反応速度を考慮に入れた固体の2段階熱分解反応*

架 谷 昌 信**・杉 山 幸 男**

名古屋大学工学部 化学工学科

緒 言

筆者らはさきに伝熱の見地より総括比熱の概念を導入して、粘土⁶⁾、石膏^{8,9)}の脱水反応、重曹⁷⁾の脱酸脱水反応、石炭¹⁰⁾の乾留などについて報告した。これらの固体の熱分解反応の多くは、比較的大きな吸熱を伴い、また分解反応温度域が比較的明確であるなどの理由により伝熱律速として取り扱うのが最も妥当のように思われた。また、実際反応炉の最適操作条件を検討する上にも伝熱的影響の考察は必須のものであった。しかしながら、石膏の2段階脱水反応に関する前報⁹⁾の結果によれば、240~300°Cの中間の加熱温度範囲では伝熱律速として取り扱って十分であるが、200~220°Cなどの低温度加熱域では分解反応速度の影響があらわれることが認められた。したがって本報では、熱分解反応進行時の単一球内温度分布の時間的変化に関して、実験条件の関係で現われる反応速度の影響を考慮に入れた場合の微分方程式を電子計算機によって厳密に数値計算し、これと石膏の2段階脱水反応の実験結果とを比較検討し、分解反応速度の影響について前報の結果とあわせ考察した。

1. 数 値 解 法

2段階の吸熱反応を伴う固体球内の非定常熱伝導の基礎式は、

$$c_p \rho \left(\frac{\partial \theta}{\partial t} \right) = \lambda \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \theta}{\partial r} \right) - W_1 \rho \frac{\partial \gamma_1}{\partial t} - W_2 \rho \frac{\partial \gamma_2}{\partial t} \quad (1)$$

(1)式において、 W_1 , W_2 は第1段、第2段反応の反応熱を、 r は反応前を0、反応終了時に1になるような反応進行割合(以後反応率と呼ぶ)で、 γ_1 , γ_2 は第1段、第2段反応の反応率を表わす。いま、 γ_1 , γ_2 はたがいに独立した反応系であり、

$$\frac{\partial \gamma_1}{\partial t} = f_1(\theta)(1-\gamma_1), \quad \frac{\partial \gamma_2}{\partial t} = f_2(\theta)(1-\gamma_2) \quad (2)$$

のごとく1次反応の形で書けるとする。(1), (2)式を次の境界条件で解く。

$$r=a; \quad \left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial \theta}{\partial r} \right)_{r=a} &= \frac{h}{\lambda} (\varphi - \theta_{r=a}) \\ r=0; \quad \left(\frac{\partial \theta}{\partial r} \right)_{r=0} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

$$t=0; \quad \theta=0, \quad \gamma_1=\gamma_2=0 \quad (4)$$

ここで、

$$\frac{r}{a} = \xi, \quad \frac{\lambda t}{c_p \rho a^2} = \tau, \quad \frac{W_1}{c_p} = K_1, \quad \frac{W_2}{c_p} = K_2$$

と変数変換し、(1)~(4)式をかけば、

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} + \frac{2}{\xi} \frac{\partial \theta}{\partial \xi} - K_1 \frac{\partial \gamma_1}{\partial \tau} - K_2 \frac{\partial \gamma_2}{\partial \tau} \quad (5)$$

$$\frac{\partial \gamma_1}{\partial \tau} = \phi_1(\theta)(1-\gamma_1), \quad \frac{\partial \gamma_2}{\partial \tau} = \phi_2(\theta)(1-\gamma_2) \quad (6)$$

$$\xi=1; \quad \left(\frac{\partial \theta}{\partial \xi} \right)_{\xi=1} = \beta(\varphi - \theta_{\xi=1}), \quad \beta = \frac{ha}{\lambda} \quad (7)$$

