Literature cited

- 1) A. I. Ch. E. Res. Report: Tray Efficiency in Distillation Columns, University of Delaware (1958)
- 2) Barker, P. E. and M. F. Self: *Chem. Eng. Sci.*, **17**, 541 (1962)
- 3) Bischoff, K. B. and O. Levenspiel: *Chem. Eng. Sci.*, **17**, 245 (1962)
- 4) Eguchi, W. and S. Nagata: *Kagaku Kōgaku (Chem. Eng. Japan)*, **24**, 142 (1960)
- 5) Eguchi, W., M. Harada and S. Nagata: The Memoirs of the Faculty of Engineering, Kyoto University, **22**, 327 (1960)
- 6) Foss, A. S., J. A. Gerster and R. L. Pigford: *A. I. Ch. E. Journal*, **4**, 231 (1958)
- 7) Gautreaux, M. F. and H. E. O'Connell: *Chem. Eng. Progr.*, **51**, 232 (1955)
- 8) Gilbert, T. J.: *Chem. Eng. Sci.*, **10**, 243 (1959)
- 9) Goldstein, S.: "Modern Developments in Fluid Dynamics", Vol. 1, p. 218, Oxford Univ. Press. (1938)
- 10) Harada, M., M. Adachi, W. Eguchi and S. Nagata: *Kagaku Kōgaku (Chem. Eng., Japan)*, **28**, 856 (1962)
- 11) Hirano, S.: "Kōgyō Bunseki Kagaku Jikken" p. 244, Kyoritsu Shuppan (1962)
- 12) Johnson, A. I. and J. Marangozie: *Can. J. Chem. Eng.*, **36**, 161 (1958)
- 13) Kamei, S. and T. Takamatsu: *Kagaku Kōgaku (Chem. Eng., Japan)*, **18**, 178 (1952)
- 14) Kato, Yasuo: private communication
- 15) Kamei, S., T. Takamatsu, S. Mizuno and Y. Tomizawa: *Kagaku Kōgaku (Chem. Eng., Japan)*, **18**, 108 (1954)
- 16) Kirschbaum, E.: "Distillation and Rectification", p. 276, Chemical Publishing Co. (1948)
- 17) Lewis, W. K., Jr.: *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 399 (1936)
- 18) Mickley, H. S., L. A. Gould and L. M. Schwartz: *Can. J. Chem. Eng.*, **39**, 14 (1961)
- 19) Murphree, E. V.: *Ind. Eng. Chem.*, **17**, 747 (1925)
- 20) Oliver, E. D. and C. C. Watson: *A. I. Ch. E. Journal*, **2**, 18 (1956)
- 21) Sneddon, I. N.: "Fourier Transforms", p. 71, 1st ed. McGraw Hill (1951)

触媒形状の相異による有効係数論*

笠岡 成光**・阪田 祐作**

大阪府立大学工学部 化学工学教室

緒 言

触媒の形状と有効係数の相関については、Aris¹⁾が断面からの拡散を無視した、いわゆる無限平板や無限円柱、ならびに球の3形状の触媒粒子に対する等温1次反応系での解析結果から、触媒粒子の見掛け容積 V_p と外部拡散面積 S_0 の比 (V_p/S_0) を特性長さとして採用することによって、上記の3形状粒子の既知の有効係数の解析値から、ほかの任意の形状粒子の有効係数の推定が可能であろうと報告して以来、この精度の検討もなされないままにしばしば適用されてきた。しかも、最近の有効係数論は主に、無限系粒子に対して非等温系まで拡張され、あるいはまた、いろいろな移動現象²⁾の併慮・検討が行なわれており、これらの無限系粒子に対する検討結果はもちろん、有用な示唆を与えるが、Arisの相関の妥当性が許容誤差内で満足されない限り、この相関を実用的な形状の触媒にそのまま適用することには危惧が

感ぜられる。

そこで、著者らは Aris の形状相関の精度をさらに検討し、より明解な知見を確立するために、全外部拡散面積を考慮したリングや円柱、ならびに担体付き球（あるいは中空球）さらに、断面、断面および内面、断面および外面からの拡散をそれぞれ、無視したいわゆる無限リングの各形状粒子に対する等温・定圧1次反応における外部物質移動抵抗の存在しない場合の有効係数の解析解を導出し、これらの解析解による計算値（解析値）と Aris の相関による計算値（相関値）とを詳細に対比し、両者の誤差を検討した。そして、きわめて大きな誤差を伴う場合のあることも知った。これらの検討・考察の結果について報告する。

