためには溶質ガスに不活性ガスを加える方法が適当であり、ガス側物質移動係数を求めることが必要になってくる。

液柱塔によるガス側物質移動係数については Hatch & Pigford⁴⁾ の報告があるのみである。彼らはガスを液柱に対して切線方向に流し、ガス流量(ガス流速)、拡散係数、溶質の分圧などの依存性を求め、実験結果を実

験式でまとめている。しかし理論的裏付けはなく、また一般性に乏しい。そこでわれわれは円筒座標を用いてガス側物質移動係数の理論式を導き、理論式導出のときのモデルに近い、比較的単純な流れの系により実験を行なった。さらに理論値と実験値を検討した。実験に用いた系としては水素、窒素および酸素中への水の蒸発を行なった。また理論式の導出のときの仮定(ガスと液流速が等しい)は実際の測定上不便であり、この仮定をとり去った、すなわちガスと液流速が必ずしも等しくない場合について実用上都合のよい実験式を得た。

理 論

液柱塔によるガス吸収機構は非定常と考えられ、Higbie の浸透説が適用される。このとき、液側物質移動係数を測定する場合には液中の拡散距離に比し液柱半径が十分に大きく、吸収面が事実上平面であると考えてもその誤差は無視しうほどの小さい。

従来はこの考えに従って理論式が導出されていた。しかしガス側の拡散距離は液柱半径に對し無視しえぬほど大きく、この場合は後述することく(Fig. 1)液面(界面)を平面と考えることは適当でない。ガス側の物質移動係数を理論的に得るためには液面を円柱面と考え、円筒座標による理論式の導出が必要になってくる。

理論式を導くとき次の3項を仮定する。

- 仮定 1. 液流速は流れの方向および半径方向にも一様である。
2. ガス流速は液流速に等しく流れの方向および半径方向にも一様である。
3. 液側抵抗および界面抵抗は考えない。すなわち液柱表面は一定濃度を保つ。

いま、半径方向にのみ拡散の起こる長い円柱を考える。このとき非定常拡散に準拠した拡散の基礎式は次のようになる。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r D \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (1)$$

初期条件および境界条件は次のごとくである。

$$\left. \begin{array}{lll} r > a & t = 0 & c = c_0 \\ r \leq a & t = 0 & c = c_1 \\ r \rightarrow \infty & t > 0 & c = c_0 \end{array} \right\} \quad (2)$$

* <Measurement of the Gas-side Mass Transfer Coefficient by Liquid Jet>

Received on February 13, 1965

化工協会 東海支部 第10回研究談話会にて発表(昭和39年7月)

** Kakusaburo Onda, Eizo Sada, Minoru Nagasaka (Dept. of Chem. Eng., Nagoya Univ., Nagoya, Japan)

Fig. 1 Theoretical curves for Eq. (9) and Eq. (11)

Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus

これを満足する解²⁾は

$$\frac{c-c_0}{c_1-c_0} = 1 + \frac{\pi}{2} \int_0^\infty \frac{\exp(-Du^2t) [J_0(ur) Y_0(ua) - J_0(ua) Y_0(ur)] du}{u [J_0^2(ua) + Y_0^2(ua)]} \quad (3)$$

ここで J_0 および Y_0 はそれぞれ零次の第一種および第二種の Bessel 関数である。任意の時間 t [sec] における吸収速度 N_t [mol/cm²·sec] は

$$N_t = -D \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=a} = \frac{4(c_1-c_0)}{\pi^2 a} \int_0^\infty \frac{\exp(-Du^2t) du}{u [J_0^2(ua) + Y_0^2(ua)]} \quad (4)$$

である。時間 $t=0 \sim t$ [sec] の平均吸収速度 N [mol/

cm²·sec] は

$$N = \frac{1}{t} \int_0^t N_t dt = \frac{4(c_1-c_0)}{\pi^2 at} \int_0^\infty \frac{[1 - \exp(-Du^2t)] du}{u^3 [J_0^2(ua) + Y_0^2(ua)]}$$

となる。ここで $au = \lambda$ と置くと上式は次のようになる。

$$N = \frac{4a(c_1-c_0)}{\pi^2 at} \int_0^\infty \frac{[1 - \exp(-\frac{Dt}{a^2} \lambda^2)] d\lambda}{\lambda^3 [J_0^2(\lambda) + Y_0^2(\lambda)]} \quad (5)$$