$$\xi=0; \quad \left(\frac{\partial \theta}{\partial \xi} \right)_{\xi=0} = 0$$

$$\tau=0; \quad \theta=0, \quad \gamma_1=\gamma_2=0 \quad (8)$$

となる。ただし、 $\phi_1(\theta) = f_1(\theta) / \frac{\lambda}{c_p \rho a^2}$, $\phi_2(\theta) = f_2(\theta) / \frac{\lambda}{c_p \rho a^2}$ 。(5)~(8)式を解くにあたり、これを解析的に解くには多くの困難を伴い、したがってここでは電子計算機を用いた数値的解法を行なった。つまり、半径 a の球を8つの等間隔の同心球面で分割し、(5)~(8)式を、

$$\varphi, \theta_{\xi=1}, \theta_{\xi=6/7}, \theta_{\xi=5/7}, \dots, \theta_{\xi=1/7}, \theta_{\xi=0}$$

$$\gamma_1 \xi=1, \gamma_1 \xi=6/7, \dots, \gamma_1 \xi=1/7, \gamma_1 \xi=0$$

$$\gamma_2 \xi=1, \gamma_2 \xi=6/7, \dots, \gamma_2 \xi=1/7, \gamma_2 \xi=0$$

の25個の未知数の連立方程式として解く。そのために(5)式の $\left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} + \frac{2}{\xi} \frac{\partial \theta}{\partial \xi} \right)$ を上記の θ_{ξ} の1次結合の形で表わしておき、積分はRunge-Kuttaの逐次積分法を用いた。また、反応速度定数 $f(\theta)$ の温度変化は簡単のために次のごとく折線近似で表現する。

$$\left. \begin{aligned} 0 < \theta < \theta_1 & \text{で } f(\theta) = c_0 + c_0' \theta \\ \theta_1 < \theta < \theta_2 & \text{で } f(\theta) = c_1 + c_1' \theta \\ & \dots \dots \dots \\ \theta_k < \theta & \text{で } f(\theta) = c_k + c_k' \theta \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

2. 実験装置ならびに方法

i) 試 料

試料としては、日東石膏 K.K. よりのアフリカ産良質

* <Two-Stage Thermal Decomposition of Solids in Consideration of Reaction Rate>

Received on November 11, 1965

** Masanobu Hasatani, Sachio Sugiyama (Dept. of Chem. Eng., Nagoya University, Nagoya)

天然石膏を $D_p=3.0\sim 5.5\text{cm}$ の各径の球に切削成型したものを用いた。本試料は前報において用いたと同じ原材よりのもので、水分含有率は約 20.5% (理論値: 20.92%) で、純度は 95% 以上である。石膏は加熱により次のごとく 2 段階の脱水反応を起こす。

常圧での沸騰点は第 1 段反応で 130°C 、第 2 段反応では 190°C 付近とされている¹⁾。

ii) $f(\theta)$ を求めるための実験装置

反応速度定数 $f(\theta)$ を求めるための実験装置を Fig. 1 に示す。炉は輻射型電気炉で磁製反応炉心管 (内径 50 m/m、高さ 350 m/m) の周囲より SiC 発熱体 (発熱長: 150 m/m) で加熱し、所定炉壁温度を維持する。実験は十分に反応速度律速と考えられる低温度加熱雰囲気中へ $D_p=0.5\text{cm}$ 程度の微小試料球 (重量: 500mg 程度) を吊り下げ、試料球温度と重量減少を測定し、重量減少より γ vs. t の関係を求め、(2) 式よりその温度における $f(\theta)$ を算出する。試料球温度は、0.3 m/m 径のアルメル-クロメル熱電対を中心に挿入し、横河電機製の電子管式自動温度記録計 (300°C 、180 m/m フルスケール) で連続測定し、重量減少には直立式熱天秤を用いた。 $D_p=1.5\text{cm}$ の試料球について、表面と中心との温度差を実測したところ高々 2°C 程度であったため、本実験に用いた $D_p=0.5\text{cm}$ 程度の微小球の場合には球内はほとんど均一温度にあると考えられる。また、本実験で用いたような微小試料球の重量減少と試料球温度を同時測定する方法²⁾ も最近種々報告されているようであるが、ここでは、同径試料 2 個を同じ加熱温度でそれぞれ別個に加熱し、一方で重量減少を、他方で試料球温度を別個測定した。試料としては第 1 段反応に対しては $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を、第 2 段反応に対しては $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ を用いた。ただし、第 1 段反応の場合には、 γ が 0.7 を越えたところで実験を終了し、また、 $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ は $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($D_p=0.5\text{cm}$ 程度) を 150°C で 4~5 時間加熱し、 $50\sim 60^\circ\text{C}$ に保たれた乾燥機中で 4~5 日間放置することによって調製した。かかる調製方法によって得られた $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ は約 6.3% の水分を含み (理論的には 6.23%)、かなり安定な $\beta\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ であると思われる³⁾。実験温度範囲は第 1 段反応で $90\sim 140^\circ\text{C}$ 、第 2 段反応では $140\sim 200^\circ\text{C}$ とした。