1. 解析解による検討

1次反応を伴う任意形状の触媒粒子内の微小容積 (dV) における反応物の等温・定圧条件下における定常物質収支式は、粒子内拡散抵抗だけを併慮する場合、(1)式で表わされる。

$$D_p \nabla^2 \zeta = k \zeta ; \zeta = c/c_s \quad (1)$$

$$\text{境界条件: 粒子外部表面で, } \zeta = 1 \quad (2)$$

そこで、等温触媒有効係数 η を触媒粒子単位容積当た

* <Effectiveness Factors with Shape-Differences of Catalyst Particles>

Received on November 30, 1965

昭和40年10月21日、第5回反応工学シンポジウム（於東京・科学技術館）にて発表。

** Shigeaki Kasaoka and Yusaku Sakata (Dept. of Chem. Eng., University of Ōsaka Prefecture, Sakai, Ōsaka, Japan)

りの純化学反応速度に対する見掛け反応速度の比として定義する⁷⁾と、一般的に、(1), (2) 式から、(3) 式で表示され、しかも常に η は(4) 式の形で代表される無次元モジュラス ϕ の関数となる。

$$\eta = (1/V_p) \iiint \zeta dV \quad (3)$$

$$\phi = (V_p/S_0) \sqrt{k/D_e} ; 0 < \phi < \infty \quad (4)$$

さて、Aris は ϕ の両極限では V_p/S_0 が同じである場合、(5), (6) 式で示されるように、 η は形状に無関係に一致することを理論的に示し、さらに、 ϕ の中間域に對しても

$$\lim_{\phi \rightarrow 0} \eta = 1 \quad (5) \quad \lim_{\phi \rightarrow \infty} \eta = 1/\phi \quad (6)$$

下記の3形状粒子に対する解析結果から、

i) 断面をシールした厚さ $2R_0$ の平板(無限平板)状粒子の場合($V_p/S_0=R_0$):

$$\eta = (1/\phi_0) \tanh(\phi_0) ; \phi_0 = \phi \quad (7)$$

ii) 断面をシールした半径 R_0 の円柱(無限円柱)状粒子の場合($V_p/S_0=R_0/2$):

$$\eta = (2/\phi_0) [I_1(\phi_0)/I_0(\phi_0)] ; \phi_0 = 2\phi \quad (8)$$

iii) 半径 R_0 の球状粒子の場合($V_p/S_0=R_0/3$):

$$\eta = (3/\phi_0) [\coth(\phi_0) - (1/\phi_0)] ; \phi_0 = 3\phi \quad (9)$$

Fig. 1 に示したように、(4) 式の関係が近似的に適用できることを推論し、ほかの形状への相関に對しては、これら3曲線の平均値の利用を提示した。しかし、これらの3形状の間においてもすでに ϕ の中間域では、かなりの誤差が認められるところがあり、また、實際上、いずれの形状を基準にほかの形状に對する推定を行なえば妥当であるのかも疑問が生ずる。したがって、著者らは、実用的触媒などのいろいろな形状粒子に對して、(1), (2) 式を解き、導出した有効係数の解析値と(4) 式の形状相関式から得た無限平板ならびに球基準の相関値との対比を試み、解析値に對する相関値の誤差 $E(\%) = 1 - (\text{相関値}/\text{解析値})$ の検討などを行なった。

さて、(4) 式の相関式を採用する場合、(7) 式から、推算される(以下、単に“平板基準”と略記する)ほかの形状粒子の有効係数(相関値) η_p は一般に、(7) 式の ϕ_0 に對し、任意形状粒子の V_p/S_0 により定まる定数 Z (相関パラメータ[†])を乗じて得られる修正無次元モジュラス ϕ_p^* だけ移動して得られることになる。すなわち、

$$\eta_p = (1/\phi_p^*) \tanh(\phi_p^*) ; \phi_p^* = Z_p \cdot \phi_0 \quad (10)$$

また、同様に(9) 式から推算される球基準の有効係数(相関値) η_s は

$$\eta_s = (3/\phi_s^*) [\coth(\phi_s^*) - (1/\phi_s^*)] ; \phi_s^* = Z_s \cdot \phi_0 \quad (11)$$

したがって、相関パラメータ Z_p あるいは Z_s がわかれば、(10) 式あるいは(11) 式によって、平板基準ある

[†] Z は、例えば R_0 を等しくとった場合、基準形状粒子の V_p/S_0 値に對する任意形状粒子の V_p/S_0 値の比である。

Fig. 1 Effectiveness factor for flat plate, cylinder with ends sealed and sphere

Fig. 2 Effectiveness factor and error for ring with the whole outer diffusive surface: $\tau=1$

いは球基準の相関値がそれぞれ算出されることになる。

1.1 リング状触媒の場合

著者ら⁴⁾は、さらに、内半径 R_i 、外半径 R_0 、高さ $2L$ のいろいろ異なるリング状触媒に對して、全外部表面からの拡散を考慮した場合の有効係数 η の解析解を導出し、次式を得た。

$$\eta = 1 - \frac{1}{1 - \beta^2} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{j_m^2 k_n^2} \cdot \frac{J_0(\beta j_m) - J_0(j_m)}{J_0(\beta j_m) + J_0(j_m)} \cdot \frac{\phi_0^2}{\phi_0^2 + j_m^2 + k_n^2 \gamma^2} \quad (12)$$

$$j_m \text{ は, } J_0(\beta j_m) Y_0(j_m) - J_0(j_m) Y_0(\beta j_m) = 0,$$

$$(m=1, 2, 3, \dots) \text{ の根} \quad (13)$$

$$k_n = (2n-1)\pi/2, (n=1, 2, 3, \dots) \quad (14)$$

$$\beta = R_i/R_0, (0 < \beta < 1); \gamma = R_0/L, (0 < \gamma) \quad (15)$$

この場合の解析値を Fig. 2 および Fig. 3 に示した。

さて、リング状粒子の V_p/S_0 は

$$V_p/S_0 = (1-\beta)R_0/[2+(1-\beta)\gamma] < R_0/2 \quad (16)$$

Fig. 3 Effectiveness factor and error for ring with the whole outer diffusive surface: $r=2$

