J_0 : first kind Bessel function		V : over-all reaction rate [mole/g (or cm ³) cata. sec]
K_c : equilibrium constant of chemical reaction	[—]	W : mass of catalyst [g]
K_0, K_1 : modified second kind Bessel functions		x_A : fraction of component A converted [—]
k_A, k : true first order reaction rate constant	[cm/sec]	Y_0 : second kind Bessel function
L : half of height of cylinder or ring	[cm]	z : axial length coordinate [cm]
R_i : inner radius of ring	[cm]	α : ratio of reaction rates [—]
R_0 : outer radius of ring or cylinder	[cm]	$\beta = R_i/R_0$ [—]
r : radial length coordinate	[cm]	τ : ratio of diameter to length $= R_0/L$ [—]
T : reaction temperature	[°K]	$\eta, (\eta_r, \eta_c)$: effectiveness factor of ring or cylinder [—]
t : reaction temperature	[°C]	ϕ_0 : dimensionless Thiele modulus $= R_0 \sqrt{(k_A a_i / D_{eA})(K_c + 1) / K_c}$ [—]

Literature cited

- 1) Aris, R.: *Chem. Eng. Sci.*, **6**, 262 (1957)
- 2) Carslaw, H. S. and Jaeger, J. C.: *Conduction of Heat in Solids*, 205 (1959)
- 3) Kasaoka, S., Sakata, Y. and Misaki, K.: Abstract of the paper published at the 30th Annual Meeting of Soc. Chem. Eng. (Japan), 305 (1965)
- 4) Kasaoka, S. and Sakata, Y.: Preprint of the 5th Symposium of Chem. React. Eng., at Tokyo (1965)
- 5) Kasaoka, S., Nakajima, M., Maeda, N. and Hatayama, Y.: *Journal Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec.*, **68**, 49 (1965)
- 6) Thiele, E. W.: *Ind. Eng. Chem.*, **31**, 916 (1939)
- 7) Wheeler, A.: *Advances in Catalysis*, **3**, 250 (1951)

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****

東京大学工学部 化学工学科

本研究はNi-ケイソウ土触媒により(1)エチレンの水添反応を行なわせ、触媒有効係数、触媒内のガス有効拡散係数の算出、(2)反応に用いた触媒粒子の気体透過実験から平均細孔半径、細孔有効面積率を求め、ガス有効拡散係数を推算し、反応系での測定値と比較したものである。

結論として、両者の一致は良好であり、反応系での触媒内の有効拡散係数の推算精度の高いことが示された。なお、エチレン水添反応の速度論的研究については、た

例えば慶伊¹⁾により総論されている。

§ 1. エチレンの水添反応

1・1 実験装置と方法

Fig. 1に示すように、N₂(希釈用気体)、H₂は銅チップの充填管(約400°C)で微量に含まれているO₂を除く。C₂H₄はソーダライム管に通し、CO₂を吸収除去する。N₂, H₂, C₂H₄を混合、触媒粒子の充填層反応管に流

* <Gaseous Diffusion in Catalyst Pellets — Ethylene Hydrogenation Reaction—>

Received on September 8, 1965

** Noriaki Wakao (横浜国立大学, Yokohama National Univ., Yokohama)

*** Tooru Yamazaki (東洋レーヨン(株), Toyo Rayon Co., Ishiyama)

**** Nobuo Yamada (大阪ガス(株), Osaka Gas Co., Osaka)

Fig. 1 Schematic flow diagram of experimental apparatus for ethylene hydrogenation

す。反応管は予熱部とともに流動パラフィンの恒温槽内におく。

触媒層は水素気流中で 150°C 、2 時間加熱して、触媒の活性化を行なう。エチレンの水添反応は 150°C で行ない、定常状態で触媒層入口、出口の濃度をガスクロにより分析する。触媒の活性化は低い条件で行なっているが、これは反応中の触媒劣化を少なくしたいためである。測定は触媒使用の初期を除き、活性が落ち着いてからのものである。

触媒: Ni-ケイソウ土 (日揮化学, N-111)

円筒粒子 (直径 5mm, 高さ 5mm)

および、その破砕物

(平均径 2.61, 1.10, 0.191, 0.0965, 0.0485mm)

反応管: 内径 20mm のガラス管

反応条件: 温度 150°C (触媒粒子層の中心においた熱電対の示す値)