iii) 加熱実験炉

加熱実験炉は前報⁴⁾ において用いたと同じ輻射型電気炉で、その概略図を Fig. 2 に示す。また、実験方法も前報と同様であるが、加熱温度範囲 $180\sim 240^\circ\text{C}$ でより詳細な実験を行なった。

Fig. 1 Experimental apparatus for observation of $f(\theta)$

Fig. 2 Experimental apparatus

3. 理論計算ならびに実験結果

2-ii) で述べた方法により実測された $f(\theta)$ vs. θ の関係を Fig. 3 に示す。ただし、任意の温度における $f(\theta)$ は (2) 式の関係により、 $-\log(1-\gamma)$ vs. t のプロットの勾配より決定された。Fig. 3 の $f(\theta)$ vs. θ の関係を (9) 式に相当させて、

(第 1 段反応)

$$\begin{aligned} 0 < \theta < 97^\circ\text{C} & \quad f_1(\theta) = 0 \\ 97^\circ\text{C} < \theta < 120^\circ\text{C} & \quad f_1(\theta) = 0.0175\theta - 1.7 \\ 120^\circ\text{C} < \theta & \quad f_1(\theta) = 0.26\theta - 30.8 \end{aligned}$$

(第 2 段反応)

$$\begin{aligned} 0 < \theta < 150^\circ\text{C} & \quad f_2(\theta) = 0 \\ 150^\circ\text{C} < \theta < 165^\circ\text{C} & \quad f_2(\theta) = 0.133\theta - 20 \\ 165^\circ\text{C} < \theta & \quad f_2(\theta) = 0.7\theta - 113.5 \end{aligned}$$

のごとく近似した。ただし、 $f(\theta)$ の単位は $[1/h]$ である。Fig. 3 によれば、第1段反応では 120°C 、第2段反応では 165°C 付近より $f(\theta)$ が急上昇しており、この点より分解反応が沸騰的に起こるように見受けられる。ただし、 $f(\theta)$ が急上昇すると思われる温度は、とくに第2段反応において、後に述べる加熱実験曲線よりの見掛け分解温度と多少異なっている。また、反応速度そのものは第2段反応の方が第1段反応にくらべ1桁ほど速い

Fig. 3 $f(\theta)$ vs. θ

ようである。

次に加熱実験結果と理論計算との照合の一例を Fig. 4~6 に示す。理論計算に必要な諸物性値には、 $\lambda=1.12 \text{ kcal/m}\cdot\text{h}\cdot^{\circ}\text{C}$ 、 $c_p=0.26 \text{ kcal/kg}\cdot^{\circ}\text{C}$ 、 $\rho=2,320 \text{ kg/m}^3$ 、 $p_s=0.9$ 、 $W_1=4,600 \text{ kcal/g}\cdot\text{f}\cdot\text{w}$ 、 $W_2=2,610 \text{ kcal/g}\cdot\text{f}\cdot\text{w}$ ⁵⁾ (ただし、水和熱) の諸値を用いた。また、 $f(\theta)$ vs. θ の関係は Fig. 3 に図示したものを用いた。反応管壁よりの輻射伝熱係数 h ならびに反応管内壁温度 $\varphi(t)$ については前報⁸⁾ で述べたと同様である。また、図中の一点鎖線で表わされた曲線は前報に基づいて理論計算されたものであり、 r' は総括的反応率で、重量減少より、 $r'=(w_{t=0}-w_{t=t})/(2\text{H}_2\text{O}/\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}\cdot w_{t=0})$ として計算された。