Fig. 4 Effectiveness factor and error for cylinder with the whole outer diffusive surface

他方、断面シールの厚さ $2R_0$ の平板の V_p/S_0 は R_0 であるから、それぞれに (4) 式を適用すると、リング状粒子に対する ϕ_p^* は

$$\phi_p^* = Z_p \phi_0; \quad Z_p = (1-\beta)/[2+(1-\beta)r] \quad (17)$$

したがって、(17) 式の ϕ_p^* を (10) 式に代入して得られる (18) 式が平板基準によるリング状触媒の有効係数の相関値を与えることになる。

$$\eta_p = \frac{2+(1-\beta)r}{(1-\beta)\phi_0} \tanh \left[\frac{(1-\beta)\phi_0}{2+(1-\beta)r} \right] \quad (18)$$

なお、Basmadjian²⁾ がラシヒリング状触媒の有効係数として、平板基準から推定したものは (18) 式で $r=$

1 とおいた場合に相当するにすぎない。

(18) 式による相関値を Fig. 2 および Fig. 3 に示したが、いずれも解析値より大きい値を与えることがわかる。

同様に、球 ($V_p/S_0=R_0/3$) 基準の相関有効係数は

$$\eta_s = \frac{2+(1-\beta)r}{(1-\beta)\phi_0} \left\{ \coth \left[\frac{3(1-\beta)\phi_0}{2+(1-\beta)r} \right] - \left[\frac{2+(1-\beta)r}{3(1-\beta)\phi_0} \right] \right\}; \quad (19)$$

この球基準の相関値と解析値とを対比すると (Fig. 2 および Fig. 3), 平板基準の場合とは逆に、相関値の方が解析値より小さい値を与える。また、同一 ϕ_0 における誤差 E から、 $\beta=1/4 \sim 2/3$ の範囲では、 $r=1$ の場合 (Fig. 2), 両相関値の平均が、 $r=2$ の場合 (Fig. 3), 球基準の相関値が比較的解析値に近い値を与えることが知られる。

1・2 円柱状触媒の場合

半径 R_0 、高さ $2L$ のいろいろ異なる円柱状触媒に対して、全外部表面からの拡散を考慮した場合の有効係数の解析解は (12) 式で $\beta \rightarrow 0$ の極限を考えることによって、次式のように導かれる⁴⁾。

$$\eta = 1 - 8 \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{j_m^2 k_n^2} \cdot \frac{\phi_0^2}{\phi_0^2 + j_m^2 + k_n^2} \quad (20)$$

$$j_m \text{ は } J_0(j_m)=0, (m=1, 2, 3, \dots) \text{ の根} \quad (21)$$

さて、円柱状粒子の V_p/S_0 は

$$V_p/S_0 = R_0/(2+r) \leq R_0/2 \quad (22)$$

したがって、この場合の相関パラメータは、

$$Z_p = 1/(2+r) \quad (23)$$

$$Z_s = 3/(2+r) \quad (24)$$

これらの計算値の一例を Fig. 4 に示したが、多くの実用円柱状触媒に認められる $r=1/2 \sim 2$ の範囲では、両相関値の平均などよりはむしろ、球基準の相関値が解析値ときわめて良好な近似を示すことが知られる。

さて、Fig. 2~4 に示した結果を総括すると、 β が小さい場合には、球基準の相関値が、逆に β が大きくなるにしたがって、平板基準の相関値の方が、それぞれ、解析値と比較的よく近似する傾向が認められる。

1・3 担体付き球状触媒の場合

半径 R_i の球状不活性担体の外部表面上に、厚さ $R_0 - R_i$ の触媒を付着させた担体付き球状触媒⁶⁾ (これはまた、形状的には中空球殻に相当する) の有効係数は次式で表わされる。

$$\eta = \frac{3}{(1-\beta^3)\phi_0} \left\{ \frac{\coth[(1-\beta)\phi_0] + \beta\phi_0}{1 + \beta\phi_0 \coth[(1-\beta)\phi_0]} - \frac{1}{\phi_0} \right\}; \quad (25)$$

