- 3) Perry, J. H., "Chem. Eng. Hand Book" 4th ed., McGraw Hill, New York (1963)
 4) Peid, R. C. & T. K. Sherwood: "The Properties of Gases and Liquids" p. 275 (1958), McGraw Hill

- 5) Roper, G. H., T. F. Hatch & R. L. Pigford: *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, 1, 145 (1962)
 6) Vielstich, W.: *Chemie. Ing. Techn.*, 28, 543 (1956)

パラメトリック・ポンピングによる液混合物の吸着分離*

若尾 法昭**・松本 弘道**

鈴木 謙一郎***・川原 章雄***

横浜国立大学工学部 化学工学教室**

吸着による液混合物の分離操作はいくつか開発され、蒸留によっては分離困難な沸点の近い混合物や、共沸混合物の分離、あるいは廃液からの目的成分の回収などにおいては特に有利な方法として注目されている。しかしながら、そのいづれもが目的成分を吸着せしめたのち、他の流体(熱風、水蒸気、またはなんらかの脱着剤流体)によって脱着して吸着剤を再生するもので、吸着剤の再生と他流体からの成分回収とが大きな役割を占めている。したがってもし、他の流体を用いることなく液混合物の濃縮、分離ができれば工業操作としては有利な点が多い。

さて液混合物の吸着平衡は温度に依存するから、吸着剤に温度変化を与え、その間に流体を往復動させれば混合物の分離が可能である。このパラメトリック・ポンピング方式のものとして Wilhelm ら¹⁾の研究がある。これは吸着塔の両端に熱交換器を設け、一方を加熱用、他方を冷却用とし、往復動する液を塔両端において加熱、冷却させ、液と吸着剤間で伝熱と物質移動を行なわせるものであり、アンバーライト充填塔により塔両端の温度を 40°C、90°C とし、0.2% NaCl 水溶液を塔両端で濃度比 1:1.2 にし得たと報告している。

しかしながら、工業操作としてはもっと分離濃縮度の高いことが要求されるのはもちろんである。この点について種々研究を行なった結果、吸着塔に段数なる概念を導入し、段数を増すことなどにより、1本の吸着塔で低濃度の液でも高濃度まで濃縮し得ることがわかったのでここに報告する。

* <Adsorption Separation of Liquid by means of Parametric Pumping>
 Received on April 6, 1967

** Noriaki Wakao and Hiromichi Matsumoto (Dept. of Chem. Eng., Yokohama National Univ., Yokohama)

*** Ken-ichiro Suzuki and Akio Kawahara (綜研化学(株) Soken Chem. Eng. Co., Tokyo)

1. 濃縮の原理

x-y 線図

ここでは混合液としてベンゼン-シクロヘキサン、吸着剤としてシリカゲル(洞海化学(株)製、1級品)を用いた。より吸着性の大きい成分(本例ではベンゼン)について、液相中のその容積分率を x 、吸着相中のその容積分率を y とする (y =細孔中に占められたベンゼン[cc]/細孔容積[cc])。3°C、65°Cでの x - y 平衡線図の測定例を Fig. 1 に示す。また、室素吸着法によると内面積は $S=430$ [m²/g]、細孔容積は $V_p=0.313$ [cc/g]であった。

一方、Stuart ら¹⁾はベンゼン-シクロヘキサン系のシリカゲルへの吸着平衡式としてつぎの関係を提案している。

$$\frac{y'}{1-y'} = \left(\frac{x'}{1-x'} \right)^{1-77.5/T} \exp. \left[\left(\frac{D}{D-14.5} \right)^2 \frac{54.2}{T} \right]$$

Fig. 1 Adsorption equilibrium for C₆H₆-C₆H₁₂: silica gel

Fig. 4 Operation process and concentration change for two-stage column

つぎに、温度 t_1 で平衡状態にあった系（濃度 x_1, y_1 ）の温度を t_2 に変えたとしても、その温度での平衡濃度 x_2, y_2 は物質収支から

$$Vx_1 + V_p m y_1 = Vx_2 + V_p m y_2 \quad (1)$$

ただし、 V は液相容積、 m は吸着剤質量

よって、 $y_2 - y_1 = -\alpha(x_2 - x_1)$ (2)

$$\alpha \equiv V/V_p m$$

したがって、 x - y 線図上で Eq. (2) が操作線となり、点 (x_1, y_1) から傾斜 $-\alpha$ の直線を描き、これと t_2 での平衡曲線との交点が (x_2, y_2) を与えることになる。

