シリカアルミナ触媒へのプロパンの吸着速度過程の解析*

岩 崎 光 彦***・越 後 谷 悦 郎**

東京工業大学 資源化学研究所†

結 言

多孔性吸着剤へのガスの吸着において、その物質移動速度を支配するものとしては、

- 1) 吸着剤粒子外のカス境界物質移動速度
- 2) 吸着剤粒子内における拡散速度
- 3) 吸着剤粒子内の表面吸着速度

などが考えられる。吸着剤固定層を流通する吸着性ガス成分の、層出口における濃度変化、すなわち、破過曲線の理論解はつぎの仮定が成立するときに、あらゆる律速過程について Masamune ら¹⁾によってまとめられた。

仮定 a) 吸着等温線において、吸着量と吸着平衡圧との間に直線性が成立する。

b) 固定層軸方向の混合は、流体本体の流れと比較して無視できる。

c) 固定層径方向の濃度分布は無視できる。

ここでは、これらの解を利用してシリカアルミナ触媒への、空気中のプロパンの吸着速度について研究した。

また、固定層反応装置を設計する場合、触媒粒子内の拡散速度は重要な因子となる。触媒の有効拡散係数を測定する方法としては、隔膜法、細孔分布の関数として求める Wakao らの方法²⁾、化学反応より求める方法、上記の破過曲線より求める方法などがある。ここでは、これらの方法によって求められた値について比較検討した。

Beads No. 1 クロームビーズ (DB 触媒) を充填した。

この充填層に、シリカゲルにより乾燥した空気を実験温度において 19cm/sec の線速度で通じ、約 2% のプロパンガスのステップ波を送り、出口濃度変化を熱伝導度型セルで検知し、記録させた。プロパンは、ストップコックにより導入され、空気との混合ガスは恒温槽で予冷された。実験温度の範囲は $-35 \sim +30^{\circ}\text{C}$ であった。この混合ガスは充填層の直前で 8 割はバイパスを通して大気中に放出され、残りの 2 割のみが充填層に導入された。この操作により良好なステップ波がえられた。

充填層を出た混合ガスは、ガスメーターで流量を測定した後大気中に放出された。

Fig. 1 Experimental apparatus

1. 吸着速度過程の解析

1.1 実験方法

実験装置を Fig. 1 に示した。内径 5.5mm の銅管に約 1g の多孔性シリカアルミナ触媒 (FCC 触媒, Dura

* <Analysis of Propane Adsorption Rate on Silica-Alumina Catalyst>

Received on July 18, 1967

昭和 40 年 10 月第 5 回反応工学シンポジウムにて講演

** Etsurō Echigoya (Dept. of Chem. Eng., Tokyo Institute of Technology, Tokyo, Japan)

*** Mitsuhiro Iwasaki (日本揮発油 (株) Japan Gasoline Co., Ltd.)

† Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute of Technology

Fig. 2 Relationship between adsorption equilibrium constants and temperatures

Fig. 3 Experimental data and theoretical breakthrough curves of FCC catalyst

Fig. 4 Relationship between adsorption rate constants and temperatures

また、吸着保持時間以外の遅れ時間および装置における混合の影響を調べるため、アルゴンをトレーサーとした破過曲線を求めた。

1.2 実験結果と考察

吸着等温線において、プロパン濃度2%以下では、気相中のプロパン濃度と吸着量との間に直線性が成立することがわかった。また、アルゴントレーサーの破過曲線の非定常時間は1秒以下であり、固定層軸方向の混合は無視できることがわかった。