$$\beta = R_i/R_0$$

さて、当形状粒子の V_p/S_0 は

$$V_p/S_0 = (1-\beta^3)R_0/3 < R_0/3 \quad (26)$$

したがって、この場合の相関パラメータは

$$Z_p = (1 - \beta^3)/3 \quad (27)$$

$$Z_s = 1 - \beta^3 \quad (28)$$

これらの計算値の一例を Fig. 5 に示した。すなわち、 $\beta = 1$ 付近（たとえば、 $\beta = 9/10$ ）では、平板基準の相関値が、 $\beta = 3/4$ 付近では、両相関値の平均が、また、 $\beta < 1/2$ では球基準の相関値が、それぞれ、解析値と比較的良好な近似を示すことがわかる。ことに、 $\beta < 1/4$ では、球基準の相関値が解析値ときわめて良好な一致を示すが、これは形状が同類であり、通常の球状触媒粒子の中心部近傍が反応に有効でないこと^{2,5)} からも容易に肯かされる。

1.4 断面シールのリング状粒子の場合

内半径 R_i 、外半径 R_o のリング状粒子の断面からの拡散を無視した場合の有効係数は次式で表わされる⁴⁾。

$$\eta = \frac{2}{(1 - \beta^2)\phi_0} \cdot \frac{[K_0(\beta\phi_0) - K_0(\phi_0)][I_1(\phi_0) - \beta I_1(\beta\phi_0)] + [I_0(\phi_0) - I_0(\beta\phi_0)][\beta K_1(\beta\phi_0) - K_1(\phi_0)]}{K_0(\beta\phi_0)I_0(\phi_0) - I_0(\beta\phi_0)K_0(\phi_0)}; \quad \beta = R_i/R_o \quad (29)$$

さて、この場合の V_p/S_0 は

$$V_p/S_0 = (1 - \beta)R_o/2 < R_o/2 \quad (30)$$

したがって、相関パラメータは

$$Z_p = (1 - \beta)/2 \quad (31)$$

$$Z_s = 3(1 - \beta)/2 \quad (32)$$

これらの計算値の一例を Fig. 6 に示した。すなわち、まず $\beta > 1/4$ では、平板基準の相関値が解析と良好な近似を示すことがわかる。さらに、Fig. 2 および Fig. 3 の結果とも併察すると、 $\gamma = 1$ 付近では、両相関値の平均が、 γ が 1 よりかなり小さいところでは、平板基準の相関値が、そして、 γ が 2 より大きいところでは、球基準の相関値が、それぞれ、解析値と比較的良好な近似した値を与えることができる。

1.5 断面および内面シールのリング状粒子の場合

断面および内面をシールした内半径 R_i 、外半径 R_o のリング状粒子の有効係数は次式で表わされる。

$$\eta = \frac{2}{(1 - \beta^2)\phi_0} \cdot \frac{I_1(\phi_0)K_1(\beta\phi_0) - I_1(\beta\phi_0)K_1(\phi_0)}{I_0(\phi_0)K_1(\beta\phi_0) + I_1(\beta\phi_0)K_0(\phi_0)}; \quad \beta = R_i/R_o \quad (33)$$

この場合の V_p/S_0 は

$$V_p/S_0 = (1 - \beta^2)R_o/2 < R_o/2 \quad (34)$$

したがって、相関パラメータは

$$Z_p = (1 - \beta^2)/2 \quad (35)$$

$$Z_s = 3(1 - \beta^2)/2 \quad (36)$$

これらの計算値の一例を Fig. 7 に示した。この場合には、解析値は平板基準の相関値より小さく、球基準の相関値より大きく、 $\beta = 1/10 \sim 3/4$ では、両相関値の平均が解析値に比較的良好な近似した値を与えることが知られる。

1.6 断面および外面シールのリング状粒子の場合

断面および外面をシールした内半径 R_i 、外半径 R_o の

Fig. 5 Effectiveness factor and error for empty sphere

Fig. 6 Effectiveness factor and error for ring with ends sealed

リング状粒子（これはまた、管内壁が多孔質な触媒反応器にも相当する）の有効係数は次式で表わされる。

$$\eta = \frac{2\beta}{(1 - \beta^2)\phi_0} \cdot \frac{I_1(\phi_0)K_1(\beta\phi_0) - I_1(\beta\phi_0)K_1(\phi_0)}{I_1(\phi_0)K_0(\beta\phi_0) + I_0(\beta\phi_0)K_1(\phi_0)}; \quad \beta = R_i/R_o \quad (37)$$

この場合の V_p/S_0 は

$$V_p/S_0 = (1 - \beta^2)R_o/2\beta, \quad (0 < V_p/S_0 < \infty) \quad (38)$$

したがって、相関パラメータは

$$Z_p = (1 - \beta^2)/2\beta \quad (39)$$

$$Z_s = 3(1 - \beta^2)/2\beta \quad (40)$$

これらの計算値を Fig. 8 に示したが、この場合には、既述のほかの場合とは著しく相異し、両相関値はともに解析値よりも小さく、しかも、 V_p/S_0 が大きくなるに従

Fig. 7 Effectiveness factor and error for ring with both ends and inner side surface sealed