操作方法

Fig. 2 は簡単な例について操作方法を模式的に示したものである。吸着剤充填層（液相の容積 V 、吸着相容積 $V_p m$ ）の上下にはそれぞれ液溜め（A、B）が設けられており、ピストンの往復動によって液は充填塔と A または B のどちらかの液溜めに充填しているとする。1 サイクルは塔の冷却、加熱の両操作から成る。また、 x_n^C 、 x_n^H は n サイクルにおける液の冷却（温度 t_1 ）、加熱時（温度 t_2 ）平衡濃度をそれぞれ表わす。また、 y_n^C 、 y_n^H は同様に吸着相の冷却、加熱時平衡濃度である。

さて、塔内の初期濃度は液相が x_0 、吸着相が y_0 、また液溜め B は濃度 x_{B0} であるとする。吸着塔を冷却して平衡状態とすれば、その濃度 x_1^C 、 y_1^C は Fig. 3-a に示すように、初期値 (x_0, y_0) からの操作線と曲線 I との交点として求められる。つぎに吸着塔内の液を上液溜め A に、下液溜め B の液を塔内に送れば塔内濃度は (x_{B0}, y_1^C) であり、これを温度 t_2 に加熱すれば、平衡状態での濃度 (x_1^H, y_1^H) は点 (x_{B0}, y_1^C) からの操作線と曲線 II との交点として得られる。つぎに塔内の液を下液溜め B に送り、上液溜め A の液を塔内に充填すれば塔内濃度は (x_1^C, y_1^H) となり、これが 1 サイクルでの濃度変化

を表わすことになる。ついで塔を冷却して平衡状態とすればその濃度 (x_2^C, y_2^C) は点 (x_1^C, y_1^H) からの操作線と曲線 I との交点で示される。このようにして繰返せばサイクルと濃度変化との関係を図上で知り得る。

かくて、 n サイクルでの加熱時平衡濃度は

$$y_n^H - y_n^C = -\alpha(x_n^H - x_{n-1}^H) \quad (3)$$

何回もサイクルを繰返せば、結局、 x, y は収束する。これを限界濃度と称し、 x_∞, y_∞ と表わせば、この時は Eq. (3) の右辺は零。よって、

$$y_\infty^H = y_\infty^C \quad (4)$$

これは x - y 線図では x 軸に平行線と曲線 I、II との交点である。

吸着塔について段数の定義

前節は塔内の全液量 (V) を同量の液溜めにある液量と交換してしまう場合であるが、往復動させる液 (v) を減らした場合、例として $v = V/2$ の時は Fig. 4 のようになる。ただし、 $x_{1,n}^C, y_{1,n}^C$ ($x_{1,n}^H, y_{1,n}^H$) は塔上半分での n サイクルでの液相、吸着相の冷却（加熱）時の平衡濃度。同様に $x_{2,n}^C, y_{2,n}^C$ ($x_{2,n}^H, y_{2,n}^H$) は塔下半分での濃度である。

n サイクルで物質収支をたてれば、冷却時

$$y_{1,n}^C - y_{1,n-1}^H = -\alpha(x_{1,n}^C - x_{1,n-1}^C) \quad (5)$$

$$y_{2,n}^C - y_{2,n-1}^H = -\alpha(x_{2,n}^C - x_{1,n-1}^H) \quad (6)$$

加熱時、

$$y_{1,n}^H - y_{1,n}^C = -\alpha(x_{1,n}^H - x_{2,n}^C) \quad (7)$$

$$y_{2,n}^H - y_{2,n}^C = -\alpha(x_{2,n}^H - x_{2,n-1}^H) \quad (8)$$

限界状態では

$$\left. \begin{aligned} x_{i,n-1}^C &= x_{i,n}^C, & y_{i,n-1}^C &= y_{i,n}^C \\ x_{i,n-1}^H &= x_{i,n}^H, & y_{i,n-1}^H &= y_{i,n}^H \end{aligned} \right\} \quad (i=1, 2) \quad (9)$$