(5) 式が浸透説による、円柱面からの吸収速度の理論式である。また吸収速度をガス側物質移動係数 k_g [cm/sec] と濃度差の積で表わすと

$$N = k_g(c_1-c_0) \quad (6)$$

のようになる。(5), (6) 式を比較すると

$$k_g = \frac{4a}{\pi^2 t} \int_0^\infty \frac{[1 - \exp(-\frac{Dt}{a^2} \lambda^2)] d\lambda}{\lambda^3 [J_0^2(\lambda) + Y_0^2(\lambda)]} \quad (7)$$

となる。(7) 式を次のように変形する。

$$\frac{k_g a}{D} = \frac{4}{\pi^2} \cdot \frac{a^2}{Dt} \int_0^\infty \frac{[1 - \exp(-\frac{Dt}{a^2} \lambda^2)] d\lambda}{\lambda^3 [J_0^2(\lambda) + Y_0^2(\lambda)]} \quad (8)$$

いま、 $Re = aV\rho/\mu$, $Sc = \mu/\rho D$, $Sh = k_g a/D$, $a/t \equiv V$ とすると、(8) 式は

$$(Sh) = \frac{4}{\pi^2} (Re)(Sc) \int_0^\infty \frac{[1 - \exp(-\lambda^2/(Re)(Sc))] d\lambda}{\lambda^3 [J_0^2(\lambda) + Y_0^2(\lambda)]} \quad (9)$$

のように書くことができる。

一方従来の、平面で吸収が起こる場合には、ガス側物質移動係数 k_g はよく知られているように

$$k_g = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D}{t}} \quad (10)$$

で与えられる。(10) 式を (8) 式のように変形して整理すると

$$(Sh) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \{(Re)(Sc)\}^{1/2} \quad (11)$$

となる。

(9) 式と (11) 式を比較するためには両対数グラフ用紙に、縦軸に $Sh = k_g a/D$, 横軸に $(Re)(Sc) = a^2/Dt$ をとり描くと Fig. 1 のようになる。(11) 式は勾配 1/2 の直線となり、(9) 式は (11) 式の直線を漸近線とする曲線になる。図からも解るように $(Re)(Sc) (= a^2/Dt)$ の値が小さいときには (9) 式と (11) 式のへだたりは大きくなる。(9) 式からの $(Sh)_{(9)} = k_g a/D$ と (11) 式からの $(Sh)_{(11)} = k_g a/D$ の値の比 $(Sh)_{(9)}/(Sh)_{(11)}$ は $(Re)(Sc)$ の値が 100 のときには 1.05, また $(Re)(Sc) = 1$ のときには $(Sh)_{(9)}/(Sh)_{(11)} = 1.39$ であるが $(Re)(Sc) = 0.1$ のときには $(Sh)_{(9)}/(Sh)_{(11)}$ は 2.19 になる。

実験装置および操作

実験装置の概略は Fig. 2 に示されている。ポンプ①から出たガスは流量計⑧を通りガス中の水分を完全に除去するために乾燥器⑨を通り、本体④に入る。ここ

を出たガスは捕集器⑥を通り、ここで蒸発した水分は捕集され屋外に放出される。一方液はタンク⑦から水頭圧により本体④に送られ、本体中ではノズルによって液柱を作る。受器によって集められた液は受器の液面を一定に保つための溢流管⑤にいたる。乾燥器③はガラス管にガラス繊維と五酸化磷(P_2O_5)をつめたものである。捕集器⑥にもこれと同じものを用い、実験にはこれを3箇直列につなぐ。本体はFig. 3に示してある。ガスノズル(外管上部)、外管下部、液ノズルおよび受器からなっている。使用したノズルはFig. 4に示してある。受器には約1cm深さにクロシンが浮かせてある。このクロシンの乱れを少なくするために先端の尖ったガラス棒を受器の中央に挿入した。このことにより実験可能な液柱長さの範囲はノズル径0.100cm、液流速200cm/secのとき2.5cmから5.0cmにのぼすことができた。