Fig. 8 Effectiveness factor and error for ring with both ends and outer side surface sealed

って、その誤差もきわめて大きくなることが認められる。

2. 考 察

既述の検討結果を総括すると、 β あるいは γ によって変化する微妙な触媒形状の相異によって、平板あるいは球基準のどちらかの相関値が、また両相関値の平均が、解析値と良好な近似を示す場合もあり、また逆に、相関値と解析値の誤差がかなり著しく、さらに、相関がまったく成り立たないような場合も存在することが知られる。

さてつぎに、いろいろな形状に対する V_p/S_0 について考察してみると、リング ($0 < \beta < 1, \gamma > 0$)、円柱 ($\beta = 0, \gamma > 0$)、断面シールのリング ($0 < \beta < 1, \gamma = 0$)、断面シールの円柱 ($\beta = 0, \gamma = 0$) の各粒子に対しては、(16) 式から、また、断面、内面シールのリング ($0 < \beta < 1, \gamma = 0$) 粒子に対しては (34) 式から、明らかなように、 β と γ のいろいろな組み合わせに対しても、どの場合にも $V_p/S_0 \leq R_0/2$ である。また、担体付き球 ($0 < \beta < 1$) 粒子では (26) 式から、わかるように、 $V_p/S_0 \leq R_0/3$ である。しかし、断面および外面をシールしたリング状粒子に対しては、(38) 式から明らかなように、 V_p/S_0 は無限に大きな値をとり得る。

したがって、同一の V_p/S_0 の値をとる粒子の形状は限られてくる。たとえば、 R_0 を一定にした場合、 V_p/S_0 が $R_0/4$ および $R_0/5$ である場合に対しては、それぞれ、つぎに示すような形状粒子の組み合わせが考えられる。

$$\left. \begin{aligned} \frac{V_p}{S_0} = \frac{R_0}{4} &\equiv (\gamma=2 \text{ の円柱}) \\ &= (\beta=1/4, \gamma=4/3 \text{ のリング}) \\ &= (\beta=1/2, \gamma=0 \text{ のリング}) \\ &= (\beta=0.62996 \text{ の中空球}) \end{aligned} \right\} \quad (41)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{V_p}{S_0} = \frac{R_0}{5} &\equiv (\gamma=3 \text{ の円柱}) \\ &= (\beta=1/4, \gamma=7/3 \text{ のリング}) \\ &= (\beta=1/2, \gamma=1 \text{ のリング}) \\ &= (\beta=0.73681 \text{ の中空球}) \end{aligned} \right\} \quad (42)$$

さて、これらの各形状粒子に対する解析値と相関値を Fig. 9 および Fig. 10 に示した。すなわち、 V_p/S_0 の値が同一であっても、粒子形状により有効係数はかなり相異することがわかる。また、(42) 式に示した、 V_p/S_0 の値が同じの2種のリング状粒子においても有効係数は、顕著に異なっている。

なお、Fig. 8 に示した断面および外面シールのリング状粒子の場合の結果とを併察すると、一般に、 V_p/S_0 の値が大きくなり過ぎると、相関値の精度はきわめて悪くなる傾向があると言えるようである。

Fig. 9 Effectiveness factor for various shapes with the same value of V_p/S_0 : $V_p/S_0 = R_0/4$

Fig. 10 Effectiveness factor for various shapes with the same value of V_p/S_0 : $V_p/S_0 = R_0/5$

3. 結 言

いろいろな形状の成型触媒の活性判定，速度解析さらに装置設計などに対して，Aris の相関をそのまま適用することは，大きな誤差を伴う場合も生ずるから，それぞれの形状粒子に対する厳密解を基準にいろいろな影響因子の併慮・検討を行なうことが望ましいが，便宜上，Aris の相関を適用する場合には，本報の検討結果などに基づいて，有効係数の適切な推定を行なうことが必要であろう。

Appendix

リング⁴⁾，円柱⁴⁾のほかの各形状粒子に対し，(1)，(2)式を解いて得られる反応物の粒子内濃度分布式は

i) 担体付き球状触媒の場合

$$\frac{C}{C_s} = \frac{R_0}{r} \cdot \frac{\sinh\left[\left(\frac{r}{R_0} - \beta\right)\phi_0\right] + \beta\phi_0 \cosh\left[\left(\frac{r}{R_0} - \beta\right)\phi_0\right]}{\sinh[(1-\beta)\phi_0] + \beta\phi_0 \cosh[(1-\beta)\phi_0]} \quad (\text{A} \cdot 1)$$

ii) 断面シールのリング状粒子の場合

$$\frac{C}{C_s} = \frac{I_0\left(\frac{r}{R_0}\phi_0\right)[K_0(\beta\phi_0) - K_0(\phi_0)] - K_0\left(\frac{r}{R_0}\phi_0\right) \cdot [I_0(\beta\phi_0) - I_0(\phi_0)]}{I_0(\phi_0)K_0(\beta\phi_0) - K_0(\phi_0)I_0(\beta\phi_0)} \quad (\text{A} \cdot 2)$$

