Nomenclature

C_p : specific heat at constant pressure [cal/mol·°K]
 $\Delta_f H_i^0$: heat of fusion of i -th component [cal/mol]
 R : gas constant [cal/mol·°K]
 T : absolute temperature [°K]
 T_i^0 : freezing point of i -th component [°K]
 t_0 : experimental values of freezing-point [°C]
 t_e' : predicted values of freezing-point from Eq.(3) and Eq.(5) [°C]
 t_e'' : predicted values of freezing-point from Eq.(3) and Eq.(4) [°C]
 w_{ij}, w_{iij}, w_{ijk} : binary and ternary constants [cal/mol]
 x_i : molar fraction of i -th component in liquid

phase [—]
 γ_i : activity coefficient of i -th component in liquid phase

Subscripts

c : calculated value
 $1, 2, 3, i, j, k$: kinds of component
 o : observed value

Upperscripts

l : denotes liquid state
 s : denotes solid state

Literature cited

- 1) Heric, E. L., et al.: *Journal of Chem. Eng. Data*, **9**, 35 (1964)
- 2) Prigogine, I., et al.: "Chemical Thermodynamics" (Translated by Everett), p. 357, Longmans (1954)
- 3) Timmermans, J.: "Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds", Elsevier New-York (1950)
- 4) Yamada, I., et al.: *Kagaku Kagaku (Chem. Eng., Japan)*, **25**, 158 (1961)
- 5) Yamamoto, A., et al.: *Kogyo Kagaku Zasshi*, **69**, 1664 (1966)

境膜および粒子内輸送の影響を考慮した触媒層総括有効係数*

後 藤 繁 雄**・浅 井 昌 明***
 森 田 徳 義**

名古屋大学工学部 化学工学科**

緒 言

触媒粒子の有効係数については等温非等温ともに多くの研究がなされているが、触媒充填層反応器の設計あるいは反応速度データの解析においてそれらを考慮したものは極めて少ない。しかし、触媒有効係数の影響は一般に顕著であり、充填層内の位置によっても異なるのが普通であるので、触媒層の行動解析にはその考慮が必要で

ある。McGuire ら⁵⁾は非定常の場合につき粒子内での濃度温度分布を、充填層での半径方向軸方向での分布と連立して計算しているが、禁止的な計算時間を要し事実上応用不可能である。それよりは、局所触媒有効係数を利用して触媒層総括有効係数を求めることが有用と考えられる。久保田ら³⁾は境膜と粒子内とに輸送抵抗のある積分反応器の実験値より真の速度定数を求めるために、濃度の関数として局所触媒有効係数を予め求めておく方法でアンモニア合成反応の速度定数を算出している。本報は、流体本体は等温栓流であるが、境膜および粒子内輸送の影響があって触媒自体は非等温となる場合を含む系について、まず局所触媒有効係数と反応率との関係を求め、それを使って触媒層総括有効係数を決定することを目的としたものであり、反応例としてエチレンの水素化反応を種々の粒径のニッケル触媒を使って実験し、実

* <Overall Effectiveness Factor of Catalyst Bed in View of External and Internal Transport Effects to Catalyst Particles>

Received on May 4, 1968

化学工学協会第33年会(昭和43年4月)にて一部発表

** Shigeo Goto and Noriyoshi Morita (Department of Chemical Engineering, Nagoya University, Nagoya, Japan)

*** Masaaki Asai (日本石油化学株式会社 Nippon Petrochemicals Co., Ltd.)

験的に求めた触媒層総括有効係数を計算結果と比較した。

1. 計 算 法

触媒層総括有効係数 $[E_{f0}]_{\text{overall}}$ を、同一の入口濃度、温度および流量ならびに出口反応率について、つぎの式で与えられる比として定義する。

$$[E_{f0}]_{\text{overall}} = \frac{\text{局所触媒有効係数が1の等温性流反応器での触媒量 (W_0)}}{\text{実際に必要な触媒量 (W)}} \quad (1)$$