よって、Eqs. (5), (8) の右辺=0 となり、結局つぎの関

Fig. Concentration change for single stage column with complete mixing

係が得られる (x_n, y_n を x_{∞}, y_{∞} と表わす)。

$$\left. \begin{aligned} y_{1,\infty}^C &= y_{1,\infty}^H, \quad y_{2,\infty}^C = y_{2,\infty}^H \\ x_{1,\infty}^H &= x_{2,\infty}^C \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

これを x - y 線図上に示せば Fig. 3-b のような階段で表わされ、Fig. 3-a と比較すれば、 $V/v=2$ としたことによって塔上下の限界濃度の差が大きくなることがわかった。 V/v を更に増せば分離はもっとよくなることが予想され、あたかも精溜塔の段数に相当するので、ここでは V/v を吸着塔の段数と呼ぶことにする。

なお、初期濃度から出発してサイクルと濃度変化との関係は 1 段塔の場合と同様、 x - y 線図と操作線 (傾斜は $-(V/2)/(V_p m/2) = -V/V_p m = -\alpha$)。よって段数には無関係) とから求めることができる (Fig. 3-b の作図参照)。

ただし以上では、ピストンの往復によって液相は完全に交換されるとし、また多段の場合には段段間での液の拡散もない理想塔を仮定した。

流体の混合、拡散による理想塔からの偏倚

実際には吸着剤粒子外面に付着したり、粒子間隙の液の一部は交換時も多少は塔内に残留する。さて、流系反応塔において、入口濃度をステップ状に変えた時、平均滞留時間経過後まだ塔内に残留している初めの流体分率—すなわちピストン流からの偏倚—は E/uL (E は塔内の流体混合係数、 u は流速、 L は塔高) の小さいほど小である。液流の場合 $Pe = D_p u/E$ は Re 数にはあまり依存しないから、粒径 D_p および流速が一定であれば塔高の小さいほど残留液は多くなる。非定常流操作においても同様なことが予想され、一段あたりの塔高の大きいほど理想塔に近いと考えられる。

一方、液交換が不完全である極限として、ピストン往復の際、常に塔内の液の半分が残留してしまうと仮定

Fig. 6 Experimental apparatus

する。Fig. 5 はかかる塔での n サイクルでの濃度変化を表わしたものである。ただし、 n サイクルの開始時、下の液溜め B の濃度を x_B とする。物質収支をたてれば

$$y_n^H - y_n^C = -\alpha \left(x_n^H - \frac{x_B + x_n^C}{2} \right) \quad (11)$$

限界状態であれば次式が成り立つから

$$x_B = \frac{x_B + x_n^C}{4} + \frac{x_n^H}{2} \quad (12)$$

Eqs.(11), (12) より直ちに

$$\frac{y_{\infty}^H - y_{\infty}^C}{x_{\infty}^H - x_{\infty}^C} = -\frac{2}{3}\alpha \quad (13)$$

Fig. 3-c の直線 AB は Eq.(13) を表わしたもので、点 A, B からの操作線と x 軸に平行線との交点が限界濃度を与えることになる。図より明らかに限界濃度差 Δx_{∞} は

$$\Delta x_{\infty} = \frac{1}{3}(x_{\infty}^H - x_{\infty}^C) \quad (14)$$

なる関係にあり、完全混合の場合には限界濃度差が著しく低下することがわかる。また、多段塔の場合には段段間で液の拡散があるから、これも理想塔からの偏倚の原因となり、限界濃度差を低下させるであろう。

2. 実験装置と方法

実験装置の概略を Fig. 6 に示す。ピストンの往復動は液入れ換え時の混合を減少するためにできるだけ低速であることが望まれる。本実験ではピストンの往復動は常に定速で行ない、液交換時の空塔基準流速は $u \approx 0.3$ cm/sec であった。液交換後の吸着塔の冷却、加熱には塔外側に設けたジャケットに冷却水 (3°C)、加熱水 (65°C)

Fig. 7 Effect of stage height L

°C) をいづれも 20 分間通したが、これは予備実験から十分に平衡に達する時間とみなされたものである。濃度分析は吸着塔の塔頂、塔底の液を採取（1 回の分析に要した液は約 0.1cc）し、アッペ屈折計（NaD 線、20°C）により行なった。