iii) 断面および内面シールのリング状粒子の場合

$$\frac{C}{C_s} = \frac{I_0\left(\frac{r}{R_0}\phi_0\right)K_1(\beta\phi_0) + I_1(\beta\phi_0)K_0\left(\frac{r}{R_0}\phi_0\right)}{I_0(\phi_0)K_1(\beta\phi_0) + I_1(\beta\phi_0)K_0(\phi_0)} \quad (\text{A} \cdot 3)$$

iv) 断面および外面シールのリング状粒子の場合

$$\frac{C}{C_s} = \frac{I_0\left(\frac{r}{R_0}\phi_0\right)K_1(\phi_0) + I_1(\phi_0)K_0\left(\frac{r}{R_0}\phi_0\right)}{I_0(\beta\phi_0)K_1(\phi_0) + I_1(\phi_0)K_0(\beta\phi_0)} \quad (\text{A} \cdot 4)$$

Nomenclature

C : concentration of reactant [mole/cm³]
 C_s : concentration of reactant at the outer surface of catalyst particle [mole/cm³]
 D_e : effective diffusion coefficient of reactant in catalyst particle [cm²/sec]
 E : error = 1 - (correlative value/analytical value) [%]
 I_0, I_1 : modified first kind Bessel functions
 J_0 : first kind Bessel function
 K_0, K_1 : modified second Bessel functions
 k : true first order reaction rate constant [cm/sec]
 L : half of height of cylinder or ring [cm]
 R_i : inner radius of ring or hollow sphere [cm]
 R_0 : outer radius of cylinder, ring or sphere [cm]

S_0 : outer diffusive surface area of catalyst particle [cm²]
 V_p : apparent volume of catalyst particle [cm³]
 Y_0 : second kind Bessel function
 Z_p, Z_s : correlation parameter from ends sealed-flat plate or sphere [—]
 β : ratio of inner to outer radius = R_i/R_0 [—]
 r : ratio of diameter to height = R_0/L [—]
 η : effectiveness factor of catalyst particle [—]
 η_p, η_s : correlative value from ends sealed-flat plate or sphere [—]
 ϕ_0 : dimensionless modulus = $R_0\sqrt{k/D_e}$ [—]
 ϕ_p^*, ϕ_s^* : modified dimensionless modulus for correlation [—]
 ∇^2 : Laplace operator

Literature cited

- 1) Aris, R.: *Chem. Eng. Sci.*, **4**, 282 (1957)
- 2) Basmađjian, D.: *J. Catalysis*, **2**, 440 (1963)
- 3) Kasaoka, S.: *Recent Chemical Engineering*, Maruzen, Vol. 18, 21 (1965)

- 4) Kasaoka, S., Sakata, Y. and Misaki, K.: *Chem. Eng. (Japan)*, **38**, 153 (1966)
- 5) Kasaoka, S., Sakata, Y. and Misaki, K.: Abstract of the paper published at the 30th Annual Meeting of Soc. Chem. Eng. (Japan), 305 (1965)
- 6) Saito, H. and Hattori, T.: Abstract of the paper published at the Yokkaichi Meeting of Soc. Chem. Eng. (Japan), 33 (1964)
- 7) Thiele, E. W.: *Ind. Eng. Chem.*, **31**, 916 (1939)

気固系流動接触反応装置内流体の滞留時間分布特性と化学反応*

小林 晴夫**・荒井 深**
伊 沢 信雄***・宮 孝之****
北海道大学工学部 合成化学工学科

緒 言

気固系流動接触反応装置の設計の基礎となりうる数学モデルについては、これまで多数提出されてきたが、その理論的、実験的検討は未だ十分とはいえない。そこで、著者らはさきに流動層の一般化モデルを用いて解析

的検討を行ない、流動層における装置の因子および操作的因子が、接触反応装置としての性能に与える影響の程度を明らかにするとともに、これに基づいて、反応条件によってこの一般式がどのように単純化されるかを示した¹⁾。

流動層内の現象は複雑であるために、その挙動、特性を精度よく表現しようとする数学モデルには少なからざる因子が含まれる。したがってこれらの因子を、たとえば化学反応のみの実験結果から一義的に決定することは困難である。

そこで本報では、流動層による接触反応の実験を行なうとともに、全く同一の装置および操作条件で測定した滞留時間分布特性ならびに気泡の挙動に関する諸測定値の結果とあわせて検討することによって、これらの因子をより正しく求めることを試みた。このようなクロスチェックの過程を通じて最も妥当な数学モデルを検討しようとするものである。

1. 対象とする数学モデルおよび化学反応との関係

対象とするモデルは、前報^{5,6)}における残余濃度曲線の検討に基づきできるだけ簡単なものを選んだ。その種類および各モデルに含まれる因子と化学反応との関係は一括して Table 1 に示した。さきに指摘した^{5,6)}ように、各モデルに基づいて残余濃度曲線を解釈する場合に、どの非定常特性に注目するかによって異なる結果を与えるので、どの数学モデルが最も妥当であるかを検討するためには、いかなる非定常特性に着目するかという