ここに、Eq. (1) 右辺の分子 W_0 は最も現想的な反応器において必要な触媒量であり、着目成分Aの出口反応率 X_A と容易に関連づけることができる。また、分母 W は実際の反応器で出口反応率が X_A に達するに必要な触媒量である。触媒の体積基準の反応速度が着目成分Aの濃度の n 次で表わされるとすると、

$$F_{A0} dX_A = R_{obs} dW / \rho_p = E_{f0} k C_{A0}^n dW / \rho_p \quad (2)$$

ここに、 E_{f0} は流体本体基準での境膜および粒子内輸送の影響を考慮した局所触媒有効係数¹⁾である。

Eq. (2) を積分すると、

$$\begin{aligned} \frac{W}{F_{A0} \rho_p} &= \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{E_{f0} k C_{A0}^n} \\ &= \frac{1}{k C_{A0}^n} \int_0^{X_A} \frac{1}{E_{f0}} \left(\frac{1 + \varepsilon_A X_A}{1 - X_A} \right)^n dX_A \end{aligned} \quad (3)$$

Eq. (3) を Eq. (1) へ代入して整理すると、

$$[E_{f0}]_{\text{overall}} = \frac{\int_0^{X_A} \left(\frac{1 + \varepsilon_A X_A}{1 - X_A} \right)^n dX_A}{\int_0^{X_A} \frac{1}{E_{f0}} \left(\frac{1 + \varepsilon_A X_A}{1 - X_A} \right)^n dX_A} \quad (4)$$

となる。従って、 E_{f0} を反応率 X_A の関数として求めておけば、数値積分によって $[E_{f0}]_{\text{overall}}$ が計算できる。 E_{f0} は、無次元量 $n, \gamma_0, \beta_0, \beta_0, Nu^*$ および m_0 の値が各反応率に対して既知であれば、既報¹⁾の方法で求まる。

このようにして $[E_{f0}]_{\text{overall}}$ を計算すれば、局所触媒有効係数 E_{f0} vs. m_0 に対応して $[E_{f0}]_{\text{overall}}$ vs. $[m_0]_0$ を各反応率に対して作製しておくことができること、反応器の行動に与える触媒粒径、流速の影響が種々の反応系および反応率に対して比較検討できることなどの利点がある。

2. エチレンの水素化反応

2・1 実験装置と実験法

実験装置の概略を Fig. 1 に、反応管の詳細を Fig. 2 に示す。触媒の活性化は水素流量 $9.85 \text{ cm}^3/\text{sec}$ (18°C , 1 atm , 以下同じ), 250°C , 4 hr の条件で行なった。その

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

Fig. 2 Reactor details

後触媒の安定化のために 55°C で水素 $7.50 \text{ cm}^3/\text{sec}$, エチレン $5.00 \text{ cm}^3/\text{sec}$ の混合ガスを 12 hr 以上通した。このような前処理の後にはほとんど一定の活性度を示した。反応条件はつぎのようである。

恒温槽温度: 55°C , 全圧: 大気圧

添加した C_2H_6 を $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$ に換算したときの入口条件:

$\text{H}_2 : \text{C}_2\text{H}_4 = 80 : 20$, 全流量: $7.50, 20.0 \text{ cm}^3/\text{sec}$

$100 \text{ C}_2\text{H}_6 / (\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6) = 0, 20, 40, 60, 80$

分析はガスクロマトグラフィーで行ない、反応管出口でのエチレンとエタンの割合より反応率を求めた。

2・2 触媒とその物性値

Harshaw 製 44% Ni-けいそう土触媒 (Ni-0101 T, $1/8" \times 1/8"$) を粉末にし、けいそう土および粘結剤を以下の重量割合 (%) で混合し、圧縮成型 (円柱型 $31\phi \times 43 \text{ mm}$, 55 g) した。

Ni-0101 T : 0.738, けいそう土 : 91.2

粘結剤 $\begin{cases} \text{Mg}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2 : 3.0 \\ \text{R}_n\text{OCH}_2\text{COONa} : 5.0 \end{cases}$

これを碎き、節分けし、Table 1 の 3 種の粒径を使用した。それらに触媒層内の温度分布を少なくするためと半径方向の流体混合を良くするために破碎石英を加えた。触媒粒径が大きいときには 2 種の粒径の石英を用い、半径方向に層状に並べた。