4. 考 察

i) 反応速度定数 $f(\theta)$

(2) 式で述べたごとく、本報においては反応が1次反応であると仮定して反応速度定数を決定した。このことに関しては Ridge ら³⁾ が、半水石膏の水和反応を例として r が $0.03\sim 0.6$ の範囲で $-\log(1-r)$ vs. t が直線関係になることを示しており、また本実験の結果より温度が第1段反応では 135°C 、第2段反応では 180°C を越えない範囲ではほぼ同様のことが認められた。したがっ

Fig. 4 Comparison of experimental data with calculation results

Fig. 5 Comparison of experimental data with calculation results

Fig. 6 Comparison of experimental data with calculation results

て、前報の1次近似として使用するかぎりにおいて1次反応の仮定は大過ないものと思われる。また、 $f(\theta)$ の値が急上昇する温度、第1段反応では120°C、第2段反応では165°CなどがFig. 4~6の加熱実験曲線よりの見掛け分解温度、第1段反応では120~130°C、第2段反応では、180~200°Cなどと多少異なる。このことはFig. 4~6の実験曲線と理論曲線との見掛け分解温度の差異となって表われているが、この原因については、第1段反応では測定誤差、第2段反応ではこれに加えるに $\beta\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 試料の調製（結晶型、付着水）、分解進行に伴う分解圧の上昇などが考えられるが詳細には今後の検討を要する。

ii) 反 応 機 作

反応速度を考慮に入れて解析することの意義は、見掛け分解温度（沸点点）以下での分解量を考慮し、また界面反応モデルを非等温的全面反応モデルにおきかえることにある。したがって、伝熱速度が支配的な加熱温度範囲においてこれらを考慮することは事実上無意味であり、また試料が完全な緻密体の場合には相律の見地より本解析例は適用し得ない。つまり、本解析例は、あらかじめ内部表面を有する試料を比較的低温度で加熱した場合に有効である。

イ) 粒子内温度分布 Fig. 4~6によれば、実験曲線と理論曲線において前述したごとく見掛け分解温度は全体にあまりよい一致を示さないが、粒子中心温度 θ_c 、ならびに表面と中心の中間点温度 θ_m の挙動は傾向的にきわめてよい類似を示している。とくに、Fig. 4, 5の $\varphi=190\sim 210^\circ\text{C}$ 付近の加熱温度域において、前報⁹⁾の界面反応モデルに準拠した計算結果にくらべ本解析例は対照的に実験結果とよく類似する。Fig. 6の $\varphi=250^\circ\text{C}$ の場合には、これら三者の間にFig. 4, 5ほどの差異は認められなくなる。このことはロ), ハ)で述べる内容とよく対応しており、前述の内容を含めて前報の結果とも矛盾しない。また、Fig. 4~6における実験曲線と理論曲線との若干の不一致は物性特性、伝熱係数などをより詳細に検討することによってある程度解消しうが、ここでは両者が傾向的によく類似することに大きな意義があると考えらる。

ロ) 反応率分布 Fig. 4~6で、 $\varphi=190^\circ\text{C}$, 210°C ,

250°C と加熱速度が速くなるにしたがって全面反応が界面反応へと移行してゆく。とくに、 $\varphi=250^\circ\text{C}$ の場合にはほとんど界面反応に近いことが認められる。この傾向は加熱速度が速いほど助長され、 $\varphi=300^\circ\text{C}$ では界面反応モデルと同等となる。試料石膏分析上の困難さなどあってこの点に関する実験的検討は直接には行なえないが、イ, ハ)の内容との対応性、また重曹の熱分解反応¹⁰⁾において見られた結果との傾向的類似性などより、これらの結果はほぼ妥当なものと思われる。

