Table 2 Comparison among various flow rate equations

Investigator	Flow rate equation in c.g.s. unit	$\frac{F_0/\rho_a\sqrt{g}d_p^{2.5}}{(D_0/d_p)^{2.7}}$
Authors	$(F_0/\rho_a\sqrt{g}d_p^{2.5})=0.785(d_p g/v_A)^{1/6}(1-\epsilon_0/1-\epsilon_A)^{1/3}(\tan\frac{\theta}{2})^{-(2/3)}(D_0/d_p)^{2.67}$	0.293
Tanaka ⁽⁵⁾	$(F_0/\rho_a\sqrt{g}d_p^{2.5})=0.18(\mu\tan\frac{\theta}{2})^{-(1/3)}(D_0/d_p)^{2.7}$	0.193
Shirai ⁽⁵⁾	$(F_0/\rho_a\sqrt{g}d_p^{2.5})=0.332\mu^{-0.5}(D_0/d_p)^{2.5}$	0.233
Fowler ⁽⁵⁾	$(F_0/\rho_a\sqrt{g}d_p^{2.5})=0.262(\lambda)^{-0.185}(D_0/d_p)^{2.685}$	0.249
Rausch ⁽¹⁾	$(F_0/\rho_a\sqrt{g}d_p^{2.5})=0.161(CC_0/\sqrt{\mu})(D_0/d_p)^{2.745}$	0.267
Beverloo ⁽¹⁾	$(F_0/\rho_a\sqrt{g}d_p^{2.5})=0.583[(D_0/d_p)-1.4]^{2.5}$	0.292

筆者らの粉粒体のホッパーからの流出機構に関する考察が妥当であると考えることができる。なお Eq.(6) の誘導の際の近似計算による誤差は、通常 15% 位と推定され、実験式の誤差範囲内にある。

Nomenclature

d_p : particle diameter	[cm]
D : diameter	[cm]
F : average flow rate of particulate solids	[g/sec]
g : acceleration due to gravity	[cm/sec ²]
H : height above the level of hopper outlet	[cm]
v : average velocity of particulate solids	[cm/sec]
ϵ : average void fraction	[—]
θ : hopper cone angle	[°]
μ : coefficient of internal friction	[—]

ρ_a : bulk density, $\rho_p(1-\epsilon_A)$	[g/cm ³]
ρ_p : true density of particles	[g/cm ³]

Subscripts

- A: A-section of a hopper where hypothetical dynamic arch is built
0: hopper outlet

Literature

- 1) Beverloo, W. A., Leniger, H. A. & Van de Volde: *Chem. Eng. Sci.*, **15**, 260 (1961)
- 2) Demitsu, Y., Gotoh, K. & Tanaka, T.: Preprint of the 31st annual meeting of the Society of Chem. Engrs., Japan, 423 (1966)
- 3) Fowler, R. T. & Glastonbury, J. R.: *Chem. Eng. Sci.*, **10**, 150 (1959)
- 4) Rausch, J. M.: Ph. D. thesis, Princeton Univ. (1948)
- 5) Shirai, T.: *Kagaku Kikai*, **18**, 83 (1952)
- 6) Tanaka, T. & Kawai, S.: *Kagaku Kōgaku (Chem. Eng., Japan)*, **20**, 144 (1956)

円筒触媒の有効係数についての一考察*

若 尾 法 昭**・橘 孝 六**

横浜国立大学工学部 化学工学科

円筒触媒粒子の拡散実験においては、円筒軸方向の拡散係数を測定することが多いが、これと直角(断面)方向の拡散係数を測定してみると、両者の間には差異がみとめられる。市販触媒についての実測例を Table 1 に示す。軸方向と断面方向とで有効拡散係数が異なる場合、触媒有効係数に、これがいかなる影響を与えるかに

ついて数値的検討を行なってみた。

接触反応を等温、一次不可逆反応とすると、円筒粒子(長さ $2L$, 半径 R)の定常状態について基礎式は

$$D_{er}\left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r}\right) + D_{ez} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = kC \quad (1)$$