1.2.1 吸着平衡定数 λ_e と吸着熱 Q 破過曲線より、つぎの Eq.(1) を用いて平均吸着保持時間 τ_m を算出した。

$$\tau_m = \int_0^1 \tau d\left(\frac{c}{c_0}\right) \quad (1)$$

ここで、 $\tau = t_{Ra} - t_{Rn}$

また、吸着容量 V はつぎの式で表現できる。

$$V = \lambda_e W c_0 = \tau_m F c_0 \quad (2)$$

$$\therefore \lambda_e = \tau_m F / W \quad (3)$$

吸着平衡定数 λ_e を Eq.(3) より求めて、 $1/T$ との関係を図 2 に示した。この図の直線勾配より、つぎの式を用いて吸着熱 Q を求めた。

$$Q = 4.576 \frac{d(\log_{10} \lambda_e)}{d(1/T)} \quad (4)$$

Q の値として、3.8kcal/mol がえられ、プロパンの蒸発熱 4.5kcal/mol の値とほぼ等しい値を示した。

1.2.2 境膜物質移動係数 k_f k_f の値は、Chu ら¹⁾ の実験式 Eq.(5) より計算した。

$$j_M = k_f / u \cdot (Sc)^{2/3} = \begin{cases} 5.7 Re_p^{-0.78} & 1 < Re_p < 30 \\ 1.77 Re_p^{-0.44} & 30 < Re_p \end{cases} \quad (5)$$

Eq.(5) よりえられた k_f の値を以下の計算に使用した。

1.2.3 吸着速度定数 λ 実験よりえられた FCC 触媒の破過曲線代表例を図 3 に示した。粒度 80 mesh 以下では粒径の影響が認められないので、境膜物質移動速度と、表面吸着速度が律速となるとき破過曲線の理論値を Masamune ら²⁾ の Eq.(6) より計算した。

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{2} + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \exp\left(-\lambda_0 k_0 \frac{\lambda^4}{1+\lambda^4}\right) \sin\left(\theta \lambda_0 k_0 \lambda^2 - \lambda_0 k_0 \frac{\lambda^2}{1+\lambda^4}\right) \frac{d\lambda}{\lambda} \quad (6)$$

すなわち、三種類の粒径について、それぞれ、 λ_0 をパラメーターとし、それに対応する k_0 の値はつぎの Eq.(7) より Table 1 の値を用いて求め、Eq.(6) に代入した。

$$k_0 = \frac{1}{1 + \frac{\lambda_0 r_p \rho_p}{3 k_f W / F}} \quad (7)$$

θ と c/c_0 の相関関係を計算した結果、Table 2 に示したように、 $\lambda_0 \leq 100$ の範囲では、各粒径とも c/c_0 の値はよく一致し、境膜物質移動の影響は無視できることがわかった。

Fig. 3 において、理論破過曲線と実測値とを比較し、粒度 80 mesh 以下のものについて λ_0 の値を決定し、ついで、 $\lambda (= \lambda_0 F / W)$ の値を計算した。

DB 触媒についても同様にして λ の値を計算し、Fig. 4 に $1/T$ との関係を示した。

図からわかるように、 -8°C 以下の温度では λ の値はほぼ一定となるが、 -8°C 以上では温度が上昇するにつれて λ の値は小さくなった。これは物理吸着の領域より化学吸着の領域へと移行するためと考えられる。

1.2.4 有効拡散係数 D_e 粒径の影響がみられる FCC 触媒 (40~60 mesh)、DB 触媒 (2.4 mm 径) について、Masamune ら²⁾ の Eq.(8) より破過曲線の理論値を計算した。

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{2} + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \exp\left\{-\frac{3\lambda_0}{h^2} \frac{\psi_1 + k(\psi_1^2 + \psi_2^2)}{(1+k\psi_1)^2 + (k\psi_2)^2}\right\} \times \sin\left\{\theta \lambda_0 \lambda^2 - \frac{3\lambda_0}{h^2} \frac{\psi_2}{(1+k\psi_1)^2 + (k\psi_2)^2}\right\} \frac{d\lambda}{\lambda} \quad (8)$$

ここで、

Table 1 Data of FCC catalyst for calculating the values of k_0

Particle size [mesh]	r_p [cm]	k_f [cc/sec]	W/F [g·sec/cc]
40~60	0.015	16.6	0.242
80~100	0.0105	21.9	0.222
100~150	0.008	27.1	0.230

Table 2 Theoretical relationship between θ and c/c_0 of FCC catalyst obtained from Eq.(6)