圧力 1 気圧

反応 $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$

(平衡定数 $K_p = 4 \times 10^{10} \text{atm}^{-1}$)

原料組成 $\text{C}_2\text{H}_4 = 3 \sim 20\%$

$\text{H}_2 = 63 \sim 90\%$ (C_2H_4 に対し大過剰)

$\text{N}_2 = 0 \sim 32\%$

転化率 $4 \sim 44\%$

1・2 実験結果と解析

反応速度は物質収支より

$$rdV_c = Fdx \quad (1)$$

微分反応管では $r = \Delta x F / V_c$ (2)

反応速度 r と反応器内のエチレン平均濃度 C_{10} ($= (C_1' + C_1'')/2$, C_1' は入口濃度, C_1'' は出口濃度) とは Fig. 2 ($D_p = 5, 2.61, 1.1\text{mm}$ について) および, Table 1 に示すようであり, この濃度範囲では, 各粒径についてそれぞれ直線関係が示される。

$$r = kC_{10} \quad (3)$$

触媒粒子の表面でのエチレン濃度を C_{1s} , 物質移動係数を k_f , 触媒粒子単位容積あたりの外面積を a_0 とすれば

$$r = a_0 k_f (C_{10} - C_{1s}) \quad (4)$$

化学反応の速度定数を k_c , 触媒有効係数を E_f とすれば

$$r = k_c E_f C_{1s} \quad (5)$$

総括の速度定数 k はつぎの関係にある。

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{a_0 k_f} + \frac{1}{k_c E_f} \quad (6)$$

(i) C_{1s} の計算

物質移動係数については吉田, Hougen ら³⁾ などにより諸式が提案されているが, いずれも整理式には大差ない。ここでは著者ら³⁾ の次式を用いる。

$$Sh = 2 + 1.45 Sc^{1/3} Re_p^{1/2} \quad (7)$$

$$Re_p < 100$$

この反応系で, $\text{C}_2\text{H}_4 : 1 \quad \text{H}_2 : 2$

$\text{C}_2\text{H}_6 : 3 \quad \text{N}_2 : 4$

とおくと, 多成分系での, エチレンの拡散係数 D_{1m} は

$$D_{1m} = \frac{1 - \frac{y_1}{N_1} \sum_{j=1}^4 \frac{N_j}{N_j}}{\sum_{j=1}^4 \frac{1}{D_{1j}} \left(y_j - y_1 \frac{N_j}{N_1} \right)} \quad (8)$$

N_j は成分 j の物質移動速度であり, この系では

$$N_1 = N_2 = -N_3, \quad N_4 = 0$$

よって,

$$D_{1m} = \frac{1 - y_1}{\frac{y_2 - y_1}{D_{12}} + \frac{y_3 + y_1}{D_{13}} + \frac{y_4}{D_{14}}} \quad (8')$$

D_{1j} は藤田の式³⁾ より, 150°C ではつぎのように計算される。

$$\text{C}_2\text{H}_4 - \text{H}_2 \quad D_{12} = 0.995 [\text{cm}^2/\text{sec}]$$

$$\text{C}_2\text{H}_4 - \text{C}_2\text{H}_6 \quad D_{13} = 0.234 [\quad]$$

$$\text{C}_2\text{H}_4 - \text{N}_2 \quad D_{14} = 0.308 [\quad]$$

混合ガスの粘度 μ については Wilke²⁾ の推算式を用い, 密度 ρ はモル分率による加成性が成り立つとした。

さて, エチレンについていえば

$$Sh \equiv (k_f D_p / D_{1m}) y_{f1}, \quad Sc \equiv \mu / \rho D_{1m}$$

において, D_{1m} , μ , ρ の計算に用うべきモル分率 $y_1, y_2, \dots$ は境界内の平均モル分率をとるのが厳密であるが, ここでは流体中の平均モル分率 $y_{10}, y_{20}, \dots$ を用いた。また, $y_{f1} = 1$ と近似した。

(4) 式より境界抵抗はつぎようになる。

$$\frac{\Delta C_1}{C_{10}} = \frac{C_{10} - C_{1s}}{C_{10}} = \frac{r}{a_0 k_f C_{10}} \quad (9)$$