境界条件

$$r=0; \partial C/\partial r=0, \quad r=R; C=C_0$$

$$z=0; \partial C/\partial z=0, \quad z=\pm L; C=C_0$$

Eq.(1)を解き、触媒有効係数を求めると、

* <Effectiveness Factor of Cylindrical Catalyst Pellet>

Received on January 10, 1967

** Noriaki Wakao and Takaroku Tachibana (Dept. of Chem. Eng., Yokohama National Univ., Yokohama)

Table 1 Radial and axial effective diffusivities of pressed catalyst pellets

catalyst*	density [g/cc]	void fraction	effective diffusivity for H ₂ (experiments: H ₂ -N ₂ system, 21°C) [cm ² /sec]		δ
			D_{er}	D_{ez}	
Al ₂ O ₃	1.16	0.562	0.0499	0.0575	0.87
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	1.04	0.595	0.0278	0.0323	0.86
Ni-diatom. earth (Type N-111)	1.72	0.611	0.0333	0.0384	0.87
Fe ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃	2.34	0.596	0.0140	0.0118	1.19

* commercial pellets supplied from Nikki Chemical Co., Ltd.

Table 2 Effectiveness factor for cylindrical catalyst pellet vs. ϕ and ϕ_s

		E_f for cylinder									
		$r=0.5$			1			2			
		$\delta=0.5$	1	2	0.5	1	2	0.5	1	2	
ϕ	1	0.95	0.91	0.86	0.96	0.93	0.90	0.97	0.96	0.95	E_f for sphere
	2	0.84	0.74	0.64	0.86	0.79	0.72	0.90	0.87	0.84	
	5	0.52	0.41	0.33	0.56	0.47	0.40	0.64	0.58	0.53	
	10	0.30	0.23	0.18	0.33	0.27	0.22	0.40	0.34	0.30	
	20	0.16	0.12	0.092	0.18	0.14	0.12	0.22	0.19	0.16	
	50	0.065	0.049	0.038	0.074	0.059	0.047	0.093	0.078	0.067	
ϕ_s	1	0.94	0.94	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.94	0.94	0.94
	2	0.80	0.80	0.79	0.79	0.79	0.79	0.79	0.80	0.80	0.81
	5	0.48	0.48	0.47	0.47	0.47	0.46	0.46	0.47	0.47	0.48
	10	0.27	0.27	0.26	0.26	0.27	0.26	0.26	0.27	0.27	0.27
	20	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14
	50	0.058	0.059	0.058	0.058	0.059	0.058	0.058	0.059	0.058	0.059

Fig. 1 Plot of E_f vs. ϕ

$$E_f = 1 - 4 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\delta \phi^2}{j_m^2 (j_m^2 + \delta \phi^2)} \left(1 - \frac{\tanh a_m}{a_m} \right) \quad (2)$$

ここで, j_m は $J_0(j_m) = 0$ の根, $\gamma \equiv R/L$, $\delta \equiv D_{er}/D_{ez}$, $\phi^2 \equiv R^2 k/D_{er}$, $a_m^2 \equiv (j_m^2 + \delta \phi^2)/\gamma^2$. Fig. 1 に E_f 対 ϕ

の関係を図示する。

つぎに, 円筒触媒粒子の E_f を球触媒のそれ

$$E_f = \frac{3}{\phi_s} \left(\coth \phi_s - \frac{1}{\phi_s} \right) \quad (3)$$

で近似することを検討する。有効拡散係数は外面基準の平均値, すなわち $\bar{D}_e = (D_{er} \times 2A_s + D_{ez} \times A_w)/A_p = (2 + \delta\gamma)D_{er}/(2 + \gamma)\delta$ をとり, 粒子半径 R_s としては $R_s = 3V_p/A_p^{1/2}$ を用いると, ϕ_s は次式となる。

$$\begin{aligned} \phi_s &= R_s \sqrt{\frac{k}{\bar{D}_e}} \\ &= 3 \left[\frac{\delta}{(2 + \gamma)(2 + \delta\gamma)} \right]^{1/2} \phi \end{aligned} \quad (4)$$