ハ) 反応所要時間 反応所要時間をTable 1に示す。 T_e , T_i , T_i' はそれぞれ実験値、理論値ならびに前報に基づいた理論値を表わす。 T_e ならびに T_i' は前報において述べた方法と同様の方法で求め、 T_i は γ_{1c} が0.01を越えてから γ_{2c} が0.99を越えるまでの時間にとった。Table 1によれば、 $\varphi=190\sim 220^\circ\text{C}$ で T_e は T_i とはほぼ一致し、 T_i' はこれらに比べかなり大きな値をとる。また、 $\varphi=250\sim 300^\circ\text{C}$ では T_e , T_i , T_i' 三者の間には大きな差異は認められなくなる。ただし、 T_i' に比べ T_i はやや小さな値をとる。本報ならびに前報の内容が一貫した妥当性を有し、かつ $f(\theta)$ の値に大きな誤差がないかぎり、 $\varphi=250\sim 300^\circ\text{C}$ において $T_i \approx T_i'$ もしくは T_i が T_i' よりやや小さくなるはずである。

ニ) 内部表面 本実験に用いた天然石膏をベックマンの空気比較式ピクノメータで実測した結果、あらかじめ平均的に5~6%の内部空隙を含むことが認められた。

イ)~ニ)の内容を総括すれば、本解析例を石膏のごとき固体の熱分解反応に適用することに大過はなく、 $\varphi=190\sim 220^\circ\text{C}$ の低温度加熱範囲においては前報の界面反応モデルは大幅に改良された結論としてよいと思われる。しかし、 $\varphi=240\sim 300^\circ\text{C}$ の伝熱速度が支配的であると思われる加熱温度範囲においては、両解析例に大きな差異は認められず、工学的便法としての界面反応モデルの方がより簡便であり、本解析例を拡張使用することに大きな意義は認められない。

以上によって低温度加熱範囲における界面反応モデルよりのずれの原因を反応速度の影響であるとする本報の主旨は十分に説明されたものと思われる。

総 括

天然石膏の2段階脱水反応を例として、低温度加熱範囲における前報⁹⁾の界面反応モデルよりのずれの原因を説明するために、熱分解反応進行時の粒子内温度分布に関する反応速度を考慮に入れた場合の数値解を導入し、これを反応速度定数 $f(\theta)$ の実測値を用いて電子計算機によって厳密に数値計算し、実験結果と比較検討した結果、

Table 1

$D_p[\text{cm}]$	$\varphi[^\circ\text{C}]$	$T_e[\text{min}]$	$T_i[\text{min}]$	$T_i'[\text{min}]$
3.0	190	185	215	300
3.1	200	165	175	260
3.0	220	120	125	150
5.0	210	245	255	340
5.15	250	165	160	170
5.6	300	130	90	110

i) 反応を1次反応と仮定して求めた反応速度定数 $f(\theta)$ の実測値はほぼ妥当なものである。

ii) 低温度加熱範囲における界面反応モデルよりの

ずれの原因は反応速度の影響(沸騰点以下での分解、全面反応への移行)で十分説明できる。

などの結論を得た。

Nomenclature

a : radius of a solid particle	[m]	θ : temperature of a solid particle	[°C]
c_p : specific heat of a solid	[kcal/kg·°C]	θ_s : surface temperature of a solid particle	[°C]
D_p : diameter of a solid particle	[m]	θ_m : temperature of a solid particle at the midpoint of the surface and center	[°C]
$f(\theta)$: reaction rate constant	[1/h]	θ_c : center temperature of a solid particle	[°C]
h : heat transfer coefficient	[kcal/m ² ·h·°C]	λ : thermal conductivity of a solid	[kcal/m·h·°C]
K : W/c_p	[°C]	ξ : r/a	[m]
p_s : emissivity of a solid	[—]	ρ : bulk density of a solid	[kg/m ³]
r : radial distance from the center of a solid particle	[m]	τ : $\lambda t/c_p \rho a^2$	[—]
t : decomposition time	[h]	φ : temperature of a reaction tube wall	[°C]
T : dead time of decomposition	[h]	$\psi(\theta)$: $f(\theta) / \frac{\lambda}{c_p \rho a^2}$	[—]
w : weight of a solid particle	[kg]		
W : heat of decomposition	[kcal/kg]		
β : ha/λ	[—]		
γ : fraction of decomposition	[—]		