実験操作について述べる。まず、液を流さないでガスのみを通ずる。このときには捕集器⑥とはほぼ同じ圧力損失を生じるような充填層⑥の方へガスを通す。ガス流速は実測しようと思う流速に近くする。切換えて捕集器の方へガスを通す。ガスを通す前および後に3ヶの捕集器をおのおの秤量することによりガスと空氣の置換による重量の変化を知る。また、このときの値より受器液面からのクロシンの蒸発、ノズル先端からの水の蒸発、ガスの乾燥程度がわかる。秤量後はガスを充填層の方へ通す。次に液を流す。この液流速をガス流速に近い値に調節する。液流量は本実験装置では微調節が困難である。そこで液流速とガス流速が等しくなるように最終的にガス流量を調節する。充填層に通していたガスを捕集器の方へ切換えると同時に時間を計り始める。一定時間後の捕集器の重量増加が全放散量である。

なお、本実験では温度範囲はガス液ともに18~30°Cでガスと液の温度差は0.2°C以内であり、各測定温度に対応する物性値を用いた。液流量は流出液を直接メスシリンダーに取り、測った。液の流量範囲は液流速(v_L)が100~250cm/secとなるような範囲であった。また、ガス流量はFig. 2の流量計②で測った。液柱長さは0.01cmの精度で測定し、2.50~2.70cmの一定の液柱を使った。さらにノズル先端から受器(Fig. 3の中③)上端までの距離(Fig. 3の中の h)は0.4~0.5cmであった。

実験結果および考察

ガス側物質移動係数を測定する前に予備実験を行なった。すなわち本実験に用いる装置(ガス-液並流)で純ガスを使用して液側物質移動係数を測定した。系は炭酸ガス-水および亜硫酸ガス-水であり実験結果はFig. 5

Fig. 3 Details of vaporization chamber

Fig. 4 Liquid nozzle (glass)

Fig. 5 Liquid-side mass transfer coefficient for CO_2 and SO_2 - H_2O system

Table 1 Diffusivities and solubilities (25°C 1atm)

system	diffusivity	solubility
CO_2 -water	$1.96 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}^{(13)}$	$3.39 \times 10^{-2} \text{ mol/cc}^{(12)}$
SO_2 -water	$1.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}^{(14)}$	$1.34 \times 10^{-2} \text{ mol/cc}^{(9)}$

のごとくである。ただし拡散係数および溶解度についてはTable 1の値を使用した。液側物質移動係数の測定では理論値と実験値はよく一致している。ガスを流さない

Fig. 6 Vaporization of water into H_2 , N_2 and O_2

Fig. 7 Measurement of jet-diameter vs. various jet-length

- : calculated values on the basis of gas velocity (v_G)
- ◐ : calculated values on the basis of $(v_G + v_L)/2$
- : calculated values on the basis of liquid velocity (v_L)

Fig. 8 Relation of (Sh) vs. $(Re)(Sc)$ in the case of $v_G = 2 v_L$

Table 2 Diffusivities
(20°C 1 atm)

system	diffusivity
H_2-H_2O	0.850 cm/sec
N_2-H_2O	0.243 cm/sec
O_2-H_2O	0.264 cm/sec

い——吸収量をガスの体積変化で測る——で行なわれた実験において理論値と実験値がよく一致したとことと比較すると本実験のようにガスを流したときにおいても液側の物質移動係数に影響は見られない。このことは使用したノズルによる液柱がガスを流したときにも表面流速に変化がないことを意味するものである。

なお、実験結果の計算には液柱径としてノズル径を用いたがその誤差の検討については後述する。また接触時間 t は $v_G = v_L$ のときには液柱長さを v_L で割ったものである。

1. 水素、窒素および酸素中への水の蒸発

予備実験の後、気相中への水の蒸発の実験を行なったのであるが気相としては水素、窒素および酸素の3種類であった。ガスは市販のもの（おのおの純度99%以上）を使用し、水は蒸留水を使用した。結果はFig. 6のごとくで±10%以内で理論線（Eq. (9)）とよく一致している。

液ノズルの径の変化に伴うガス側抵抗の変化は理論式のそれと一致し、温度については蒸気圧および拡散係数として実験温度に対応した値を用いて計算した。

さらに、水素中への水の蒸発についてみれば、水素-水蒸気系の拡散係数は窒素または酸素の場合の約4倍もあり実験点（Fig. 6中の（○）印）はグラフ上、左の方に出ている。このことはガス側抵抗を計算するとき液柱面（気液界面）を円柱面と考えなければならないことを明確に示している。