Table 1 C_1/C_0 based on several models

models	C_1/C_0 (fraction of gas unconverted)
$P \approx P$ $\nu=1-\nu_{mf}/\nu_0$	$\frac{1}{\sqrt{(a_1+b_1)^2-4(a_1b_1-a_2b_2)}} \times [(P_1+\nu(a_2+b_1)+(1-\nu)(a_1+b_2))\exp(P_1) - (P_2+\nu(a_2+b_1)+(1-\nu)(a_1+b_2))\exp(P_2)]$ <p>(The computation in this report was done mainly by Analog Computer)</p> <p>M_r: approximately estimated from S_d in R. T. C.</p>
$P \approx P$ $\nu=1$	$\exp[-N_r\{a+(1-a)/(1+(1-a)N_r/M_r)\}]$ <p>M_r: estimated from correlation S and M_r, β or from S_d</p>
$P \approx C$ $\nu=1-\nu_{mf}/\nu_0$ $P-C$	$\nu C_0 + (1-\nu)C_s$ $C_s = [b_2\{1-\exp(-a_1)\} + a_1] / [a_1(1+b_1) - a_2b_2\{1-(1-\exp(-a_1))/a_1\}]$ $C_0 = a_2/a_1 + (1-a_2C_s/a_1)\exp(-a_1)$ $\nu_s = 1/(1+N_r/(1-\nu_s))$ $S_s = 1$
$P-IC$	$\nu_s + \exp[-N_r I_s / (1-\nu_s)] / (1+N_r(1-I_s)/(1-\nu_s))$ <p>S_s: from $\frac{1-\delta_s}{1-\nu_s} S$ I_s: $S_d I_s = S_s - 1$</p> ν_s : $S I = \frac{1-\delta_s}{1-\nu_s} S + \ln(1-\nu_s) - 1$
	$a_1 = (M_r + aN_r)/\nu$; $a_2 = M_r/\nu$ $b_1 = (M_r + (1-a)N_r)/(1-\nu)$; $b_2 = M_r/(1-\nu)$ $P_1, P_2 = [-(a_1+b_1) \pm \sqrt{(a_1+b_1)^2-4(a_1b_1-a_2b_2)}]/2$

* <Performance of Gas-Solid Fluidized Bed Catalytic Reactors in Relation to its Residence Time Distribution Characteristics>

Received on October 8, 1965

1963年9月第3回反応工学シンポジウム(札幌)にて発表

** Haruo Kobayashi, Fukashi Arai (Dept. of Chemical

Process Engineering, Hokkaido Univ., Sapporo)

*** Nobuo Izawa (鶴淵紡績(株) Kanegafuchi Spinning Co., Osaka)

**** Takayuki Miya (千代田化工建設(株) Chiyoda Engineering Co., Tokyo)

無限希釈溶液における活量係数の迅速測定法 (平沼充安・橋場正男・久郷昌夫, 化学工学, 30, 613~616 (1966))
Redlich-Kister の式, および Siwoloboff⁹⁾ の沸点測定法を基礎として無限希釈溶液における活量係数の迅速測定法を確立した。この方法で得られた 2 成分定数および筆者らの式を用いて溶液における液相成分の活量を計算することが出来る。

物質移動係数の検討——平板上のガス層境界層について—— (若尾法昭・藤代 繁, 化学工学, 30, 616~622 (1966))
平板上で表面反応 $A \rightarrow \delta B$ が行なわれるとき (ガス吸収、蒸発を含める), 物質移動係数に対する ρ_{Bm} および δ の影響を検討した。境界説に基づいた Sh の定義, $Sh \equiv (k/L/D_0)(\rho_{Bm}/P)$ はガス吸収や $\delta=1$ なる表面反応では等モル相互拡散での値より大きく、逆に蒸発や $\delta=1$ では小さい。 Sh は濃度推進力が小さい場合は ρ_{Bm} に無関係であるが、推進力が大きくなると ρ_{Bm} のみならず推進力にも依存する。また、平板面から空気流 (層流境界層) への有機溶剤の蒸発実験を行ない、理論との比較を行った。

低圧すべり流領域における円管内の物質移動 (宗像 健・永上 弘幸・戸井 興一, 化学工学, 30, 622~629 (1966))
円管内を流れる低圧気体と管壁との間の物質移動について、すべり説を適用して解析を行なった。
この結果、蒸発係数が 1 にくらべて相当に小さい場合に限り、重大な圧力損失なしにすべりの影響が現われることが予測された。物質としては、蒸発係数が 1 に近いナフタレンと、蒸発係数が 0.01 のヨウ素をえらび実験を行ない、予備を裏付ける結果を得た。すなわち物質移動の界面抵抗に相当するものは、ナフタレンに対しては認められなかったが、ヨウ素の場合には認められた。これは、ヨウ素の場合蒸発係数が小さいことと、低圧において平均自由行程が長くなることが重なり合ってすべり係数が大きくなったためである。