充填粒子は Fig. 1 の平衡吸着量を測定した時と同じ前処理（150°C で 24hr 加熱）をした。なお、シリカゲルの平均粒径は 1~2mm、塔径は 2.0cm、塔 1cm あたりのシリカゲル充填量は 2.5g、塔 1cm あたりの液相は 1.52cc である。

3. 実験結果

分離度（塔頂、塔底での液濃度の差）は塔高、段数、液濃度域などに依存すると考えられる。これらの影響を調べるためにつぎの実験を行なった。

1) 1 段あたりの高さ L と限界分離度との関係

全塔長 40, 60, 80, 100cm の 4 種類の塔について、いづれも 2 段、また、塔内にはシクロヘキサン、上部液溜めにはベンゼンのみ満たしたものを初期条件として、以後サイクル毎に塔頂、塔底でのベンゼン濃度の変化をみる。すなわちこの実験では他の条件は一定のもとに、層高 L のみを 20~50cm に変えてその影響をみたものである。測定結果は Fig. 7 に示すように、塔内濃度は逆転したのち一定値に収束する。この限界分離度は Fig. 8 に示すように、明らかに L の大きいほど理論値(Fig.

Fig. 8 Dependency of asymptotic concentration difference on stage height

Fig. 9 Effect of number of stage

Fig. 10 Dependency of asymptotic concentration difference on number of stage

Table 1 Effect of concentration level on separation of C_6H_6 - C_6H_{12} mixtures, for the column of theoretical stage number=2.3 and $L=52$ cm

Initial C_6H_6 concentration in column	Asymptotic C_6H_6 concentration at column ends		Equivalent stage number
	top	bottom	
low	1.5	24	2.1
medium	31	54	1.8
high	79	83	0.6

1の x - y 線図上で Fig. 3-b のような作図から求める)に近くなることがわかる。

2) 段数と限界分離度との関係

1段あたりの層高 L を 40 cm, また, 濃度の初期条件もおおよそ一定とし, 段数のみを 1, 2, 3, 4 段と変えた実験の結果を Fig. 9 に示す。

これは一定濃度の液が塔頂にては(ベンゼンについて)希薄され, 塔底には濃縮される場合であり, 段数の多いほど分離度の大きいことがみとめられる。Fig. 10 は限界分離度と段数との実測値を理論計算値と比較したものである。

3) 濃度域と限界分離度との関係

塔長 120 cm, 1段あたりの層高 $L=52$ cm, すなわち 2.3 段とし, 原料中のベンゼンが低濃度, 中濃度, 高濃度の 3 種について, 前節と同じような実験を行なって限界濃度を測定した。一方これが Fig. 1 の x - y 線図上で何段に相当するかをみたのが Table 1 であり, 低濃度液では理論段に近いが, 高濃度になると相当段数は著しく低下することがわかる。

4. 考 察

実際の塔では液交換時の流体混合と, 多段塔の場合には液交換後の段段間の拡散もあって, これが理想塔からの偏倚の原因になることは既述した。また, この他にも実際には加熱, 冷却時における液の体積変化があって, 厳密な取扱いが困難であるが, 流体混合があれば前述のように, 限界濃度は水平線ではなく, ある程度傾いた直

線で表わされることになる。しかしながら (Fig. 3 参照), x の小さな領域では限界濃度の直線が多少傾いたところで, 曲線 I, II との交点の x 軸上の位置はあまり影響をうけない。これに反して, x の大きなところでは, 平衡曲線の傾斜がゆるやかな為に, 直線が少し傾いてもその両交点の x 軸上の距離 (すなわち限界分離度) は大いに減少してしまう。すなわち, 流体混合は低濃度液の濃縮においてはあまり影響をもたないが, 高濃度液では限界分離度を大いに低下させることになる。前章の実験 (1), (2) はいずれも系のベンゼン平均濃度が 14~19% であり, 比較的低濃度である。このために Fig. 10 のように理論に近い結果が得られたものと思われる。なお, Fig. 10 の範囲では, 段数が増せば限界分離度も顕著に増加している。しかし, 更に段数が多くなって濃縮液のベンゼンが高濃度になれば, 限界分離度も頭打ちとなり, また理論値よりかなり低下してくるものと予想される。

このように低濃度液の濃縮は容易であり, 1段あたりの層高がある程度大きければ理想塔に近いが, 高濃度液の濃縮にあたっては理論段よりかなり段数を増さなければならない。