なお、温度範囲および用いたノズル径は次のようである。

	ノズル径 (cm)	温度範囲 (°C)
水 素	0.050, 0.070	18~25
	0.085, 0.100	
窒 素	0.057, 0.075	25~30
	0.100	
酸 素	0.050, 0.057	20~30
	0.100	

2. 拡散係数ならびに液柱径に関する考察

水の蒸発はガス側抵抗のみと考えられる。液側抵抗のないことは純物質の蒸発であるから論ずるまでもない。界面抵抗については同じ液柱塔で実験がなされている^{1,15)}。彼らによれば界面抵抗はほとんどなく、実測された抵抗も大部分が流体力学的な端効果によるものと述べている。これらにも増して重要と考えられるものに、蒸発による界面温度の変化（低下）がある。この温度変化は蒸気圧（推進力）に直接関係するものである。しかし界面温度を直接測定することは困難である。また、液本体中の平均温度の変化は認められなかった。しかしこれらの誤差が重要でないことは予備実験による、 CO_2 、 SO_2 の実測点がFig. 5に示されるように理論式によく一致することによって明らかである。

拡散係数のうち文献にある値は次のごとくである。

水素-水蒸気 0.850 cm²/sec 20°C 1atm¹⁰⁾
 空気-水蒸気 0.220 cm²/sec 0°C 1atm⁹⁾

窒素-水蒸気の拡散係数は空気に対する文献値を基礎にした。また、酸素-水蒸気系については文献値がないので推算式¹⁷⁾により求めた。そこでわれわれの用いた拡散係数を Table 2 に示す。ただし温度による補正は水素および窒素に関しては温度指数を 1.75 として計算し、酸素に関しては上述の推算式¹⁷⁾によって補正した。

われわれの用いた型のノズルでは必ずしも液柱径*とノズル径*とは一致しない**。Fig. 7 に示すように 5% ほど差がある。液柱径*はノズル先端(出口)付近で急激に変化する。この変化する範囲は出口から約 1mm のところである。液柱長さ 1~30mm の範囲内ではほとんど変化は見られない。このような液柱径の変化は Middleman^{8,9)} や Scriven & Pigford¹⁹⁾ の述べるところとはほぼ一致するものである。

液柱径とノズル径の間には約 5% の差があるが、この程度の誤差は実験結果 (Fig. 6, 8, 9, 10) のばらつきを考えるとときには実験誤差範囲内と見なしうる。そこで本実験の計算には、液柱径としてノズル径をもって近似した。

3. 液流速とガス流速の異なる場合

さらに液流速とガス流速の異なる場合についても実験を行なった。系は窒素-水である。ガス流速は液流速の 2, 1/2 および 1/4 倍であった。実験結果は Fig. 8~10 に示されている。この場合は接触時間として次のようなものが考えられる。液流速、ガス流速および両者の中間によって計算したものがある。液流速またはガス流速を基準にして計算した結果がおのおのの図中に示されているが、いずれの場合も理論値にあわない。理論値に対してはほぼ対称になっている。もし気液界面で完全な滑りが起こりおのおのが一様に流れているときには、理論的には実測値がガス流速を基準にした理論値と一致すべきである。しかし実際には界面付近でも液はほぼ一様な流れを保つであろうが、ガス側は界面ではガス本体の流速よりむしろ液流速に近い速さで流れていると考えられる。さらにガス流速は界面付近である流速分布を生じているものと思われる。したがってこのようなときには接触時間は液流速およびガス流速の両方に関係する値をとるのが適当である。

いま一つの試みとして、流速が液流速とガス流速の算術平均に等しい速さであると仮定する。この仮定に基づ

* 液柱径およびノズル径は読みとり顕微鏡を用いて測定した。

** 小さい口径のノズルの場合、ノズル出口付近で液柱径がノズル径より少し大きく出ているのはノズルの肉厚が大きいためと表面張力によるものであると思われる。しかしその大きさおよび距離は小さいので本文の推論には差支えないものと思う。

△ : calculated values on the basis of gas velocity (v_G)
 ▲ : calculated values on the basis of $(v_G + v_L)/2$
 ▲ : calculated values on the basis of liquid velocity (v_L)

Fig. 9 Relation of (Sh) vs. $(Re)(Sc)$ in the case of $v_G = 1/2 v_L$

□ : calculated values on the basis of gas velocity (V_G)
 ■ : calculated values on the basis of $(v_G + v_L)/2$
 ■ : calculated values on the basis of liquid velocity (v_L)