Table 2 は $E_f - \phi$ および $E_f - \phi_s$ の関係を比較したもので, ϕ_s を用いることにより円筒触媒の E_f も球触媒のそれとよく一致する (最大で 4% 小さい程度) ことが分る。

Table 1 に示す実測例では $\delta = 0.8 \sim 1.2$ であり, Fig. 1 によれば, 直径と高さの等しい円筒触媒は, δ が 0.8 ~ 1.2 の程度では E_f への影響はわずか ($\delta = 1$ の場合に比較して, $\delta = 0.8$ の場合の E_f は, ϕ の大きなところで

最大約8%大、 $\delta=1.2$ では約5%小)である。しかし、 $r=1$ の場合でも、 $\delta=0.5$ では $\delta=1$ の場合より E_f は最大約30%大、また $\delta=2$ では最大約20%小であり、このような触媒については E_f をEqs.(3), (4)で表わす方が一般的表示法であるといえる。

C : concentration	[g·mol/cc]
C_s : concentration at external surface of pellet	[g·mol/cc]
D_{er} : radial effective diffusivity	[cm ² /sec]
D_{es} : axial effective diffusivity	[cm ² /sec]
k : reaction rate constant	[sec ⁻¹]
V_p : pellet volume	[cc]

Nomenclature

A_p : pellet external surface area	$=2A_s + A_w$
A_s : surface area of pellet end	A_w : surface area of pellet wall
	[cm ²]

Literature cited

- 1) Aris, R.: *Chem. Eng. Sci.*, **6**, 262 (1957)

うめくさ

細孔内における物質の移動

多孔質触媒反応に限らず、多孔質固体・流体間反応や多孔質固体内における非反応系物質移動操作では、固体内の総括的な移動係数が主要な役割を演ずることになるが、この係数としては、従来の容積拡散（気相では、Knudsen-分子拡散）だけでは解明できない場合がある。すなわち、多孔質固体-流体系では、多かれ少なかれ、吸着現象ばかりでなく、吸着種の表面移動現象が伴い、しかも、細孔、流体の特性や濃度、温度によって表面移動が容積拡散より、はるかに優勢となる。もし、別掲(84ページ参照)の著者らの報告のように、表面移動が拡散機構（吸着平衡を仮定）によって、起るような場合には、従来の固体内有効拡散係数や透過係数も、少なくとも容積拡散係数と表面拡散係数を包括して考えることができる。たとえば、触媒内の定常拡散・ n 次反応系におけるThiele モジュラス $\phi_0 = R_0 \sqrt{kC_f^{n-1}/D_{es}}$ が $\phi = (V_p/S_0) \sqrt{kKC_f^{n-1}/(D_{es} + KD_{es})}$ に修正されるのに対応し、固体内非定常拡散・非反応系におけるFourier 数 $F_0 = (D_{es}/R_0^2)\theta$ (θ : 時間) は $F = \left[\frac{D_{es} + KD_{es}}{1 + K} \right] / (V_p/S_0)^2 \theta$ として表示できよう。なお、マクロ細孔がかなり大きい反応系では、別掲のほか半径方向の容積拡散さらに流れを併慮する必要のある場合も考えられる。ともか

く、表面移動機構の究明が、まずこの種の分野における今後の課題の一つであろう。

(笠岡 成光)

流出と閉塞

ビンやホッパーの孔を通して流れる粉粒体の流量には多くの実験式が与えられているが、本報(本号92ページの田中らの寄書参照)では非常に大きな平均的なメカニズムの考察に基づき半理論的に誘導した式がそれらの式とよく一致した。しかし、もう少しミクロに考えてみると、一見サラサラよどみなく流れてはいても実は流量は一定でなく、周期的なものと考えた方がよいと思われ、これを間接的に高速度カメラで実証した人もいる。私達がいま考えているのは、たとえば物理的に定まる崩壊のサイクル数 n というものがあり、これとは全く別に1回に崩壊する量 m がきまるとすると、流量 $= mn$ である。 n は恐らく数百サイクル/秒といったものであろう。 m については、ある円筒部分を考えてその周囲を支える剪断付着力と、その上部の層からの引張り付着力との和が、ちょうどその重さに等しいような大きさを単位の崩壊量と考えてよいようである。この考え方をおし進めると、非常に付着性の強い物質のホッパー閉塞を起す臨界条件は、私たちの今年の3月号掲載の報文に述べたものと完全に一致する。(田中達夫)