Literature cited

- 1) Chokai & Hara: *J. Chem. Soc., Japan (pure chemistry section)*, 55, 1051 (1934)
- 2) Rabatin, J. G. & C. S. Card: *Anal. Chem.*, 31, 1689 (1959)
- 3) Ridge, M. J. & H. Surkevicius: *J. Appl. Chem.*, 12, 425 (1962)
- 4) Sekko-Sekkai Benran, p.109 (1961)
- 5) Southard, J. C.: *Ind. Eng. Chem.*, 32, 442 (1950)
- 6) Sugiyama, S. & T. Baba: *Chem. Eng. (Japan)*, 28, 940 (1964)
- 7) Sugiyama, S. & M. Kito: *ibid.*, 810 (1964)
- 8) Sugiyama, S. & M. Hasatani: *ibid.*, 355 (1964)
- 9) Sugiyama, S. & M. Hasatani: *ibid.*, 28, 158 (1965)
- 10) Sugiyama, S., Nagasaka, K., Hasatani, M., Fukuhara, T. and K. Takahashi: *ibid.*, to be published

攪拌槽における固体熱分解反応*

東 稔 節 治**・大 竹 伝 雄**

大阪大学基礎工学部 化学工学科**

緒 言

反応装置として粉粒体攪拌槽設計の合理的基準をうるために反応特性について解明する。反応例として炭酸マンガン鉱粒子の熱分解反応を採用し、反応速度式を求めた。攪拌槽において熱分解反応を実施して粒子層温度ならびに粒子反応率を実測し、これまでにえた混合ならびに熱移動特性の結果⁽⁴⁻⁶⁾と反応速度式に基づく解析を行

ない、計算値と実測結果とを比較・検討した。

1. 熱分解反応速度の測定

1.1 装置の方法

反応速度測定装置として Fig. 1 に示すものを用いた。試料として岐阜産炭酸マンガン鉱を採用し、鉱石品位としての組成(重量分析値)を Table 1 に示した。試料は粉碎し、Table 2 に示す粒度範囲に篩分け、反応速度を測定した。

Fig. 1 の装置において炉温を一定温度に保持し、一定重量に精秤した炭酸マンガン鉱粒子を白金カゴに装入

* <Thermal Decomposition of Solids in the Cylindrical Tank with Stirrer>

Received on December 25, 1965

化学工学協会第 27 年会(東京, 1962 年 4 月)にて一部発表

** Setsuji Tone, Tsutao Otake (Dept. of Chem. Eng., Faculty of Eng. Sci., Osaka Univ., Toyonaka, Japan)

気液平衡の迅速測定（大木敏彦・江崎正直，化学工学，30，709～712（1966）） 単蒸留装置を用いてベンゼン・トルエン系および水・酢酸系の気液平衡ならびに水・トルエン系の共沸組成を大気圧下および減圧下で測定した。この測定装置を用いれば従来の気液平衡測定装置よりさらに簡単な装置で，工学的な精度で迅速に気液平衡データがえられることをのべた。

気泡群の平均気泡径，上昇速度およびガスホールドアップ（小出耕造・平原昭彦・久保田宏，化学工学，30，712～718（1966）） 気泡塔において，気泡群の平均気泡径およびガスホールドアップを測定した。多孔板および多孔質板より生ずる気泡の大きさを与える実験式を得た。また測定したガスホールドアップを用い気泡群の液に対する速度を求め，これに対する液の物性，ガスホールドアップ，気泡径などの影響を検討し，気泡群の相対速度を与える実験式を得た。以上の実験結果を用いて，気泡塔でのガスホールドアップを推算する方法を提案した。

ニュートン流体の攪拌槽壁側伝熱係数に関する実験的研究（水科篤郎・伊藤竜象・村上泰弘・桐祇崇，化学工学，30，719～727（1966）） 邪魔板なしの場合，各種攪拌翼の伝熱特性を $\left(\frac{b \sin \theta}{H}\right)^{0.15} (n_p)^{0.15}$ なる無次元項を用いて Eq. 6 のように統一した。