λ_0	θ	c/c_0		
		40~60 mesh	80~100 mesh	100~150 mesh
25	0.7	0.14	0.14	0.14
	0.8	0.25	0.25	0.25
	0.9	0.39	0.39	0.39
	1.0	0.50	0.50	0.50
	1.1	0.66	0.66	0.66
	1.2	0.77	0.77	0.77
	1.3	0.85	0.85	0.85
50	0.7	0.06	0.06	0.06
	0.8	0.17	0.16	0.16
	0.9	0.33	0.32	0.32
	1.0	0.50	0.50	0.50
	1.1	0.70	0.70	0.70
	1.2	0.84	0.84	0.84
	1.3	0.92	0.92	0.92
100	0.7	0.02	0.01	0.01
	0.8	0.08	0.08	0.08
	0.9	0.26	0.25	0.25
	1.0	0.50	0.50	0.50
	1.1	0.76	0.76	0.76
	1.2	0.91	0.91	0.91
	1.3	0.97	0.98	0.98
200	0.7	0.00	0.00	0.00
	0.8	0.03	0.02	0.02
	0.9	0.18	0.17	0.17
	1.0	0.50	0.50	0.50
	1.1	0.82	0.83	0.83
	1.2	0.96	0.97	0.97
	1.3	0.99	1.00	1.00
400	0.7	0.00	0.00	0.00
	0.8	0.01	0.00	0.00
	0.9	0.12	0.09	0.09
	1.0	0.50	0.50	0.50
	1.1	0.88	0.90	0.90
	1.2	0.99	0.99	0.99
	1.3	1.00	1.00	1.00

Table 3 Data for calculating the values of k

Catalyst	r_p [cm]	Temp. [°C]	λ_0 [—]	W/F [g·sec/cc]	k_f [cc/sec]
FCC	0.015	-8.0	90	0.242	16.6
DB	0.12	-8.0	50	0.228	4.35
DB	0.12	-35.0	50	0.228	3.98

$$\phi_1 = \frac{\phi_1 \sin 2\phi_1 + \phi_2 \sinh 2\phi_2}{\cosh 2\phi_2 - \cos 2\phi_1} - 1 \quad (9)$$

$$\phi_2 = \frac{\phi_2 \sin 2\phi_1 - \phi_1 \sinh 2\phi_2}{\cosh 2\phi_2 - \cos 2\phi_1} \quad (10)$$

$$\phi_1 = -h\lambda/\sqrt{2(\lambda^4+1)(\lambda^4+1+\lambda^2)} \quad (11)$$

Fig. 5 Experimental data and theoretical breakthrough curves of FCC catalyst

Fig. 6 Experimental data and theoretical breakthrough curves of DB catalyst

$$\phi_1 = h\lambda/\sqrt{2(\lambda^4+1)(\lambda^4+1+\lambda^2)} \quad (12)$$

すなわち、 h をパラメーターとし、それに対応する k の値は、つぎの Eq.(15) より、Table 3 の値を用いて求め、Eq.(8) に代入した。

$$h = \sqrt{\frac{\lambda_0 \rho_p}{D_e W/F}} \cdot r_p \quad (13)$$

$$k = \frac{D_e}{k_f r_p} \quad (14)$$

Eq.(13) と Eq.(14) から Eq.(15) が導かれる。

$$k = \frac{\lambda_0 \cdot r_p \cdot \rho_p}{k_f \cdot h^2 W/F} \quad (15)$$

FCC 触媒の理論破過曲線と実測値を Fig. 5 に示した。

DB 触媒については、 θ と c/c_0 の相関関係を計算した結果、-8°C と -35°C の理論破過曲線はよく一致した

Fig. 7 Relationship between effective diffusivities and temperatures

Fig. 8 Pore size distribution curves

ので、理論破過曲線に -35°C の k の値を記入して、実測値と共に、Fig. 6 に示した。

図より、実測値と理論曲線を比較して h の値を決定し、ついで、Eq. (13) より D_e の値を計算した。FCC 媒触の場合は、粒径の影響があまり顕著ではなく、これより決定される D_e の値にはかなりの誤差があると思われる。えられた D_e の値と $1/T$ との関係を図 7 に示した。

2. 触媒有効拡散係数の各種測定法の比較検討

2.1 隔膜法

測定試料の DB 触媒を隔膜として、両側に窒素と水素を流し、試料中を窒素中に拡散する水素の濃度を熱伝導度セルで測定した。 20°C における、窒素中の水素の有効拡散係数 D_e は、つぎの式より求められた。

$$D_e = F_{N_2} c_{H_2} L / A \quad (16)$$

えられた D_e の値を、Knudsen 拡散の仮定のもとに、空

気中のプロパンの値に換算して Fig. 7 に示した。

2.2 Wakao らの方法⁷⁾

100~150 mesh の FCC 触媒、粒径 2.4 mm の DB 触媒について、液体窒素の温度における窒素の吸着等温線を、0.01~0.94 atm の範囲で、BET 法により求めた。この吸着等温線を、Cranston-Inkley 法²⁾により解析して細孔径 300 Å 以下の細孔分布を求めた。