球粒子についていえば

$$a_0 = 6/D_p \quad (10)$$

実際には触媒は球状ではないが, k_f の実験式も球粒子の仮定にたった上での整理式なので, a_0 として (10) 式を用いるのに問題はない。 $\Delta C_1/C_{10}$ の計算値は Table 1 に示すように, 微細粒子では無視少であり, 粒径が大きくなると大になる。しかし, $D_p = 5\text{mm}$ の粒子でも $\Delta C_1/C_{10} = 6 \sim 9\%$ である。実際には y_{f1} は 1 より多少は小さいから, $\Delta C_1/C_{10}$ もいくらか小さいと推定され, 実験誤

Table 1 Experimental Data

	Mole fraction				Conv.	Feed of CaH_4		Fluid in reactor							Ext. film	Effect. Diff. Eq. (27')	
	CaH_4	H_2	CaH_2	N_2		F	u	μ	ρ	D_{1m}	Sc	Re_p	Sh	$\frac{F \Delta x}{V_c}$		$\frac{\Delta C_1}{C_{10}}$	D_{s1}
	%	%	%	%		[mole/sec]	[cm/sec]	[g/cm sec]	[g/cc]	[cm ² /sec]				[mole/cc·sec]			[cm ² /sec]
$D_p=0.50[\text{cm}], V_c=0.782[\text{cc}]$																	
	$\times 10^{-1}$	$\times 10^{-1}$	$\times 10^{-1}$	$\times 10^{-1}$	$\times 10^{-1}$	$\times 10^{-4}$		$\times 10^{-4}$	$\times 10^{-4}$					$\times 10^{-4}$	$\times 10^{-2}$	$\times 10^{-8}$	
A-1	5.29	87.7	0.154	6.87	5.66	2.46	50.0	1.52	1.49	0.740	1.38	24.5	9.96	0.178	6.6	3.34	
2	7.92	73.8	0.175	18.2	4.32	4.34	59.1	1.77	2.54	0.575	1.21	42.4	12.1	0.240	6.3	2.85	
3	8.51	72.6	0.185	18.7	4.25	4.98	63.3	1.77	2.63	0.565	1.19	46.9	12.5	0.271	6.5	2.81	
4	11.3	88.4	0.332	0	5.72	4.67	44.5	1.36	1.43	0.699	1.36	23.4	9.79	0.400	7.5	3.21	
5	9.64	90.0	0.423	0	8.41	2.85	31.3	1.34	1.31	0.728	1.40	15.3	8.35	0.307	7.6	3.29	
6	14.1	78.8	0.430	6.67	5.93	6.53	49.7	1.54	2.15	0.576	1.24	34.7	11.1	0.495	8.0	2.86	
7	11.4	88.1	0.445	0	7.54	4.91	46.0	1.36	1.44	0.698	1.35	24.4	9.95	0.474	8.7	3.20	
(Mean 3.08×10^{-3})																	
$D_p=0.261, V_c=0.393$																	
B-1	15.4	84.1	0.435	0	5.50	6.87	48.1	1.39	1.74	0.617	1.29	15.7	8.25	0.963	4.8	2.98	
2	14.4	85.0	0.636	0	8.48	4.74	34.9	1.38	1.67	0.635	1.30	11.0	7.25	1.02	6.1	3.03	
3	19.4	69.1	0.601	10.8	6.01	7.76	42.9	1.61	2.85	0.471	1.20	19.8	8.83	1.19	5.8	2.54	
4	10.2	66.0	0.253	23.5	4.82	5.01	52.8	1.83	3.11	0.507	1.16	23.4	9.36	0.615	5.0	2.63	
5	11.0	68.4	0.252	20.3	4.46	5.92	57.9	1.78	2.93	0.517	1.17	24.9	9.60	0.674	4.9	2.66	
6	12.7	74.5	0.219	12.5	3.39	7.45	63.8	1.65	2.48	0.552	1.21	25.0	9.76	0.644	3.7	2.78	