本実験例はベンゼンが塔下部で濃縮され, 塔上部で希薄される場合であるが, 実験操作の開始時に冷却, 加熱の順を逆にしたところ, ベンゼン濃縮液が塔上部に, 希薄液が塔下部にくることがたしかめられた。また, 直立管 2 本の下端をつなぎ合わせ, 両上端に液溜めを設けた U 字型の吸着塔で実験を行なっても, 2 本で直立管 1 本とした場合と差異はなく, ベンゼンとシクロヘキサンとでは比重差が若干ある ($20^{\circ}C$ でベンゼンの比重: 0.8787, シクロヘキサン: 0.7786) が, この分離が比重差によるものではないことがわかる。

つぎに液濃度分析時の液採取量を多くし, それと同量の原料液を塔中央部に供給する実験を行なってみたが, 採取量が液溜めの液量に比べて少なければ限界分離度にはあまり差異がみとめられなかった。したがって, このような吸着塔を連続操作して混合液を分離することも十分に可能と考えられる。

Nomenclature

D_p : adsorbent particle diameter [cm]
 E : fluid mixing coefficient [cm²/sec]
 L : column height per stage [cm]
 m : mass of adsorbent in column [g]
 t : temperature [$^{\circ}C$]
 u : fluid velocity [cm/sec]
 v : liquid volume in reservoir [cc]
 V : liquid volume in column [cc]

V_p : pore volume per unit mass of adsorbent [cc/g]
 x : volume fraction of C_6H_6 in liquid [—]
 x_B : volume fraction of C_6H_6 in reservoir [—]
 y : volume fraction of C_6H_6 in adsorbent pore [—]

Greek letter

α : V/V_{pm} [—]

Subscripts

- 0: initial value
 n : number of cycle
 i, n : i -th stage in n -th cycle

∞ : asymptotic value

Superscripts

- C: cooling
H: heating

Literature cited

- 1) Stuart, E. B. and J. Coull: *A. I. Ch. E. J.*, **4**, 383 (1958)
- 2) Wilhelm, R. H., A. W. Rice and A. R. Bendelius: *I. E. C. Fundamentals*, **5**, 141 (1966)

イオン交換における物質移動の単粒子による研究*

河添 邦太朗**・竹内 雍**
橋本 忠昭***

東京大学 生産技術研究所**

緒 言

著者らはさきにゲル型の陽イオン交換樹脂では Na イオンの粒内拡散係数が液濃度によらずほぼ一定となること、したがって拡散の機構は固相内拡散であって液濃度により律速段階がきまることが報告した¹⁾。

最近連続イオン交換操作において機械的強度の大きい多孔性樹脂（いわゆる MR 型¹¹⁾）が使用されるが、この多孔性樹脂ではゲル型樹脂と異なり固相内拡散のほか細孔拡散が並列的に起こると想像される。

本報では単粒子法を用いてこれらの点を検討した。すなわち²⁾Na-Na の同位体交換を利用して ²²Na で標識した陽イオン交換樹脂の単粒子をガラス球充填層に置き、NaCl 溶液を通じる時の残留 ²²Na 量の時間的変化を測定し、理論式との対比から直接粒内拡散係数を求めた。その結果多孔性樹脂では明らかにその値が液濃度で変わり、上記のごとき細孔液相拡散の寄与が相当存在することが認められた。

イオン交換における物質移動の研究は、従来攪拌系、充填層（deep bed および shallow bed）および単粒子などの方法を用い、また種々の系について研究されてい

る。しかしながら物質移動の機構としては粒内および境界膜における拡散抵抗、さらに固液接触界面における交換反応の抵抗が関与し、前二者とみても両者の寄与は交換平衡その他で変ること、また物質移動の推進力としては濃度差のほか電氣的ポテンシャルによる勾配の影響⁴⁾があり、現象自体が複雑なためまだ明確でないことが多い。それゆえ報告される物質移動係数としては粒内および境界膜抵抗の両者を含めた総括係数、あるいは一方が無視しうるごとき条件下での測定値である。著者らの前報⁷⁾も直線平衡系で両抵抗の和が総括の抵抗となることから境界膜抵抗の推算値を用いて粒内拡散係数を求めた訳で、また単粒子による研究でも Kuo ら⁸⁾、Rao ら¹⁰⁾によって総括係数から推定された粒内拡散係数が報告されているにすぎない。これに対して本研究では粒外境界膜と粒内拡散の両抵抗が存在するごとき条件下でイオン交換の速度を測定し、理論式と比較して境界膜物質移動係数 k_F と粒内拡散係数を同時に算出する方法をとった。このようにしてえられた数値を既往の数値と比較し、従来十分検討されなかった固液界面での交換反応の抵抗が無視小であるとの結論をえた。