2成分系気液平衡関係の簡単な推算法（大江修造，化学工学，31，663～668（1967）） 1組の気液平衡値の簡単な推算法を得た。液組成が50モル%前後のとき，実測の x - y 曲線とRaoult則による x - y 曲線とは交わり，このとき両成分の活量係数は等しい。すなわち $x_1=x_{T1}$ 、 x_2 という関係のあることを前報¹⁾に報告した。 x_{T1} 、 x_{T2} とvan Laar定数の比 A/B との間にはEq.(2)の関係があるので，本報では A/B を臨界定数，液体分子容，相互溶解度，共沸点から推算した。 x_{T1} 、 x_{T2} における蒸気組成を推算し，実測値と比較検討した。

液体への非極性ガスの溶解度について（片山 俊・森友三郎・新田友茂・徳永淳次，化学工学，31，669～676（1967）） 低圧における室温付近の非極性ガス溶解度を実測値をもとにして調べ，溶解度の温度変化に対する簡単な経験式を導いた。この経験式を利用して，非極性溶媒，極性非会合性溶媒およびアルコール類への非極性ガスの溶解度を，ガスの臨界温度，溶解度の溶解度パラメータと関係づける工学的推算法を得た。

アセトン添加晶析法による鉄鋼酸洗液処理の工業化試験（渡辺 昭・河上忠男・諸戸定正，化学工学，31，676～681（1967）） 0.4ton/時程度の設計能力をもつ試験プラントで“アセトン法”を研究した。緑ばん類品500kgを懸濁した内容積235m³のKrystal-Oslo型の結晶缶内に700l/minの速度で過飽和溶液を循環させた。6l/minの酸液と43l/minのアセトンとを供給し，遠心缶により約0.6mmの緑ばん結晶を得た。母液の精留によりアセトンと希硫酸が回収される。これらの連続的操作において0.8wt%のアセトンが失われることがわかった。

アルミナ充填塔による液相クロマトグラフィにおけるHETP（高橋哲雄・品中雅英・小中隆盛，化学工学，31，681～686（1967）） 理論段モデルによる液相クロマトグラフィの理論的解析から導かれた流出曲線の正規分布関数による近似式を用いて，アルミナ充填塔による液相クロマトグラフィに対するHETPを実測した。塔径が15～71mmの範囲では，塔内液流速および充填高さにはほぼ無関係にHETP=0.1±0.02cmの一定値を示した。また既知の理論段数を有する塔による2成分溶質系の分離実験で得た流出曲線は，理論式とよく一致した。

粉体粒度のオンライン測定について（中島 曜二・後藤土司・田中達夫，化学工学，31，687～691（1967）） 連続風筒器に簡単な風速制御機構を加え，粉体粒度のオンライン測定器を試作，検討した。この装置を用いてアレン領域に属するガラス球および砂に関する粒度分布測定を行ない，網ふるいによる結果と比較したところ非常に一致をみた。このときの測定時間は既存の測定器に比べて比較的短かく，かつ操作もすこぶる簡単である。さらに平均粒子径を求める場合には約10秒程度しか要せず，オンラインで粒度測定が可能となった。

二重境膜説に準拠した気液総括反応速度の解析（大竹伝雄・柳田栄一・中尾勝実，化学工学，31，691～699（1967）） 液相内で反応と拡散が同時に起こる気液系反応の総括反応速度を二重境膜説に準拠して理論的に解析した。すでに2次反応吸収理論で種々の速度式が得られているが，その成立する条件が定性的に示されているにすぎないため，これらを実際に適用する際に困難を伴う。