触媒の物性値は Table 2 に示す。 ρ_p は水銀置換, ρ_c

Table 1 Sizes of catalyst and quartz particles

Catalyst			Quartz		
Opening of screen [mm]	Average diameter [mm]	Weight applied [g]	Opening of screen [mm]	Weight applied [g]	Method of packing
0.246~0.295	0.270	2.50	0.246~0.295	8.93	mixed
2.00~2.38	2.19	2.50	2.00~2.38	8.00	layer by layer as Fig. 2
			0.864~1.19	12.00	
4.00~4.76	4.38	2.50	4.00~4.76	11.78	layer by layer as Fig. 2
			0.864~1.19	10.00	

Table 2 Physical properties of Ni-kieselguhr catalyst

ρ_B [g/cm ³]	ρ_p [g/cm ³]	ρ_t [g/cm ³]	V_g [cm ³ /g]	ε_p [-]
1.01	1.43	1.95	0.186	0.267
S_g [m ² /g]	$\bar{r}$ [Å]	D_{KA} [cm ² /sec]	D_c [cm ² /sec]	κ_c [cal/cm ² ·sec·°K]
28.3	131.5	4.37×10^{-3}	5.18×10^{-3}	4.0×10^{-4}

Fig. 3 Differential conversions on 0.246~0.295 mm catalyst particles

は水置換, S_g は BET 法で測定した。さらに, $V_g = 1/\rho_p - 1/\rho_t$, $\varepsilon_p = 1 - \rho_p/\rho_t$, $\bar{r} = 2V_g/S_g$, $D_c = (1/2)\varepsilon_p D_{KA} D_{AB} / (D_{KA} + D_{AB})$ より計算した。 κ_c は推定値である。

2.3 実験結果

入口組成中に生成物であるエタンを混入して得た実験結果を, 久保田⁹⁾が提案した方法でプロットする。

Fig. 3, 4, 5 は各粒径に対する出口組成 vs. 入口組成であり, これより Fig. 6 の X_A vs. W/F_{t0} がそれぞれに対応して得られる。Fig. 6 の太い実線については後述するが, 細い実線は上述の方法でプロットした点を結んだものである。この結果, 0.246~0.295, 2.00~2.38 mm の粒径のときには流速の影響がほとんど無視できるが, 4.00~4.76 mm の粒径のときになるとその影響があらわれることがわかる。また, 粒径 0.246~0.295 mm について, 境膜および粒子内輸送抵抗の影響を判定基

Fig. 4 Differential conversions on 2.00~2.38 mm catalyst particles

Fig. 5 Differential conversions on 4.00~4.76 mm catalyst particles

準²⁾で評価すると, いずれも無視できることがわかる。

ゆえに、この粒子について有効係数が1であると考え、ある反応率 X_A に達するに必要な触媒量を W_0 とし、他の粒径の同じ反応率に対する触媒量 W との関係より、Eq. (1) に従って触媒層総括有効係数の実験値を、反応率 10, 20, ……70% に対して Fig. 6 より求めた。

3. 考 察

3.1 反応速度式の決定

0.246~0.295 mm の粒径のとき輸送現象による影響がないと考え、真の反応速度がエチレンの濃度について n 次式で表わされるとして、 X_A vs. W/F_{t0} (Fig. 6) より次数 n を決定する。Eq. (3) において $E_{f0}=1$, $\epsilon_A=-0.20$ とおき変形するとつぎの式となる。

$$k = \frac{F_{t0} \gamma_{A0} \rho_p}{WC_{A0}^n} \int_0^{X_A} \left(\frac{1-0.20X_A}{1-X_A} \right)^n dX_A \quad (5)$$

Eq. (5) において、 n に種々の値を仮定し、Simpson 1/3 則で数値積分して $X_A=10, 20, \dots, 90\%$ に相当する k を求め、 X_A による k の変動が最も小さくなる n をきめた。そのために、 $\Sigma(k-k_{av})^2/k_{av}^2$ vs. n を Fig. 7 に示した。図より最小値を与える $n=0.65$ を得る。この結果、つぎの反応速度式が得られる。

$$R = 1.21 \times 10^{-5} \left(\frac{1-X_A}{1-0.20X_A} \right)^{0.65} \left[\frac{\text{gmol C}_2\text{H}_4}{\text{sec} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{cat}} \right] \quad (6)$$

Eq. (6) を用いて W/F_{t0} を計算した結果を Fig. 6 の太い実線で示した。粒径 0.246~0.295 mm のときの実験結果を大体満足に表わしている。