また、300 Å 以上の細孔については、水銀圧入法により細孔径に対する累積細孔容積を求め、この結果より、細孔分布を求めた。以上を合成したものを Fig. 8 に示した。

Wakao らは多孔性微粉末の成型触媒について、細孔分布より有効拡散係数の値を求めたが、この方法を、我々の成型しない触媒について応用した。すなわち、つぎの Eq. (17) ~ (24) から D_e の値を求めた。

$$F_i = \left(\int_{r=0}^{100} r dv \right) / \left(\int_{r=0}^{100} dv \right) \quad (17)$$

$$F_a = \left(\int_{r=10^1}^{10^5} r dv \right) / \left(\int_{r=10^1}^{10^5} dv \right) \quad (18)$$

$$D_{K A_i} = 9.7 \times 10^3 F_i \sqrt{T/M_A} \quad (19)$$

$$D_{K A_a} = 9.7 \times 10^3 F_a \sqrt{T/M_A} \quad (20)$$

$$1/D_i = 1/D_{K A_i} + \{1 - (1 - \sqrt{M_A/M_B}) y_A\} / D_{AB} \quad (21)$$

$$1/D_a = 1/D_{K A_a} + \{1 - (1 - \sqrt{M_A/M_B}) y_A\} / D_{AB} \quad (22)$$

$$D_{AB} = \frac{0.00070 T^{1.833}}{[(T_i/P_i)^{1/3} + (T_e/P_e)^{1/3}]^2} \sqrt{\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}} \quad (23)$$

$$D_e = \epsilon_i^2 D_i + \epsilon_a^2 D_a + \frac{4 \epsilon_a (1 - \epsilon_a)}{1/D_a + (1 - \epsilon_a)^2 / (\epsilon_i^2 D_i)} \quad (24)$$

計算結果を図 7 に示した。

2.3 化学反応による方法

通常の流通法により、内径 18 mm の固定層で DB 触媒 (100~150 mesh および粒径 2.7 mm の粒度のもの) を用い、つぎの式で示されるクメンの接触分解反応を $W/F = 0.5 \sim 3.0 \text{ g} \cdot \text{hr} / \text{mol}$ の条件で行なった。

触媒は 600°C で 3 時間空気で焼成し、反応温度は副反応の起こらない $400 \sim 500^{\circ}\text{C}$ とした。原料クメンは注射器により予熱層に送入し、水素によりモル比で 10 倍に希釈して反応器に送りこんだ。生成ガスは、ドライアイス・メタノールトラップおよびトルエン吸収筒により捕集し、ガスクロマトグラフにより分析した。

実験結果は、つぎの一次反応の式で整理できた。

$$\frac{W}{F} = y_0 \int \frac{dx}{R} = \frac{1}{11k_a} \left\{ -x + 12 \ln \frac{1}{1-x} \right\} \quad (26)$$

ただし, $y_0 = 1/11$

つぎに, 触媒粒径の影響について, Thiele⁶⁾ の式, すなわち, Eq.(27), (28) により検討した。

$$E_f = \frac{k_a}{k_t} = \frac{3}{m} \left(\frac{1}{\tanh m} - \frac{1}{m} \right) \quad (27)$$

$$m = r_p \sqrt{k_t/D_e} \quad (28)$$

100~150 mesh の粒度について $E_f = 1.0$ とすれば, 粒径 2.7 mm の球状触媒の E_f は実験的に求めることができる。すなわち, Eq.(27), (28) を図示した Fig. 9 より m の値を決定し, Eq.(28) より 460°C における水素中のクメンの D_e の値として, 1.27×10^{-3} の値をえた。