以上のほか低 Re 域における k_F を充填層および空塔中の単粒子について測定し、従来の相関式の適用性を検討したのでこれらをまとめて報告する。

1. 基礎式

同位体交換による $R-^{22}\text{Na} + \text{NaCl} \rightarrow R-\text{Na} + ^{22}\text{NaCl}$

* <Studies on Mass Transfer in Ion Exchange by the Use of a Single Resin Particle>

Received on December 7, 1966

化学工学協会第 30 年会（大阪）にて一部発表

** Kunitaro Kawazoe and Yasushi Takeuchi (Inst. of Industrial Science, Univ. of Tokyo, Tokyo, Japan)

*** Tadaaki Hashimoto (三井造船エンジニアリング(株) Mitsui Zosen Eng. Co., Ltd.)

沸点曲線にもとづく気液平衡の決定 (小島和夫・栃木勝已・関晴雄・渡瀬浩一, 化学工学, 32, 149~153 (1968)) 沸点曲線にもとづく気液平衡の決定を検討するために沸点計を作製し, メタノール-水系, エタノール-水系, *n*-プロパノール-水系, *i*-プロパノール-水系, アセトン-水系, メタノール-*n*-プロパノール系の 760 mmHg における沸点を実測した。Tao の式を基礎式として気液平衡を決定したところ, 計算値と文献値は良好な精度で一致した。沸点測定は比較的簡単であり, また正確に行ないうるので気液平衡実測値の検討にも役立つものと思う。

境界面の移動を伴う非定常熱伝導 (小森友明・平井英二, 化学工学, 32, 154~158 (1968)) 食品の冷凍は相変化を伴う非定常熱伝導として取り扱うことができる。このような問題の近似解は数学的によく検討されてきたが, その適用例は比較的少ないようである。そこで食品冷凍にこの問題を適用してみた。試料として豆乳ゲルを用いて凍結面の移動, 凍結, 凍結層の層内温度分布について熱伝導方程式を解いて近似解を求め, 実測値と比較してみたが両者はよく一致したので, 食品冷凍へこの理論的解析を拡張できることがわかった。

フィン付管による冷却凝縮操作の計算 (井内 哲・大島敏男・香川三郎・山本直恭, 化学工学, 32, 159~164 (1968)) フィン付管表面において熱と物質の同時移動が起こる場合のフィン効率を定義し, これより算出される伝熱量・フィン部温度分布の計算値と水蒸気-空気系の冷却凝縮の基礎的実験結果との比較を行なった。冷却凝縮器のように熱と物質の同時移動が起こる場合の計算には温度差と蒸気分圧差の二つの推進力を考えねばならないが, これによってフィン効率の問題が複雑になる。本研究はこれら二つの推進力を関連づける近似計算法を示した。

液柱塔において気液両相に抵抗のある場合の総括物質移動係数について (恩田格三郎・長坂実上・小野伴史郎, 化学工学, 32, 164~169 (1968)) 液柱塔において気液両相に拡散抵抗のある場合に対し, 液側を平面拡散, ガス側を円筒拡散として解析解 (Eq. (13), (14)) を得た。さらにその計算値と炭酸ガスの吸収 ($\text{CO}_2\text{--N}_2\text{--H}_2\text{O}$), 亜硫酸ガスの吸収および放散 ($\text{SO}_2\text{--N}_2\text{--H}_2\text{O}$), およびアンモニアの放散 ($\text{NH}_3\text{--N}_2\text{--H}_2\text{O}$) の実測値と比較検討し, 両者は $\pm 10\%$ 以内で一致する事を認めた。