3.2 無次元量の計算

エチレン反応率 $X_A=0, 10, \dots, 90\%$ に相当する混合気体の物性定数を計算し、それから局所触媒有効係数を求める¹⁾に必要な無次元量を計算する。

平均分子量 M_{mix} および C_{pmix} はモル分率による加成性、粘度 μ_{mix} は Wilke の式、熱伝導度 $k_{f,mix}$ は Eucken の式、多成分系での気相拡散係数 $D_{A,mix}$ は藤田の式で推算した。また、境界での物質移動係数 k_g および伝熱係数 h_g は j -因子による Yoshida ら²⁾ の式で計算した。エチレン水素化の反応熱 ($-\Delta H$) は 32.9 kcal/

Fig. 6 Relations between conversion and time factor

Fig. 7 Decision of optimum reaction order

Table 3 Values of dimensionless groups

X_A %	Sc	Pr	2.19 mm 4.38 mm		2.19 mm 7.50 cm ³ /sec		4.38 mm 7.50 cm ³ /sec		2.19 mm 20.0 cm ³ /sec		4.38 mm 20.0 m ³ /sec	
			m_b	m_b	$\beta_b \times 10^3$	β_G	Re	Nu'/β_b	Re	Nu'/β_b	Re	Nu'/β_b
0	1.24	0.759	1.94	3.88	9.65	1.72	1.68	87.3	3.35	123.	4.47	141.
10	1.21	0.760	1.97	3.94	8.87	1.60	1.68	93.6	3.36	132.	4.49	151.
20	1.84	0.762	2.00	4.00	8.05	1.46	1.68	102.	3.38	143.	4.50	164.
30	1.56	0.764	2.04	4.08	7.19	1.32	1.69	112.	3.39	157.	4.52	181.
40	1.23	0.765	2.09	4.18	6.29	1.16	1.70	126.	3.40	177.	4.53	204.
50	1.10	0.767	2.15	4.30	5.36	1.00	1.71	147.	3.41	204.	4.55	235.
60	1.07	0.768	2.23	4.46	4.39	0.826	1.71	175.	3.43	246.	4.57	283.
70	1.04	0.770	2.33	4.66	3.37	0.640	1.72	224.	3.44	315.	4.59	362.
80	1.01	0.772	2.49	4.98	2.30	0.441	1.73	323.	3.46	454.	4.61	522.
90	0.98	0.775	2.80	5.60	1.18	0.228	1.74	619.	3.47	870.	4.62	1002.

Fig. 8 Comparison of calculated and observed overall effectiveness factor of catalyst bed

gmol である。また、活性エネルギー E は反応温度を 30~80°C の間で変化させて行なった別の実験結果から 9.30 kcal/gmol を得た。

以上の結果より、 $\gamma_0 = 14.28$ 、反応率に依存する無次元量、 Sc , Pr , m_b , β_0 , β_A , Re および Nu/β_0 は Table 3 のようになった。

3.3 局所触媒有効係数

Table 3 に示す β_0 はすべて 0.2~0.4 より小さいから触媒粒子内の熱効果は無視して良い²⁾。また、反応によるモル数変化が有効係数に与える影響も、Knudsen 拡散が支配的であることから無視できる²⁾。従って、局所触媒有効係数を計算するに必要な 0.65 次の E_{f1} vs. $m_s^2 E_{f1}$

線図は、Petersen⁹⁾ の与えたつぎの式で示す 1 次の Thiele modulus との相関式より作製することができる。

$$\hat{m}_s = \sqrt{(n+1)/2} m_s = 0.9083 m_s \quad (7)$$

ここに、 $\hat{m}_s$ は 1 次に相関された Thiele modulus である。この E_{f1} vs. $m_s^2 E_{f1}$ 線図と Table 3 の無次元量を用いて既報¹⁾の計算手順つまり、 θ_s , $m_s^2 E_{f1}$, E_{f1} , E_{f0} , m_b^2 , m_b の順序で求め、 E_{f0} vs. m_b を各反応率に対して計算した。