Knudsen 拡散を仮定し, この値を空気中のプロパンの有効拡散係数の値に換算して Fig. 7 に示した。

2.4 D_e の値の検討

Fig. 7 からわかるように, 隔膜法, Wakao らの方法, 化学反応より求めた D_e の値はよく一致したが, 吸着の破過曲線より求めた値は, 低温の領域において, 大きい値を示した。

これは, D_e の値を求めた系に依存するものである。

すなわち, 破過曲線法の実験は表面拡散の起こる条件であり, ほかの三方法の実験は表面拡散が考えられない条件である。したがって, この D_e の値の差は, Masamune ら⁴⁾ のシリカゲルへのエタノールの吸着の例でもみられたように, 表面拡散による差と考えられる。

つぎの Eq.(29) より, 表面拡散係数の値 D_{es} を求めて Fig. 10 に示した。

$$D_{es} = (D_{er} - D_{ep}) / (\rho_p \lambda_e) \quad (29)$$

細孔の発達した触媒では, 低温の領域において表面拡散の影響をかなりうけるものと思われる。

結 言

(1) シリカアルミナ触媒 (FCC 触媒, および DB 触媒) への空気中のプロパンの吸着速度を, 破過曲線に

Fig. 9 Relationship between effectiveness factors and Thiele modulus

Fig. 10 Relationship between surface diffusivities and temperatures

より $-35^\circ\text{C} \sim +30^\circ\text{C}$ の範囲で研究し吸着熱 3.8 kcal/mol, 吸着平衡定数 15~90 cc/gr, 吸着速度定数 65~540 cc/g·sec の値がえられた。

(2) 上記触媒の有効拡散係数を①破過曲線による方法, ②隔膜法, ③ Wakao らの方法, ④化学反応による方法により求めた結果, 表面拡散の起こらない系において, ③~④より求めた値はよく一致した。

また, 表面拡散の起こる空気・プロパン系について, ①より表面拡散係数の値を求めた結果, 両触媒の値はよく一致した。

【付 記】 本研究をまとめるに当たり, 終始ご批判ご指導いただいた東京工業大学森川清教授に感謝致します。

Nomenclature

A: area [cm²]
 c, c_0 : interparticle adsorbate concentration and concentration at entrance to bed, respectively [g·mol/cm³]
 D_{AB} : counter current diffusivity between A and B in gas phase [cm²/sec]
 D_a, D_t : diffusivity' defined by Eq.(18), (17), respectively [cm²/sec]
 D_e : effective diffusivity. D_{er} is total one estimated from adsorption data, D_{ep} is pore diffusivity estimated from the other method and D_{es} is surface diffusivity [cm²/sec]

D_{Ka}, D_{Kt} : Knudsen diffusivity in macro pore and micro pore, respectively [cm²/sec]
 E_f : effectiveness factor of catalyst particle [—]
 F : feed rate [cc/sec]
 h : $r_p \sqrt{\lambda \rho_p / D_e}$ [—]
 k_a, k_t : superficial and true reaction rate constant [1/sec]
 k_f : external mass transfer coefficient [cc/sec]
 k_0 : $1/(1 + \lambda r_p \rho_p / 3k_f)$ [—]
 k : $D_e/(k_f \cdot r_p)$ [—]

L : length	[cm]	v : volume	[cm ³]
M : molecular weight	[g/mol]	$\bar{v}$: average velocity of molecules	[cm/sec]
m : Thiele modulus $= r_p \sqrt{k_t/D_e}$	[—]	W : weight of catalyst	[g]
P_c : critical pressure	[atm]	x : conversion	[—]
Q : heat of adsorption	[kcal/mol]	y_0 : mole fraction of reactant at reactor inlet	[—]
r_a, r_t : average radius of macro pore and micro pore, respectively	[cm]	y_A : mole fraction of component A	[—]
r_p : radius of particle	[cm]	λ : integration parameter	[—]
R : reaction rate	[mol/cc·sec]	λ : surface adsorption rate constant	[cm ³ /g·sec]
Re_p : Reynolds number based on particle	[—]	λ_e : adsorption equilibrium constant	[cm ³ /g]
Sc : Schmidt number	[—]	λ_0 : $\lambda W/F$	[—]
T : temperature	[°K]	ρ_p : density of particle	[g/cm ³]
T_c : critical temperature	[°K]	ϵ_a, ϵ_t : void fraction of macro pore and micro pore, respectively	[—]
t_{Ra}, t_{Rn} : retention time of adsorbent and inert gas, respectively	[sec]	τ, τ_m : adsorption retention time and mean one, respectively	[sec]
u : superficial linear velocity	[cm/sec]	θ : τ/τ_m	[—]
V : volume of vessel	[cm ³]		