パラメトリック・ポンピングによる液混合物の吸着分離 (若尾法昭・松本弘道・鈴木謙一郎・川原章雄, 化学工学, 32, 169~175 (1968)) 本研究はパラメトリック・ポンピング方式を応用して, シリカゲル吸着剤でベンゼン-シクロヘキサン混合物の吸着分離を行なったものである。分離度 (吸着塔両端での液濃度の差) の向上には塔内の交換液量を減少させることが最も効果的であることを理論的, 実験的に確かめ, また層高, 濃度域などの分離度に及ぼす影響を検討した。

イオン交換における物質移動の単粒子による研究 (河添邦太郎・竹内雅・橋本忠昭, 化学工学, 32, 175~181 (1968)) ガラス球充填層にイオン交換樹脂の標識単粒子を置き, NaCl 液を通じて Na^{22}Na 交換を行ない, 残留 ^{22}Na 量の時間的変化から境界物質移動係数 k_F と粒内拡散係数を同時に求めた。その結果, 多孔性イオン交換樹脂 (MR 型) では固相内拡散と並行的に液相細孔拡散が起こることを明らかにした。また k_F は既往の結果と一致することから, 固液界面で平衡成立と結論される。

気液平衡に及ぼす塩の影響および塩を加えた蒸留——エタノール-*i*-プロパノール-, *n*-プロパノール-, 水-塩化カルシウム 3 成分系—— (橋谷元由・平田光穂・広瀬泰雄, 化学工学, 32, 182~187 (1968)) エタノール-水, *i*-プロパノール-水, *n*-プロパノール-水, の 2 成分系に塩化カルシウムを飽和させ, 常圧の気液平衡を測定した。すべての系において比揮発度が増大し, 共沸が消えた。これらの実測値は著者らが改良した Johnson らの式によって相関された。また, これらの効果的な実験結果の応用として, 還流液に塩化カルシウムを加えて全還流蒸留を行ない, 塔頂試料として高純度のエタノール, *i*-プロパノールが得られ, この方法による共沸混合物分離の可能性が示された。

充填塔による多成分非理想系の精留理論——摂動論の適用による近似解析解の導出—— (高松武一郎・遠坂登, 化学工学, 32, 188~195 (1968)) 筆者らは, 充填塔による多成分系の精留において比揮発度, H. T. U. およびモル流量が塔内で変わるとする非理想系に対してたてた基礎式に摂動論を適用し, 逐次近似法を用いて, 前報で解析した理想系を基準状態として塔内組成分布を求める近似解析解を導き, さらに非分配成分に対するそれらの漸近表現式を得た。そして, これらの式の反復使用によりアセトン-メタノール-水系についての例題を解いてその結果を数値解と比較することにより, この近似計算法は, 比揮発度の変化がこれほど大きい系でも最適原料供給位置に 20% 程度の誤差を見込めば実際の設計計算に十分に使用しうることを確かめた。

流通式水平回転円筒内を通過する粒子の滞留時間分布におよぼす媒体混入の効果 (杉本益規, 化学工学, 32, 196~202 (1968)) 本実験では, 流通式回転円筒内にて, 粒度分布を有する川砂粒子は粒径によって異なった滞留時間分布を示した。粉砕を伴わないゴムボール (直径 32 mmφ) を混入すれば, それらの分布は一致する傾向をなし, 臨界回転速度比 $N_c = 0.3, 0.5$ で, 粒子の滞留量に対するボールの混入容積比 $X = 0.3$ ではそれらの分布はほぼ一致した。全川砂粒子の軸方向混合係数 $\bar{E}$ は同じ N_c で, X のわずかの増加によって増大し, X に無関係に一定値を示した。

バッフルなし乱流搅拌槽の起動および正逆・断続回転における特性 (竹田邦彦・星野照彦・清水克夫・西畑隆男, 化学工学, 32, 202~208 (1968)) 乱流搅拌装置の起動の際の搅拌トルクおよび吐出流量の時間的変化を直接測定して, これらの記録と液体の流動状態の時間的変化を記録した映画とを対照して調べた結果, 搅拌羽根が起動する際は, 動力の大部分が, インペラーから乱れた吐出流が発生する際に消費されることが判明した。

このことから, 正逆あるいは断続回転によって, バッフルなし搅拌槽の混合時間が短縮できるであろうとの予想を得, この予想は混合時間対動力消費の測定結果により裏付けられた。