3.4 触媒層総括有効係数

Fig. 8 には、Fig. 6 より求めた触媒層総括有効係数の実験値 $[E_{f0}]_{\text{overall, obs}}$ (点) および上述のようにして計算した E_{f0} vs. X_A (破線) を示した。これを用いて、Eq. (4) に従って $[E_{f0}]_{\text{overall}}$ が計算できる。Simpson 1/3 則により数値積分した結果を Fig. 8 の太い実線で示す。7.50 cm³/sec の方が 20.0 cm³/sec より大きいのは境界膜での温度上昇が流速が小さいほど大きいためである。反応率が大きくなるにつれて $[E_{f0}]_{\text{overall}}$ が小さくなるのは、 m_b が大きくなること (Table 3) と、反応速度が小さくなるために境界膜での温度上昇が小さくなることの両作用による。

この計算結果と §2.3 で求めた実験結果からの触媒層総括有効係数とを比較できる (Fig. 8)。実験データの精度、物性値とくに有効拡散係数の推算の困難性などを考慮すれば、かなり一致していると言える。

結 言

触媒層総括有効係数の概念を導入し、局所触媒有効係数と関連づけた。局所触媒有効係数が触媒層に与える影響が最も顕著な等温流反応器について検討した。層内も非等温、あるいは軸方向拡散のある場合の触媒層総括有効係数も同様に取扱うことができる。

Nomenclature

C : concentration of a specified component [gmol/cm³-fluid]
 D_c : effective diffusivity of the specified component in catalyst [cm²-fluid/sec-cm-cat]
 D_{KA} : Knudsen diffusivity of component A [cm²-pore/sec]
 D_{AB} : bulk diffusivity of component A in a mixture of A and B [cm²-pore/sec]
 d_p : diameter of catalyst particle [cm-cat]
 E : activation energy [cal/gmol]
 E_f : effectiveness factor [—]
 $[E_{f0}]_{\text{overall}}$: overall effectiveness factor of a catalyst bed given by Eq.(1) [—]
 F_{A0} : feed rate of component A [gmol/sec]
 F_{t0} : total feed rate [gmol/sec]

$-4H$: heat of reaction based on the specified component [cal/gmol]
 h_0 : heat-transfer coefficient to fluid film [cal/sec-cm²-cat-°K]
 k : rate constant [gmol/sec-cm³-cat (gmol/cm³-fluid)ⁿ]
 k_0 : mass-transfer coefficient to fluid film [cm³-fluid/sec-cm²-cat]
 n : order of reaction [—]
 R : reaction rate of the specified component [gmol/sec-cm³-cat]
 R_g : gas constant [cal/gmol-°K]
 $\bar{r}$: mean radius of catalyst pore [cm-pore]
 S_p : internal surface area of catalyst [cm²-cat/g-cat]
 T : temperature [°K]

V_p : pore volume of catalyst	[cm ³ -pore/g-cat]	[g-cat/cm ³ -solid]
W : weight of catalyst	[g-cat]	
X_A : conversion of component A	[-]	
y_{A0} : mole fraction of component A in feed	[-]	
ϵ_A : expansion factor of the reaction	[-]	
ϵ_p : porosity of catalyst	[cm ³ -pore/cm ³ -cat]	
κ_e : effective thermal conductivity of catalyst	[cal/sec·cm-cat·°K]	
ρ_B : bulk density of catalyst bed	[g-cat/cm ³ -bed]	
ρ_p : apparent density of catalyst particle	[g-cat/cm ³ -cat]	
ρ_t : true density of catalyst particle		

Suffixes

b : values in bulk fluid
o : values at feed condition
obs: observed values
s : values at the outer surface of catalyst particle

Dimensionless groups

$$\theta = \frac{T - T_b}{T_b}, \quad m = \frac{d_p}{2} \sqrt{\frac{kC^{n-1}}{D_c}}, \quad \beta = \frac{(-\Delta H)D_c C}{\kappa_e T}$$

$$\beta_0 = \frac{(-\Delta H)k_0 C_b}{h_0 T_b}, \quad r_b = \frac{E}{R_0 T_b}, \quad Nu' = \left(\frac{d_p}{2}\right) \frac{h_0}{\kappa_e}$$

Literature cited

- 1) Goto, S., N. Morita: *Kagaku Kōgaku (Chem. Eng., Japan)*, 31, 82 (1967)
- 2) Goto, S.: *ibid.*, 31, 1173 (1967)
- 3) Kubota, H., M. Shindo: *ibid.*, 19, 642 (1955)
- 4) Kubota, H., M. Shindo, T. Akehata, E. Lin: *ibid.*, 23, 284 (1959)
- 5) McGuire, M. L., L. Lapidus: *A. I. Ch. E. Journal*, 11, 85 (1965)
- 6) Petersen, E. E.: "Chemical Reaction Analysis", p. 57 (1965)
- 7) Yoshida, F., D. Ramaswami, O. A. Hougen: *A. I. Ch. E. Journal*, 8, 5 (1962)