Literature cited

- 1) Chu, J. C., J. Kalil and W. A. Wetteroth: *Chem. Eng. Progr.*, **49**, 141 (1953)
- 2) Cranston, R. W. and F. A. Inkley: "*Adv. in Catalysis*", **9**, 143 (1957)
- 3) Masamune, S. and J. M. Smith: *A. I. Ch. E. Journal*, **11**, 34 (1965)
- 4) Masamune, S. and J. M. Smith: *ibid.*, **11**, 41 (1965)
- 5) Masamune, S. and J. M. Smith: *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **3**, 179 (1964)
- 6) Thiele, E. W.: *Ind. Eng. Chem.*, **31**, 916 (1939)
- 7) Wakao, N. and J. M. Smith: *Chem. Eng. Sci.*, **17**, 825 (1962)

非理想系の蒸留塔内組成分布の計算法*

広瀬 泰雄**・平 岩 宣**

東京都立大学工学部 工業化学科

既往の研究

非理想系の蒸留計算に関しては、W. K. Lewis の論文に端を発する Lewis-Matheson¹⁾ 流の逐次段計算が蒸留塔の塔内組成分布を求める計算の主流をなすものであった。この方法は、主として比揮発度が圧力と温度のみの関数であらわせる炭化水素系に対して、塔の両端の組成から出発してそれぞれ原料供給段まで計算していく方法であるが、塔の両端に現れないで塔の途中から出現してくるいわゆる微量成分の導入の問題、原料供給段にお

ける Matching の問題において難点があった。

これに対して Thiele-Geddes¹⁴⁾ に始まり、最近になって Lyster¹⁵⁾ によって改良されたいわゆる θ 法は、上述の微量成分の導入の問題、原料供給段における Matching の問題を一挙に見事に解決したかのように思われた。すなわち、Lyster らは両端の組成を修正するために、原料供給段に対して次式のようなパラメータを収束計算に導入することにより、上述の難点を克服することに一応は成功したのである。

$$\theta = \frac{\left[\frac{W}{D} \left(\frac{x_{iD}}{x_{Di}} \right) / \left(\frac{x_{iF}}{x_{Wi}} \right) \right]_{\text{corr.}}}{\left[\frac{W}{D} \left(\frac{x_{iD}}{x_{Di}} \right) / \left(\frac{x_{iF}}{x_{Wi}} \right) \right]_{\text{calc.}}} \quad (1)$$

または

* <Distribution Profile of Non-ideal Multicomponent System in Distillation Tower>

Received on December 7, 1967

** Yasuo Hirose, Hitoshi Hiraiwa (Dept. of Chem. Eng., Tokyo Metropolitan Univ., Tokyo)

本 号 の 研 究 論 文 要 旨

泡沫接触式冷却器に関する研究（水料篤郎，宮下尚，化学工学，32，987～992（1968）） 泡沫接触式冷却器は最近の冷却水不足の解決策として考えられている蒸発冷却器の一種であり，構造的には気泡塔を冷却器として応用したものである。すなわち気泡群の中に冷却管を浸漬した形式の装置である。本研究はその設計を目的として行われたものであり，冷却器内での諸移動係数，すなわち管内側伝熱係数，泡沫層・管外壁間伝熱係数および泡沫層空間のエンタルピー移動係数をそれぞれ実験的に求めた。さらに必要冷却水補給量および空気流圧力損失を求め，実用装置設計の資料とした。

シリカアルミナ触媒へのプロパンの吸着速度過程の解析（岩崎光彦，越後谷悦郎，化学工学，32，993～998（1968）） シリカアルミナ触媒への空気中のプロパンの吸着速度を，破過曲線により測定し，吸着熱，吸着平衡定数，吸着速度定数の値を求めた。つぎに，触媒の有効拡散係数を①破過曲線による方法，②隔膜法，③Wakao らの細孔分布曲線より求める方法，④化学反応による方法により求めた結果，①～④より求めた値はよく一致したが，①より求めた値は，DB 触媒の場合，はるかに大きい値を示し，表面拡散の影響が認められた。