Fig. 10 Relation of (Sh) vs. $(Re)(Sc)$ in the case of $v_G = 1/4 v_L$

いて計算しなおした値が Fig. 8~10 の中に示されている。これらは理論線とよく一致している。これは実験的に得た結果であり理論的裏付けはなされていない。しかしこの関係を用いることにより気液流速の異なる場合にもガス側抵抗を測定し計算することが容易になる。

結 論

液柱塔により水素、窒素および酸素中への水の蒸発の実験を行なった。実験結果は界面を円柱面と考えた理論値とよく一致した。理論式は

$$(Sh) = \frac{4}{\pi^2} (Re)(Sc) \int_0^\infty \frac{[1 - \exp(-\lambda^2/(Re)(Sc))] d\lambda}{\lambda^3 [J_0^2(\lambda) + Y_0^2(\lambda)]} \quad (9)$$

である。

ガス流速が液流速と等しくない場合も実験した。ガス流速と液流速の比が 2~1/4 の間では流速として両者の算術平均をとれば (9) 式を用いてガス側物質移動係数を近似的に計算しうることを明らかにした。

Nomenclature

a : radius of liquid jet=radius of liquid nozzle [cm]	r : radial distance from axis of liquid jet [cm]
c : concentration of solute in gas phase [mole/cc]	Sc : Schmidt number ($=\mu/\rho D$) [—]
c_0 : initial solute concentration in gas phase [mole/cc]	Sh : modified Sherwood number ($=kga/D$ or kLa/D') [—]
c_1 : solute concentration in gas phase at the interface [mole/cc]	t : time [sec]
D : diffusion coefficient in gas phase [cm ² /sec]	V : radial velocity ($=a/t$) [cm/sec]
D' : diffusion coefficient in liquid phase [cm ² /sec]	v : average jet velocity based on jet diameter [cm/sec]
J_0 : Bessel function of the first kind of zero order [—]	v_G : mean gas velocity [cm/sec]
kG : gas-side mass transfer coefficient [cm/sec]	v_L : mean liquid velocity [cm/sec]
kL : liquid-side mass transfer coefficient [cm/sec]	v_m : average jet velocity based on nozzle diameter [cm/sec]
N : mean absorption rate [mole/cm ² ·sec]	Y_0 : Bessel function of the second kind of zero order [—]
N_t : absorption rate [mole/cm ² ·sec]	ρ : density [gm/cc]
Re : Reynolds number ($=aV\rho/\mu$) [—]	μ : viscosity [gm/cm·sec]

Literature cited

- Chiang, S. H. & H. L. Toor: *A. I. Ch. E. Journal*, **5**, 165 (1959)
- Crank, J.: "The Mathematics of Diffusion" Oxford (1956)
- Edward, G., R. Robertson, F. Rumford & J. Thomson: *Trans. Inst. Chem. Engrs. (Supplement)*, **32**, S 6 (1954)
- Hatch, T. F. & R. L. Pigford: *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **1**, 209 (1962)
- International Critical Tables, **5**, 62 (1928)
- "Kagaku Benran" p. 572 (1958), Maruzen Co. Ltd.
- Matsuyama, T.: *Chem. Eng. (Japan)*, **14**, 245 (1950)
- Middleman, S. & J. Gavis: *Phys. Fluids*, **4**, 355 (1961)
- Middlema, S.: *Ind. Eng. Chem., Fundamentals*, **3**, 118 (1964)
- Nijssing, R. A. T. O., R. H. Hendrikas & H. Kramers: *Chem. Eng. Sci.*, **10**, 88 (1959)
- Onda, K., T. Okamoto & Y. Yamaji: *Chem. Eng. (Japan)*, **24**, 918 (1960)
- "Perry's Hand Book", 4th. ed., p. 14-4 (1964), McGraw Hill.
- ibid.*, p. 14-25
- ibid.*, p. 14-26
- Raimondi, P. & H. L. Toor: *A. I. Ch. E. Journal*, **5**, 86 (1959)
- Rehm, T. R., A. J. Moll & A. L. Babb: *A. I. Ch. E. Journal*, **9**, 760 (1963)
- Reid, R. C. & T. K. Sherwood: "The Properties of Gases and Liquids", p. 268 (1958), McGraw Hill.
- ibid.*, p. 275
- Scriven, L. E. & R. L. Pigford: *A. I. Ch. E. Journal*, **5**, 397 (1959)