7	8.34	91.2	0.357	0	8.20	2.59	32.9	1.32	1.21	0.758	1.44	7.86	6.59	0.540	5.1	3.37	
(Mean 2.86×10^{-3})																	
$D_p=0.110, V_c=0.333$																	
C-1	6.80	71.6	0.465	21.1	12.8	2.87	43.7	1.82	2.67	0.565	1.21	7.07	6.14	1.10	3.3	2.81	
2	7.66	66.8	0.470	25.1	11.6	3.82	52.0	1.87	3.04	0.525	1.17	9.30	6.64	1.33	3.5	2.68	
3	6.76	77.8	0.698	14.7	18.7	2.24	33.2	1.71	2.19	0.617	1.27	4.68	5.38	1.26	3.9	2.98	
4	8.68	68.9	0.475	22.0	10.4	4.60	55.5	1.82	2.88	0.534	1.18	9.67	6.79	1.43'	3.2	2.71	
5	9.85	67.2	0.450	22.5	8.73	6.05	64.9	1.82	3.01	0.515	1.17	11.8	7.22	1.59	3.0	2.65	
(Mean 2.77×10^{-3})																	
$D_p=0.0191, V_c=0.396$																	
D-1	3.26	77.5	0.726	18.5	36.4	2.93	81.1	1.80	2.21	0.636	1.28	1.90	4.18	2.62	0.64	3.04	
2	5.23	71.4	1.23	22.1	38.0	5.11	87.4	1.84	2.62	0.570	1.23	2.38	4.39	4.90	0.74	2.83	
3	7.50	62.8	2.14	27.6	44.4	6.11	70.0	1.91	3.21	0.497	1.20	2.25	4.31	6.86	0.90	2.58	
4	8.01	57.6	2.28	32.1	44.4	7.18	77.1	1.95	3.58	0.465	1.17	2.70	4.49	8.06	1.0	2.47	
(Mean 2.73×10^{-3})																	
$D_p=0.00965, V_c=0.286$																	
E-1	7.89	74.7	1.45	15.9	31.1	4.56	54.0	1.73	2.36	0.579	1.27	0.709	3.32	4.96	0.18	2.86	
2	9.25	72.5	1.53	16.8	28.4	5.45	56.0	1.74	2.53	0.553	1.24	0.787	3.38	5.41	0.17	2.78	
3	10.0	71.0	1.75	17.3	29.7	6.09	57.0	1.75	2.62	0.536	1.25	0.821	3.42	6.33	0.19	2.72	
4	10.7	69.4	1.88	18.1	29.9	6.62	58.1	1.76	2.73	0.519	1.24	0.872	3.45	6.92	0.20	2.67	
5	7.73	75.2	1.57	15.5	33.8	3.46	41.1	1.73	2.32	0.584	1.28	0.532	3.16	4.09	0.16	2.87	
(Mean 2.78×10^{-3})																	
$D_p=0.00485, V_c=0.244$																	
F-1	4.26	88.0	0.737	7.00	29.5	2.25	49.6	1.52	1.42	0.748	1.43	0.225	2.78	2.72	0.042	3.37	
2	5.80	82.2	1.09	10.9	31.7	3.28	52.6	1.63	1.83	0.664	1.34	0.286	2.85	4.26	0.053	3.12	
3	7.55	78.7	1.41	12.3	31.5	4.38	53.9	1.67	2.06	0.616	1.32	0.322	2.91	5.65	0.057	2.97	
4	9.70	76.1	1.81	12.3	31.5	5.61	53.8	1.66	2.23	0.579	1.29	0.351	2.94	7.25	0.060	2.87	
5	10.5	78.6	1.72	9.14	28.2	6.30	57.0	1.59	2.05	0.596	1.30	0.357	2.94	7.28	0.054	2.92	
(Mean 3.05×10^{-3})																	