重量平均粒子径の統計的偏り*

森 芳 郎**・菅 沼 彰**

東京大学工学部 化学工学科

1. 緒 論

粒度測定法には多くの種類があるが、粒子量を個数で求める方法を総称して個数計測法と呼び、顕微鏡法はその代表的なものである。各種粒度測定器が普及した今日でも顕微鏡法は依然として有力な粒度測定手段の一つであり、他の測定法を吟味する際の基準に選ばれることも多い。しかしながら一般に個数計測法では計測される粒子量が非常に少なく、顕微鏡法では普通 10^3 個以下であり、 10^4 個以上を計測することはほとんどない。これを他の測定法と比較してみると大変に小さな量である。したがって顕微鏡法を始めとする個数計測法の測定結果を正しく評価して有効に利用するためには、測定結果の統計学的性格を十分に吟味しておくことが必要であろう。

実際の粒度測定においては、試料調整中の偏析防止

法、不規則形状粒子の代表寸法決定法、凝集体の判別とその処理法、なども重要であるが、ここではこれらの技術的問題を一切除外して統計学的にみて本質的な問題だけを考えることにする。個数計測法による粒度測定操作を統計学的見地から抽象化すれば、無限個の粒子を含む原料粉体* (無限母集団) から粒子を1個ずつ独立無作為に採取して計測するという、単純なランダムサンプリングの問題に帰着する。すなわち n 個の粒子を計測してその粒径、

$$x_i: i=1, 2, 3, \dots, n; x_i > 0 \quad (1)$$

を得たとき、これら n 個のデータは相互に独立で相関はないと考える (Appendix 1 参照)。

ここまで抽象化すれば、生物学方面などでおこなわれているように個数計測法による測定結果をそのまま個数基準、たとえば個数平均径、で表示、解析しているかぎり、データの統計学的性格は比較的単純で、その取扱いは初歩的な統計学だけでも充分である。しかるに、工、

* <The Statistical Bias of the Weight Mean Particle Diameter>
Received on May 16, 1968

** Yoshiro Mori and Akira Suganuma (Department of Chemical Engineering, University of Tokyo, Tokyo)

* 試料粉体と言うと、サンプル、標本の意味にもとれてまぎらわしい。本稿では混乱を避けるために原料粉体と言うことにする。

本 号 の 研 究 論 文 要 旨

単一成分が析出する固液平衡（吉田高年・山田幾穂・町井弘明，化学工学，32，1091～1094（1968）） 筆者らは，単一成分が析出する数種の2成分系および3成分系の凝固点を実測し，気液平衡で示された方法（化工，25，158（1961））による3成分系溶液の凝固点の推算値が実測値と大略一致することを示した。

境界および粒子内輸送の影響を考慮した触媒層総括有効係数（後藤繁雄・浅井昌明・森田徳義，化学工学，32，1094～1099（1968）） 触媒粒子の有効係数を触媒充填層に関連づけるために触媒層総括有効係数を定義し，反応流体本体は等温栓流であるが，境界および粒子内での物質および熱輸送の影響を考慮した場合について，その計算法を示した。これをエチレンの水素化反応に適用し，種々の粒径のニッケル・けいそう土触媒を使って行なった実験結果から得られる触媒層総括有効係数の実験値と計算値とがかなり良く一致することを示した。

重量平均粒子径の統計的偏り（森芳郎・菅沼彰，化学工学，32，1099～1105（1968）） 個数基準のデータから計算された重量平均粒径の統計的偏りについて検討した。モンテカルロ法シミュレーションで求めた相対的偏り $d_n = 1 - E(x_{wn})/X_w$ は $D(x^2)E(x^2)^{1/2}/m$ に対するプロットとしてほぼ整理できる。ここに x は粒径， x_{wn} は標本重量平均径， X_w は真の重量平均径， m はサンプルサイズである。 $\{D(x^2)/E(x^2)\}^{1/2}$ が大きい母集団から X_w の偏りのない推定値を得るためには予備的な分級が必要かつ有効である。