充填層における液の流れ方向混合*

櫻田 栄一**・大竹 伝雄**

大阪大学基礎工学部 化学工学科

1. 緒 言

充填層内を流体が単一相となって流れる場合には、流れ方向混合は巨視的には拡散モデルによって表わされることが認められている^{6,7,40)}。そして、拡散モデルに関してはすでに混合の装置効率に及ぼす影響の解析^{22,41)}、

境界条件についての検討^{26,31,38,39)} および半径方向混合との関係の解析^{2,3,14,25)} などが行なわれている。

充填層内で2相が向流する場合については、測定が実験技術上困難なこと、および2相の相互作用のために、単一相の場合と比較して混合特性が著しく複雑になることなどにより、その正確な測定結果も少なく、測定範囲も限られている^{15,36)}。また、混合特性と流れ機構との関係の解析もほとんど行なわれていない。

著者らはさきに、灌液充填層内の液の流れについて、

* <Longitudinal Dispersion of Liquid in Packed Beds>
Received on February 1, 1965

** Eiichi Kunugita and Teitao Otake (Faculty of Engineering, Osaka University, Osaka, Japan)

3成分系気液平衡データの一検計法 (古崎新太郎, 化学工学, 30, 119~120 (1966)) 2成分系気液平衡データの検計については Herington の提案した方法があるが, 3成分以上の多成分系になると現在の処満足すべき方法はないようである。そこで, 本報においては Gibbs-Duhem の式を使って3成分系の気液平衡データを検計する方法を提案し, その計算例を示した。4成分以上の系にも同様な判定法を用いることができることを略述した。

水-酢酸-酢酸ブチル系の気液平衡 (平田光穂・広瀬泰雄, 化学工学, 30, 121~128 (1966)) 均一相には Othmer 改良型, 不均一相には Smith-Bonner 型の装置を用いて, 大気圧下で次の3つの系の気液平衡を測定した。また蒸留計算に便利のように3成分系のデータを平滑化した。

1. 水-酢酸系
2. 酢酸-酢酸ブチル系
3. 水-酢酸-酢酸ブチル系

エステル化反応を伴う気液平衡 (平田光穂・小松弘昌, 化学工学, 30, 129~135 (1966)) 酢酸・ブタノールによるエステル化反応の気液平衡組成に対し実測値に基づいて充分な精度をもつ推定法を求めこの反応系での気液の挙動について考察した。この場合質量作用の法則, 化学量論的な拘束が加えられ, 非反応四成分系の場合より自由度は小さくなる。x-y 関係は反応率0の x-y 曲線と反応平衡時の x-y 曲線との間にあって, 反応の進行とともに着目成分の仕込み量をパラメータとして反応平衡時の x-y 曲線へ接近する。

細線伝熱に対する絞り板の影響 (佐野雄二, 西川新三, 化学工学, 30, 135~138 (1966)) 絞り板により乱れを増大せしめた平行空気流中における細線の伝熱係数を測定した。Nu は次式でまとめられた。

$$Nu = 0.35 + 0.20 \left(\frac{D_0'}{D_0} \right)^{-1.50} \left(\frac{L}{D_0} \right)^{-0.12} Re^{0.50}$$

液柱塔によるガス側物質移動係数の測定 (恩田格三郎・佐田栄三・長坂実上, 化学工学, 30, 139~144 (1960))

ガスと液が並流でかつ流速の等しい時, 円筒座標によるガス側の拡散の方程式を解き理論式 (Eq. (9)) を求め, 平面座標を用いたのでは $(Re)(Sc) = 100$ の場合には5%, $(Re)(Sc) = 1$ の場合には39%の誤差が生ずることを確かめた。H₂, N₂ および O₂ 中への水の蒸発の実験を行ない, 結果は理論線 (Eq. (9)) と良く一致した。さらにガスと液流速の異なる場合には流速としてガスおよび液流速の算術平均を用いれば理論式 (Eq. (9)) とほぼ一致することを明らかにした。

充填層における液の流れ方向混合 (樺田栄一・大竹伝雄, 化学工学, 30, 144~152 (1966)) 充填層内を流れる液体についての槽列モデルを拡張し, 一般化されたモデルを誘導した。