差を考えれば境界抵抗は無視してよいであろう。よって、以下の取扱いは $C_{10}=C_{1s}$ とみなす。

(ii) E_f, D_{s1} の計算

Fig. 2 は粒径の大きなもの 3 種類について、 r と C_{10} の関係であるが、境界抵抗が無視できるのだから、直線の傾斜は $k=k_c E_f$ である。小粒子のデータを含めなかったのは、転化率が大きく、微分反応管としての整理は誤差を伴うからである。

転化率の大きな場合には、1 次反応であるから、(1) 式の積分より

$$\frac{F}{V_c} = k \frac{C_1'}{\ln(C_1'/C_1'')} = -k \frac{C_1'}{\ln(1-Dx)} \quad (11)$$

したがって、 F/V_c vs. $-C_1'/\ln(1-Dx)$

を図示すれば直線の傾率から k が求まる。 $D_p=1.1\text{mm}$ 以下の 4 種類については、転化率が 10% 以上あるから、このような整理をしたのが Fig. 3 である。

つぎに、 k と D_p の関係を Fig. 4 に示す。微細粒子 ($D_p=0.191, 0.0965, 0.0485\text{mm}$) 3 種類の k の値は実験誤差を考えれば、もはや収束しているとみなせるので、その算術平均値をもって k_c とする。

D_p の大きな粒子については $E_f=k/k_c$ 、また、 E_f と

Fig. 2 Dependency of reaction rates on ethylene concentrations; differential reactor data

Fig. 3 Integral reactor data

Fig. 4 Relationship between overall rate constants and catalyst pellet diameters

Table 2 Effectiveness factors and effective diffusivities

Catalyst diameter D_p [cm]	Overall rate const k [sec ⁻¹]	Effect. factor E_f	Thiele modulus h	Effect. diffusivity D_{e1} [cm ² /sec]	
				obs.	calc.*
0.5	12.2	0.0466	63.4	0.00407	0.00308
0.261	21.2	0.0809	36.1	0.00342	0.00286
0.110	57.5	0.219	12.6	0.00499	0.00277
0.0191	327	mean 262			
0.00965	214				
0.00485	246				

* refer to Table 1

Thiele 因子 h とはつぎの関係にあり

$$\left. \begin{aligned} E_f &= \frac{3}{h} \left(\coth h - \frac{1}{h} \right) \\ h &\equiv \frac{D_p}{2} \sqrt{\frac{k_e}{D_{e1}}} \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

このようにして求められたエチレンの触媒内有効拡散係数 D_{e1} の値を Table 2 に示す。

§2. 触媒粒子の透過実験

単一毛細管 (半径 a) 内をガスが流れるとき、管単位断面積あたりの流量 N^* は次式で表わされる⁶⁾：

$$N^* = -\frac{K}{RT} \frac{dP}{dx} \quad (13)$$

$$K \equiv \frac{D_K}{1 + \frac{2a}{\lambda}} + \frac{\frac{\pi}{4} D_K + \frac{a^2 P}{8\mu}}{1 + \frac{\lambda}{2a}} \quad (14)$$

ここで D_K は Knudsen 拡散係数

$$D_K = \frac{2\bar{v}a}{3} \quad (15)$$

多孔質固体では、その単位面積あたりの流量 N をつぎのように表わし

$$N = -f \frac{K}{RT} \frac{dP}{dx} \quad (16)$$

f を有効細孔面積率と名づけよう。その内容は、有効な細孔空隙率を ϵ 、迷宮度 (tortuosity) を τ とすれば

$$f = \epsilon / \tau \quad (17)$$

であろう。 K は (14) 式の a として平均細孔半径 $\bar{a}$ を用いたものである。

分子の平均自由行程 λ は圧力 P に逆比例するから、

圧力 P^0 (=1 気圧とする) での値を λ^0 とすれば

$$\lambda P = \lambda^0 P^0 \quad (18)$$

(14), (18) 式を用い (16) 式を, 試料厚さ L , 圧力 $P'(x=0) \sim P''(x=L)$ で積分すれば

$$\begin{aligned} \frac{NRT}{P^0} = \frac{f}{L} & \left[\left(\frac{1 - \frac{\pi}{4}}{\left(\frac{2\bar{a}}{\lambda^0} \right)} \bar{D}_K + \frac{\bar{a}^2 P^0}{8\mu \left(\frac{2\bar{a}}{\lambda^0} \right)^2} \right) \right. \\ & \times \ln \left\{ \frac{1 + \left(\frac{2\bar{a}}{\lambda^0} \right) \left(\frac{P'}{P^0} \right)}{1 + \left(\frac{2\bar{a}}{\lambda^0} \right) \left(\frac{P''}{P^0} \right)} \right\} \\ & \left. + \left[\frac{\pi \bar{D}_K}{4P^0} + \frac{\bar{a}^2 \left[\left(\frac{2\bar{a}}{\lambda^0} \right) \left(\frac{\bar{P}}{P^0} \right) - 1 \right]}{8\mu \left(\frac{2\bar{a}}{\lambda^0} \right)} \right] \Delta P \right] \quad (19) \end{aligned}$$