本研究では従来個々の場合に分けて得られていた速度式を特殊な場合として包含する一般的な速度式を導出し，各速度式の成立する条件を明らかにした。

外熱式流動層による炭化水素の高温熱分解（国井大蔵・岡安祥夫，化学工学，31，699～704（1967）） 外部加熱式流動層を用いて800～1200°C温度域における η -ヘキサン，ライナナフサの熱分解実験を行ない，主な生成物分布に対する温度，滞留時間および希釈ガスの影響を調べた。原料 η -ヘキサンからのオレフィン，アセチレン総収率は，温度1000°C，滞留時間0.07secで50wt%，1200°C，0.06secで30wt%程度となり，高温で滞留時間が長いとアセチレンの過分解がかなり起こることがわかった。 H_2O 希釈では CO_2 ， N_2 希釈に比べ高温でガス化率が良く，多量のCO生成がみられた。

反応モデルの判別について（日崎司令，化学工学，31，705～709（1967）） 反応工学の研究では反応系をあらわすいろいろな反応モデルを想定しこれらの反応モデルから適切なモデルを選別することはしばしば行なわれる。有効なモデル判別法である分散分析法，回帰法，回帰係数法，最大偏差法，Boxの方法をプロピレンの水素添加反応の反応モデルの判別に適用した。

反応系における表面拡散を伴う触媒粒子内有効拡散係数（笹岡成光・阪田祐作・乙野正浩，化学工学，31，710～716（1967）） 密度および固有活性(kK)の同じ，リングおよび円柱触媒の η -ブタノールの等温脱水・1次反応系での各有効係数ならびに修正Thieleモジュラス $\phi=(V_p/S_p)\sqrt{kK/(D_{eff}+KD_{is})}$ を各形状触媒による速度比から，精度よく決定した。つぎに， ϕ の式に V_p/S_p ， kK および ϕ の各値を入れ，表面拡散(KD_{is})を伴う粒子内有効拡散係数($D_{eff}+KD_{is}$)を解出した。これらの評価値と，非反応系水素-窒素の相互拡散によって測定された拡散係数(D_{eff})を対比すると，両者は反応温度によって著しく相異し，表面拡散の役割が非常に大であることが確認された。

2次反応吸収を伴う充填塔の容量係数について（恩田格三郎・長坂実上・高橋 稔，化学工学，31，716～717（1967）） 二次反応を伴う充填塔の計算をした。ガス側物質移動係数(Eq.(1))，液側物質移動係数(Eq.(2))および濡れ面積(Eq.(3))を個々に計算し，それらの値から総括容量係数(Eq.(4))を得た。このようにして得られた総括容量係数を実測値から得られた値と比較し，両者の間にはFig.1にあるように良好な一致が見られた。実験値は炭酸ガス-メタノール-アミン溶液系でTellerらのデータから取られた。

ホッパーからの粉粒体流出速度式の誘導と既往の実験式との比較（篠原邦夫・出光保夫・田中達夫，化学工学，31，718～719（1967）） 粉粒体が，ホッパーから流出する際には，仮想の動的アーチの位置から自由落下すると考え，その断面と流出口における物質収支から，近似計算によって平均流出速度式を誘導し，既往の流出速度実験式と比較検討した。その結果，筆者らの粉粒体の流出機構に関する考察がほぼ妥当であることを見出した。

円筒触媒の有効係数についての一考察（若尾法昭・橋 孝六，化学工学，31，719～721（1967）） 市販の圧縮成型円筒触媒4種類について，軸方向(D_{ax})と断面方向(D_{tr})のそれぞれ有効拡散係数を測定した。つぎに，触媒有効係数を計算し， $D_{ax}/D_{tr}=0.8\sim1.2$ では有効拡散係数の相異が触媒有効係数に及ぼす影響はわずかであること，また，平均の有効拡散係数を粒子外面基準で定義することにより，円筒粒子の触媒有効係数が球粒子のそれとよく近似できることをみとめた。