このモデルでは液の循環流, 逆流および速度分布が流れ方向混合特性に著しい影響をもつとした。この仮定にもとづいて, これまでに著者らが行った実験の結果を解析した。そして, このモデルによって流れ方向混合特性が, つぎのように, よく説明されることを示した。

- i) 液充填層および多管層内を流れる液については, 流速分布が液の流れ方向混合の原因となる。多管層においては, 液のベクレ数は円筒径と円筒間隔の比と関係づけられる。
- ii) 滞留充填層においては, 液のベクレ数は静的ホールドアップと全ホールドアップの比によってきまる。
- iii) 気液向流型および液液向流型充填層においては, 分散相流量の増加にともなう, 連続相の循環流あるいは逆流量は増加する。そしてこれが連続相のベクレ数を著しく減少させる。

リング状触媒の有効係数 (笠岡成光・阪田祐作, 化学工学, 30, 153~159 (1966)) 全外部表面積を考慮して, リング状ならびに円柱状触媒の1次反応に対する等温有効係数の解析解を導出し, 各粒子の内径/外径比および径高比による有効係数の変化を詳細にかつ定量的に評価した。

他方, 両型シリカ・アルミナ触媒のエタノール脱水反応に対する有効係数を実験的に求め, 多くの満足すべき, 興味のある結果が認められた。

反応系での触媒内ガス拡散——エチレン水添反応について—— (若尾法昭・山崎 徹・山田伸郎, 化学工学, 30, 159~164 (1966)) エチレンの水添反応を Ni-ケイソウ土触媒で行ない触媒有効係数, エチレンの触媒内有効拡散係数を算出した。つぎに, 触媒粒子の気体透過実験を行ない, 平均細孔半径, 有効細孔面積率を求め, これより反応条件下での触媒内有効拡散係数を計算した。結論として, 両者の一致は良好であり, 反応系での有効拡散係数の算出精度の高いことが示された。

石炭の熱分解 (杉山幸男・長坂克巳・梁谷昌信・福原朋信・高橋佳治, 化学工学, 30, 165~170 (1966)) 成炭型の熱分解反応に関して, 連続的に起こる熱分解反応を多段階の反応モデルで近似し, 総括比熱の概念を適用して温度関係としての分解熱分布を比熱分布に転換して理論的解析を行ない, これと一定性状の揮発分10, 15, 20%を含む成炭型の種々の加熱条件下での実験結果と比較検討した結果, i) 本解析方法は一つの工学的便法として充分有効である。ii) 加熱条件によって乾留進行時の熱的特性が異なる, などの結論を得た。

テーブルフィーダに関する研究——主として移動層の排鉱機への適用性について (外山茂樹, 化学工学, 30, 170~177 (1966)) 移動層の排鉱機への適用を中心にテーブルフィーダについて検討を行ない, 主として次のような知見をえた。i) テーブルの回転によって移動層の粒子の降下に乱れをおよぼす範囲は極めて少ない。ii) テーブルを凹面にすると, 移動層の中で生成される可能性のある大塊の排出が可能となり, またテーブルの摩擦を防止するなどの利点がえられる。iii) 粒子はスクレーパがなくとも, 粒子層の圧力とテーブルの駆動力が合成された力によってテーブル上に盛出する。この現象は粒子の内部および界面の摩擦因子に支配される。

また, 排出速度の予測についても, いくつかの有用なデータを提供した。

助媒を用いる固体混合について (沢島恭, 化学工学, 30, 178~179 (1966)) V形および水平円筒形回分式混合機を用い, ゴム製のボールおよびシリンドラを助媒として添加する実験を行なった。助媒の使用は小数個にもかかわらず, 混合時間の短縮と処理能力の増進に効果的であることを認めた。

ぬれ壁塔のフラッディング速度 (藤田重文, 化学工学, 30, 179 (1966)) 亀井らの実験式 (化学工学, 18, 364, (1954)) を変形し, かつ若干の仮定をおいて求めた 20°C の水-空気系に対する近似式 $G = 4.10 \times 10^4 (L/G)^{0.184}$ (G, L は空気および水の質量速度 [kg/m²・hr]) が権名らの実測値 (東京工科大学論文の一部 (1952)) とかなりよく一致することを示した。