凝集性スラリの沈降と堆積（後藤圭司・酒井烈・加藤宏夫・白戸紋平，化学工学，32，1105～1110（1968）） 凝集性酸化第二鉄サスペンションの沈降について検討した。まず希薄濃度領域における沈降速度を実測し，これを干渉沈降に対する実験式に適用して凝集体の直径と内部空隙率を求めた。本文ではこの凝集体の内部空隙率を沈降状態を考察するための1つの尺度に選んだ。その結果，沈降曲線はこの凝集体が存在できる限界濃度と，凝集体の填充率にんに対応する濃度によって3つの形に分けることができる。また，沈降管内の固体量と平衡堆積層の空隙率との関係がわかれば，限界濃度より濃厚な領域における沈降曲線が(5)式から求められる。

流速分布による粒子の部分分離効率（井伊谷綱一，田中善之助，堀本隆弘，化学工学，32，1110～1115（1968）） 流体の流れによって重力または遠心力で固体粒子の分級を行う場合，流速分布の存在が分級の鋭さに影響を与える。本報告は重力下の粒子に対して，円管，スリットおよび二重管における流体の速度分布による部分分離効率を層流について理論的に求め，水流による単分散ガラス球の実験で検討を行いよい一致を得た。なお粒子径は無次元表示を用いているが，粒子の抗力については，Stokes，Allen および Newton の三領域に分けて考察した。

攪拌槽の混合特性（高松武一郎，沢田達郎，化学工学，32，1115～1121（1968）） 前の報文では，攪拌槽の混合モデルが筆者らによって提案され，そのモデルが広い範囲の混合現象を合理的に，定量的に表示されることが示された。ここでは，数式モデルの種々のパラメータの値を予測するための実験結果が示された。実験は，平板2枚バドル，平板6枚バドル，6枚タービン羽根で直径10 cmの小さな攪拌槽を用いた。得られたパラメータの値は，領域の容積，循環流量，物質交換量，混合時間などである。それらの結果は，Fig. 4，Fig. 9，Fig. 11 に示されている。実験は，電導度法，比色法，粒子の軌跡の方法等によって測定されている。

物質移動を伴う充填層内の軸方向混合について（河添邦太郎・川井利長，化学工学，32，1122～1127（1968）） 活性炭固定層における N_2 ガス中の ^{85}Kr の吸脱着破過曲線を $Re = 30 \sim 0.1$ の範囲で測定した。測定結果に粒内および境界の物質移動係数並びに軸方向混合拡散係数の三つの因子を考慮した近似的な理論解を適用して，軸方向のペクレ数を求めた。得られた数値は，単純な混合のみが存在する充填層内の軸方向混合に関する既往のデータとはほぼ一致した。これにより軸方向混合が無視できない場合の直線平衡系吸着破過特性の推算法が得られた。

＜技術報告＞

各種のプレート型熱交換器の伝熱係数と圧力損失について（岡田克人，小野実信，富村俊雄，今野宏卓，大谷茂盛，化学工学，32，1127～1132（1968）） プレート型熱交換器の乱流伝熱機構を解明するため前報においてはモデル実験により基礎的な検討を行なった。本報は各種の実用器のプレートを用いて実験を行ない強制対流における乱流伝熱係数および圧力損失におよぼすプレート間隙および凹凸の形状などの諸因子の影響を検討し，さらにモデル実験との関連性を考察した。結果として，プレート型熱交換器の伝熱係数は前回のモデル実験と同様，平滑管に較べて約5倍にも向上することを示した。また相似形状のプレートについて伝熱係数および圧力損失に関する実験式を求めた。

パンチプレートの精留性能（飯島徳治，葛岡常雄，化学工学，32，1133～1136（1968）） 本報告は新型塔内構造について精留性能を検討したもので，棚段は一辺を垂直に折りまげた長方形孔を多数設けた簡単なものであり，これを塔内に充填して表面接触で物質移動を行なわせる。実験は270 φ塔を使用しメタノール-水系で全還流で実験した。

実験結果では H. T. U. は $0.15 \sim 0.35 \text{ m}$ であり，溢流速度は $0.4 \sim 0.7 \text{ m/s}$ である。そして溢流限界点は隔壁塔の溢流限界実験式とよく一致した。また棚段圧力損失は10 φラシリング充填物とはほぼ同等である。