ここで, $\bar{D}_K = 2\bar{v}\bar{a}/3$, $\Delta P = P' - P''$, $\bar{P} = (P' + P'')/2$

$$\text{分子平均速度} \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (20)$$

$$\text{ガス粘度} \quad \mu = \frac{PM\bar{v}\lambda}{2RT} \quad (21)$$

を用いて (19) 式を書き直せば ((19) 式の右辺第 1 項は小さいので無視する)

$$\frac{Q^0 L}{A(\Delta P/P^0)} = \alpha + \beta \left(\frac{\Delta P}{P^0} \right) \quad (22)$$

$$\left. \begin{aligned} \alpha & \equiv f \bar{D}_K \left\{ 0.7118 + 0.0736 \left(\frac{2\bar{a}}{\lambda^0} \right) \left(\frac{P''}{P^0} \right) \right\} \quad [\text{cm}^2/\text{sec}] \\ \beta & \equiv f \bar{D}_K (0.0368) \left(\frac{2\bar{a}}{\lambda^0} \right) \quad [\text{cm}^2/\text{sec}] \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

A は多孔質試料の断面積, $Q^0 \equiv ANRT/P^0$ [cc/sec] は試料を透過するガス流量で 1 気圧での値。

出口圧力 P'' を 1 気圧 (P^0) に保ち, 入口圧力 P' をいろいろに変えて流量 Q^0 を測り,

$$\frac{Q^0 L}{A(\Delta P/P^0)} \text{ vs. } \left(\frac{\Delta P}{P^0} \right)$$

の関係を目盛れば直線が得られ, その傾斜 β と縦軸上の切片 α とから, 平均細孔半径 $\bar{a}$ と有効細孔面積率 f とを計算することができる。

以上の理論に基づき, エチレン水添反応に使用後の触媒粒子について, ガス透過実験を N_2 ガス (20°C) で行なった。ガス流量は非常にわずかであるが, ミクロなソープフィルムメータで測定可能である。 20°C の N_2 ガスでは (23) 式はつぎのようになる (平均細孔半径 $\bar{a}$ は [cm])。

$$\left. \begin{aligned} \frac{\alpha}{\beta} & = 2 + \frac{0.627 \times 10^{-4}}{\bar{a}} \\ \beta & = 3.58 \times 10^8 f \bar{a}^2 \quad [\text{cm}^2/\text{sec}] \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

実験結果は Fig. 5 に示すようであり, これより平均細孔半径 $\bar{a} = 3.58 \times 10^{-5}$ cm, 有効細孔面積率 $f = 0.00703$ と決定された。

Fig. 5 Nitrogen permeability of catalyst pellet

§3. 有効拡散係数の推算

多成分系の毛細管内拡散では Maxwell-Stefan 式は拡張され, つぎのようになる²⁾。

$$N_i^+ = - \frac{\frac{dC_i}{dx}}{\frac{1}{D_{Ki}} + \sum_{j=1}^n \frac{y_j - y_i (N_j^+/N_i^+)}{D_{ij}}} \quad (25)$$

多孔質固体の単位面積あたりの移動量は $N_i = f N_i^+$ として表わされる。一方, 有効拡散係数の定義より

$$N_i = -D_{ei} \frac{dC_i}{dx} \quad (26)$$

よって, D_{ei} は次式で表わされることになる。

$$D_{ei} = \frac{f}{\frac{1}{D_{Ki}} + \sum_{j=1}^n \frac{y_j - y_i (N_j/N_i)}{D_{ij}}} \quad (27)$$

この反応系でエチレン (成分 1) について書けば

$$D_{e1} = \frac{f}{\frac{1}{D_{K1}} + \frac{y_2 - y_1}{D_{12}} + \frac{y_3 + y_1}{D_{13}} + \frac{y_4}{D_{14}}} \quad (27')$$

上式の y は触媒粒子内の平均モル分率である。この反応は不可逆反応とみなせるから平均モル分率 (算術平均) は

$$C_2H_4: y_1 = y_{10}/2$$

$$H_2: y_2 = y_{20} - y_{10}/2$$

$$C_2H_6: y_3 = y_{30} + y_{10}/2$$

$$N_2: y_4 = y_{40} + y_{10}/2$$

また, 前節より触媒粒子内の細孔について, $\bar{a}$, f がわかっている。

$$\bar{D}_{K1} = \frac{2\bar{v}\bar{a}}{3} = 1.35 [\text{cm}^2/\text{sec}]$$

これらの数値から (27') 式が計算できる。 D_{ei} は各成分の濃度割合によって影響を受けるから, 実験条件によって D_{ei} は多少異なった値となる。計算値 $D_{e1,calc}$ (温度 150°C) を Table 1 に記す。また, Table 2 は $D_{e1,calc}$ の各粒径での平均値と反応実験から求められた値 $D_{e1,obs}$