ウィーピングを伴う蒸留塔の段効率 (畠山 脩, 化学工学, 30, 629~636 (1966))
ウィーピングを伴う蒸留塔の段効率を考えるには、棚段上の液またはガスの混合の他に、ウィーピングによる棚段間の混合の影響をも考慮する必要がある。著者はこの点に関して理論的な考察を行ない、段効率を点効率、ベクレ数、ウィーピング率の函数として与える解析解を求めた。次に種々の場合について数値計算を行ない、これらの変数と段効率との関係を明らかにし、ウィーピングを伴う場合の段効率の推算を可能ならしめた。

充填塔の蒸留における高さと速流比の相関について (山田幾徳・遠坂 登・杉正日出澄・岩田隆逸, 化学工学, 30, 636~639 (1966))
最近、高松と遠坂は充填塔による蒸留において、移動単位数と関係づけられるパラメータ $f(z)$, $f(\bar{z})$ の関数的性質が段塔の n , $s-1$ に対応していることを指摘した。
本稿では、 $F(z)$ と R との相関で、 $(F(z)-F(z)_m)(F(z)+2a)^{-1}$ vs. $(R-R_m)(R+1)^{-1}$ が Gilliland の相関と一致することから $f(z)$, $f(\bar{z})$ は n , $s-1$ に完全に対応することを認めた。系および分離の条件を与えて多成分系蒸留への応用に関して § 3 に示した。

山形十字格子棚段流動乾燥装置 (森泉国男・笠羽俊毅・松浦正一・新良貴啓三, 化学工学, 30, 640~643 (1966))
直径 600 ミリメートルの塔を用いた流動乾燥装置において、砂を材料として、山形十字格子棚段と多孔板棚段との性能比較試験を行ない、この新しい型の棚段が多孔板棚段にしろことなく実用でき、また格子棚段の開口部投影面積を開口面積とする孔通過流速と流体通過の圧力損失との関係は、多孔板のそれと極めてよく近似することがわかった。

多孔板上の液体混合 (宮内照勝・今井 弘・久保国道, 化学工学, 30, 643~650 (1966))
多孔板上の液体混合特性をトレーサー定常法を用いて測定し、2 次元拡散モデルを用いた場合の新しい理論解を求めて、液流れ方向およびガス流れ方向の液体混合拡散係数を決定した。そして操作条件との関連を求めた。

触媒形状の相異による有効係数論 (笠岡成光・阪田祐作, 化学工学, 30, 650~656 (1966))
全外部拡散表面を有するリング、円柱、中空球、さらに、断面と内面、断面と外面シールの各リングに対して、1 次反応における等温有効係数の解析解を求め、Aris の形状相関の適用性を検討した。解析値と相関値を詳細に求めた。そして、断面シールの平板あるいは球基準の相関値が、あるいは両相関値の平均が、解析値とよく近似する場合もあり、また相関が全く成り立たないような場合のあることが確かめられた。

気固系流動接触反応装置内の流体の滞留時間分布特性と化学反応 (小林晴夫・荒井 傑・伊沢信雄・宮 孝之, 化学工学, 30, 656~662 (1966))
8 cmφ の流動層によりオゾンの接触分解反応を測定した結果について、同一流動条件下の滞留時間分布特性の結果を用いて解析し、両者を共に合理的に説明する二相モデルを決定した。また、これらの結果より、気泡相内粒子割当として cloud, wake 等も考慮すべきこと、および、流動層の接触効率が層高によってあまり変化しないのは、二相間ガス交換係数と気泡内粒子分布割合の効果が互に相殺するためであることを示した。

円筒型撹りによる炭素材料撹和時の伝熱について (竹内 雅, 化学工学, 30, 663~667 (1966))
円筒型撹和機により炭素材料の撹和を行ない、境界伝熱係数 h_i と動力 P について研究した。 h_i は撹和時間、1 バッチの量、撹拌翼形状、回転数 (n) および円筒内径 (D) で変化した。撹拌翼の形状に関しては極型がすき型より優れている。撹和機容積に対する供給原料の容積比が同じで極型撹拌翼を用いたときの h_i は $h_i = KD^{0.6}n^{0.8}$ で表わされた。これは液やスラリーにおける強制対流伝熱の場合と一致する。撹和物単位重量当たりの正味の動力消費量はほぼ同一であった。

気液固流動層における亜硫酸カルシウムの酸化 (坂根康有・山田 登, 化学工学, 30, 667~668 (1966))
気液固流動層で亜硫酸カルシウムを吹きこみ空気により酸化する場合、空気流速 0.5~5 cm/sec, 亜硫酸カルシウム 30, 60, 90 g, 流量 600 ml, 温度 55℃ で実験した結果、亜硫酸カルシウムの消費速度は、空気吹きこみ速度の小さいとき酸液溶解過程により、大きいとき亜硫酸カルシウムの溶解過程によりそれぞれ支配されることを知った。