非理想系の蒸留塔内組成分布の計算法（広瀬泰雄，平岩宣，化学工学，32，998～1004（1968）） Lyster らが開発した θ 法は系の比揮発度が圧力と温度と液組成の関数である場合には適用できなかった。本論文で述べる方法は（1）Lyster らの θ 法のごとく各段の液組成を両端組成に対する比として計算するのではなく，各段の液組成そのものを直接求め，（2）パラメータとしてここで新しく定義した θ と，系の収束性に応じて変化させるを用いるものである。その特長は（1）非理想系にも適用できること，（2）初期値の決定に経験が必要としないこと，（3）微量成分だけ別に取り出して独立に計算する必要がないこと，（4）解は近似解でなく厳密解であること等である。

パルス反応法の速度論的解析（豊田研二，越後谷悦郎，化学工学，32，1005～1012（1968）） パルス反応法と定常反応法の対応関係を明らかにするために，1 次以外のパルス反応例としてニッケル・シリカ触媒によるベンゼンの水素化反応，また逆反応であるシクロヘキサンの脱水素反応，および 1 次反応としてシリカ・アルミナ触媒によるクメンの接触分解反応をとりあげ，その測定方法を確立した。得られた結果を定常反応法の結果と比較検討したところ両者の間にかなりよい一致が認められた。

回転ドラムによる湿潤粉体の凝集性について造粒物の分布則の検討（関口勲，東畑平一郎，化学工学，32，1012～1020（1968）） 本研究は十分に材料調整された湿潤粉体が回転ドラムによる転動作用を受けて凝集する際の造粒物の粒度分布について検討した。この分布の規則性は統計力学の基礎的な手法を用いて解析され，理論的に Rosin および Rammler の分布式の分布定数 n が 3 となる結果を得た。また，石灰石の湿潤粉体を主に用いた実験結果は理論と良好な一致をみた。さらに，分布式中の特性粒度を示すパラメーター B はドラムの積算回転数，充てん量などの操作上の諸因子および含水率，粒度，粉体の種類などの材料上の諸因子とに影響され，これらの相関関係が検討された。

マッハツェンダー干渉計による焰の温度分布の測定（杉山幸男・中村正秋・佐藤厚・木村淳一，化学工学，32，1021～1026（1968）） マッハ・ツェンダー（M-Z）干渉計は屈折率場を干渉縞の移動数としてとらえるものであるが，これを用いて焰内部の温度の分布を測定することを試みた。この定量化にあたっては，a) 干渉縞の移動数から屈折率分布が光路に沿った積分値でえられる。b) 屈折率場は温度場と濃度場の両方によって影響を受ける，などの問題点があった。ここでは，軸対称な水素焰を用いて上記の問題点を解決し，測定値を理論最高焰温度および熱電対による測定値と比較検討した結果，M-Z 干渉計を用いて焰の温度分布を比較的精度よく測定できることが判明した。

<技術報告>

閉回路チューブミルにおける被粉砕物の滞留時間分布の解析（小沼栄一，川端邦雄，安斉達男，化学工学，32，1026～1033（1968）） 閉回路ミルにおける被粉砕物のミル内滞留時間分布を，分級器供給粉および分級回収粉のトレーサ応答曲線から簡単に計算する方法を見出した。現場閉回路ミルにおいてこの方法を用いて実測した結果，ミル内滞留時間分布曲線はほぼ対数正規分布で近似できること，ミル内平均滞留時間はミル通過量の増加にともない減少すること，ミル内滞留時間の標準偏差はミル通過量にあまり影響されないうが，混合係数 E はミル通過量の増加にともない増加することなどがわかった。

<寄書>

流動層接触反応における吸着の効果に関する考案（古崎新太郎，化学工学，32，1033～1035（1968）） 流動層における接触反応において触媒吸着および触媒の軸方向混合の影響につき，単純なモデルを用いて計算を行なった結果，流体がピストン流れに近く，また気固間の物質移動速度の大きい程，吸着の影響が著しいことが示された。また，吸着の効果の著しくない場合については均一相の拡散モデルによる解析が可能であろう点に言及した。