との比較を示したものであるが、両者の一致はきわめて良好といえよう。

さて、Aris¹⁾は E_f の小さな域では、反応は粒子外面近くで起きるのが支配的であるから、この範囲では $D_p/2=3V_p/S_p$ (V_p : 粒子容積, S_p : 粒子外面積)とすれば、粒子形状にかかわらず(12)式が成立するとしている。したがって、 $5\times 5\text{mm}$ の円筒粒子では $D_p=0.5\text{cm}$ となって呼称寸法と一致する。破砕固体では S_p が大きいため、(12)式の D_p としては呼称平均粒径より小さな値を用うべきであり、その結果、 $D_{e1,obs}$ はもっと小さくなり、 $D_{e1,calc}$ との一致はさらによくなると予想され

る。しかし、実際に破砕固体の S_p を求めることは不可能であり、呼称寸法を用いてもTable 2に示す程度的一致であればよいであろう。つぎに、 $D_{e1,calc}$ と k_e とから総括の速度定数 k (境界抵抗は無視)を計算したものをFig. 4の点線に示す。この反応はモル数に変化のある場合であり、一般的な反応例であるが、反応系での有効拡散係数の推定は充分に可能であると結論できる。触媒の細孔特性を、細孔分布曲線の測定にまたなくとも、簡単な気体透過実験から細孔の平均半径、有効面積率を知れば、反応系での触媒内有効拡散係数が予測できるのは便利であろう。

Nomenclature

a : capillary radius	[cm]	r : reaction rate	[mole/cc·sec]
$\bar{a}$: mean pore radius	[cm]	$Re_p: D_p \mu \rho / \mu$	[—]
a_e : external surface area per unit volume of catalyst pellet	[cm ⁻¹]	u : superficial gas velocity in reactor	[cm/sec]
A : area	[cm ²]	$\bar{v}$: mean molecular velocity	[cm/sec]
C : concentration	[mole/cc]	V_c : catalyst volume	[cc]
D_e : effective diffusivity in catalyst pellet	[cm ² /sec]	Δx : conversion	[—]
D_{ij} : molecular diffusivity between species i and j	[cm ² /sec]	y : mole fraction	[—]
D_K : Knudsen diffusivity	[cm ² /sec]	ρ : gas density	[g/cc]
D_p : equivalent diameter	[cm]	μ : gas viscosity	[g/cm·sec]
E_f : effectiveness factor	[—]	λ : mean free path	[cm]
f : effective pore area per unit area of pellet	[—]		
F : ethylene feed rate	[mole/sec]		
k : overall rate constant	[sec ⁻¹]		
k_e : chemical reaction rate constant	[sec ⁻¹]		
k_f : mass transfer coefficient	[cm/sec]		
L : height of catalyst pellet	[cm]		
N : gas flux	[mole/cm ² ·sec]		
P : pressure	[atm]		
Q^0 : gas flow rate at atmospheric pressure	[cc/sec]		

Subscripts

- o : mean in reactor
- s : pellet surface
- 1: C₂H₄
- 2: H₂
- 3: C₂H₆
- 4: N₂

Superscripts

- $+$: capillary
- o : atmospheric pressure
- $'$: inlet
- $''$: outlet

Literature cited

- 1) Aris, R.: *Chem. Eng. Sci.*, **6**, 262 (1957)
- 2) Evans, R. B., G. M. Watson and E. A. Mason: *J. Chem. Phys.*, **35**, 2076 (1961); **38**, 1894 (1962)
- 3) Fujita, S.: *Chem. Eng. (Japan)*, **28**, 251 (1964)
- 4) Keii, T.: "Shokubai Kogaku Koza", I (Chijin Shokan), Tokyo (1964)
- 5) Wakao, N., T. Oshima and S. Yagi: *Chem. Eng. (Japan)*, **22**, 780 (1958)
- 6) Wakao, N., S. Otani and J. M. Smith: *A. I. Ch. E. Journal*, **11**, 435 (1965)
- 7) Wilke, C. R.: *J. Chem. Phys.*, **18**, 517 (1950)
- 8) Yoshida, F., D. Ramaswami and O. A. Hougen: *A. I. Ch. E. Journal*, **8**, 5 (1962)

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 (1966))

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導出した。

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, またテーブルの摩滅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。