所要動力と伝熱係数は $\left(\frac{P g e^2 L}{\mu_b^3}\right)$ なる無次元項を導入して相関がえられた。また伝熱係数の遷移域についても検討し，臨界のように大きな攪拌翼は $Re = 300$ 付近に，小さい攪拌翼は $Re = 600$ 付近に遷移域がある。

多孔板抽出塔の過渡応答について（城塚正・村上昭彦，化学工学，30，727～733（1966）） 4段の多孔板抽出塔を用いて，水-ベンゼン-酢酸系の過渡応答実験を行ない，モデルを設定し，それから得られる理論応答は実験応答とを比較検討した。またモデルの伝達関数を統計的手法を用いて簡単化し，応答におよぼす諸因子の影響について考察し，連続相側の応答速度を支配する因子は，両相流体の1段の平均滞留時間と1段の接触による抽出率であることを示した。

反応速度を考慮に入れた固体の2段階熱分解反応（梁谷昌信・杉山幸男，化学工学，30，734～739（1966）） 天然石膏の2段階脱水反応を例として，低温度加熱範囲における前報の界面反応モデルよりのずれの原因を説明するために，熱分解反応進行時の粒子内温度分布に関する反応速度を考慮に入れた場合の数値解式を導入し，これを反応速度定数 $f(\theta)$ の実測値を用いて電子計算機によって厳密に数値計算し，実験結果と比較検討した結果，

i) 反応を1次反応と仮定して求めた反応速度定数 $f(\theta)$ の実測値は，ほぼ妥当なものである。

ii) 低温度加熱範囲における界面反応よりのずれの原因は反応速度の影響（沸点点以下の分解，全面反応への移行）で充分説明できる。

などの結論を得た。

攪拌槽における固体熱分解反応（東総節治・大竹伝雄，化学工学，30，739～744（1966）） 粉粒体攪拌槽において炭酸マンガンの熱分解を実施し，攪拌槽の固体濃度・温度分布を実測した。

他方炭酸塩粒子の反応速度を Fig. 1 に示す装置で測定し，速度式が炭酸塩濃度について一次で表示された。

攪拌粒子層の実測濃度・温度分布について解析するために，混合・伝熱機構並びに求めた速度資料にもとづく物質・熱収支をとり，基礎微分式を式(4)，(5)として立てた。数値積分並びに図積分によって式(4)，(5)から計算した濃度・温度分布は Fig. 5, 6 に示すように実測値と良好な一致にある。このことは先にえた混合・伝熱特性が粉粒体攪拌槽の設計に適用しうる。

逐次反応の選択性と円筒触媒（若尾法昭・藤代繁，化学工学，30，745～748（1966）） 円筒触媒粒子について逐次反応 $A \rightarrow B \rightarrow C$ が触媒内で起きているとき，中間生成物Bの収率を求める理論式を導き，直径と高さの等しい円筒触媒で反応速度の比，触媒粒子表面での濃度，粒子内の拡散抵抗が選択性に如何に影響するかを検討し，代表例を縦図に表わした。また，Thiele 因子に Aris¹⁾ の提案による粒子代表大いさを用いるとき，この円筒粒子と球粒子とは選択性に関しては殆んど差がないこと，板状粒子としての取扱いは一般に多少異なることを示した。

粉粒体混合層に対する巨視的観察（加藤邦夫・今福克明・服部一男・久保田宏，化学工学，30，748～755（1966））

通常の流動層に対して充填物を挿入することによって構成される粉粒体混合層に対して，その流動化の特性について検討し，層膨張の度合を表わす簡単な実験式を提案した。多数のデータがこの式に実用的な範囲でかなりよく適合することを示した。また層内の流動化粒子の混合速度についての実験結果を拡散モデルによって整理し，流動化の状態との関係を実験式にまとめるとともに，流体の層内の流れと逆方向の拡散に対しても粒子混合との関連によって検討を加えた。