ガスクロマトグラフ装置による分子拡散係数測定に対する考察*

新井 邦夫**・斉藤 正三郎**

前田 四郎**

東北大学工学部 化学工学科

緒 言

円管内を層流で流れている流体中にトレーサー物質を送入したとき、その分散状態は物質収支により Eq.(1) であらわされる。

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \right) - u \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

ただし $u = 2\bar{u}(1 - r^2/R^2)$

Taylor¹⁷⁻¹⁹⁾, Aris⁴⁾ らは、濃度 C を管断面平均濃度 C_m 、流速 u を平均流速 $\bar{u}$ でおきかえ、拡散モデルで軸方向の分散状態をあらわし、Eq.(1) を次式で置き換えることを提唱した。

$$-\frac{\partial C_m}{\partial \theta} = E \frac{\partial^2 C_m}{\partial x^2} - \bar{u} \frac{\partial C_m}{\partial x} \quad (2)$$

$$E = D + \frac{R^2 \bar{u}^2}{48 D} \quad (3)$$

ただし $4l/R \gg \bar{u}R/D$ (4)

その後これに対して数値解¹⁾あるいは実験的な面^{3,10)}から検討が加えられその妥当性がたしかめられた。このことから Eq.(3) で示される分散係数 E が正確に測定されるならば、それより分子拡散係数 D が求まることになる。近年この原理を応用して、ガスクロマトグラフ装置を利用して比較的簡単に D を求めようとする試みが提案されてきた^{9,11-14)}。すなわち Eq.(2) を δ -応答に対して解くと、管の出口 $x=L$ における平均濃度 C_m は Eq.(5) で与えられる。

$$\frac{C_m}{(M/\pi R^2 L)} = \frac{1}{2\sqrt{\pi \alpha t}} e^{-(1-t)^2/4\alpha t} \quad (5)$$

ここで $\alpha = E/\bar{u}L$, $t = \bar{u}\theta/L$

Fig. 1 Experimental scheme of an infinite tube model for determination of D

* <On the Determination of Gaseous Diffusion Coefficients by means of Chromatography Apparatus>

Received on May 4, 1967

** Kunio Arai, Shozaburo Saito and Siro Maeda (Department of Chemical Engineering, Tohoku University, Sendai)

Levenspiel ら¹⁶⁾によれば

$$\alpha < 10^{-2} \quad (6)$$

なるときは、Eq.(5) は次の正規分布の式で近似できることが示されている。

$$\frac{C_m}{(M/\pi R^2 L)} = \frac{1}{2\sqrt{\pi \alpha}} e^{-(1-t)^2/4\alpha} \quad (7)$$

そこで Eq.(7) により出口濃度分布が正確に表現できるならば非常に簡単な解析で D を求めることができる。

しかし Eq.(7) は Fig. 1 で示すように混合状態すなわち E が x の $-\infty$ から $+\infty$ まですべて等しく、しかも δ -応答が正確に再現されたときのみ成立するものである。このような仮定は実験的には test section の長さを十分長くすることなどで近似的には満足させるとみなされるが、 D を求める場合はその適用条件を正確に把握しておく必要がある。ところでガスクロ装置により D を測定する際に問題となる主な因子として次の点があげられる。すなわち 1) 試料ガスの容積、2) 試料注入箇所ならびに検知器内における乱れ、3) 管壁の粗さ、4) 管をコイル状にした場合などの影響である。したがってここでは主としてこれらの点に対して検討を加え、ガスクロ装置による D の測定条件を明確にしようとするものである。

1. 注入試料容積の影響

試料注入状態を δ -関数であらわすことができるならば、解析は非常に簡単であるが、このような注入条件を満足させることは困難である。一般に試料の注入時間または幅がそれぞれ平均滞在時間 $\bar{\theta}$ および管長 L に較べて十分短いときは一応 δ -関数とみなすことができるとされている。しかし精度よく D を求めるためにはそれを詳細に検討しておく必要がある。valve type の試料注入器³⁾を使用した場合の初期条件は厳密には δ -関数の条件でなく次の矩形波パルスの条件を使用する方がのぞましい。

$$\left. \begin{array}{ll} |x| < l_i/2 & C_m = C_0 \\ |x| \geq l_i/2 & C_m = 0 \end{array} \right\} \text{ at } \theta = 0 \quad (8)$$

Eq.(2) を Eq.(8) のもとに解くと $x=L$ における濃度

分布は周知のごとく次の Eq.(9) で与えられる。

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \left\{ \operatorname{erf} \left(\frac{\frac{1}{2}\beta - 1 + t}{2\sqrt{\alpha t}} \right) + \operatorname{erf} \left(\frac{\frac{1}{2}\beta + 1 - t}{2\sqrt{\alpha t}} \right) \right\} \quad (9)$$

ただし $\beta = l_i/L$

ところが Eq.(9) から α すなわち E を求める方法は Eq.(7) の正規分布の式と比較して非常に煩雑となるし、また一般に l_i を正確に決めることも困難である。したがって Sample 幅すなわち試料容積が無視できる範囲で実験を行なうことが望ましい。以上のことより Eq.(9) の代りに Eq.(7) が適用できる範囲を明確にしておく必要がある。

ところで濃度分布曲線が正規分布とみなせる場合は、ピーク幅 W (Fig. 2 参照) は α と次のような関係にある*。

$$\alpha = W^2/32 \quad (10)$$

そこでいま適当な α, β を定めて Eq.(9) のピーク幅 W を数値計算により求め、これを Eq.(10) に代入して α を求めると、これは実際の濃度分布を正規分布とみて求めた見掛けの α すなわち α' と考えることができる。それでこの α' より求めた分散係数 E' の真の分散係数 E に対する誤差は

$$\frac{E - E'}{E'} = \frac{\alpha - \alpha'}{\alpha'} \quad (11)$$

であらわすことができる。この計算結果を Fig. 3 に示す。破線は β を parameter としたときの α の影響を示し、細い実線は $\beta/\alpha (= l_i \bar{u}/E)$ を parameter としたときのそれを示す。 β を一定にして流速 $\bar{u}$ を大にすると、 α は小になり急激に誤差が大きくなるが、実際は α を大幅に小さくするには、 $\bar{u}$ の変化には制限があるので**、管長 L を変えなければならない。しかし試料注入器が与えられているような場合は l_i が決ってしまうので L を変えて β 一定の線をたどることはできない。かかる場合は β/α 一定の線に沿って誤差を考えるべきである。また太い実線は δ -応答の解 Eq.(5) を正規分布とみなした場合の誤差を示すものである。この図より

$$\beta/\alpha \leq 10 \quad \text{かつ} \quad \alpha \leq 10^{-3} \quad (12)$$

ならば E の誤差は約 0.2% 以下となり Eq.(5) および

* Fig. 2 の曲線の変曲点 $d^2C/dt^2=0$ より $t=1 \pm \sqrt{2\alpha}$ 、変曲点における接線が t 軸と交わる点は $t=1 \pm 2\sqrt{2\alpha}$ 、故にピーク幅 $W=4\sqrt{2\alpha}$

** α の値は R と L が定まると極小値 $\alpha_{\min}$ が $\alpha_{\min}=R/\sqrt{12}L$ at $\bar{u}=\sqrt{48}D/R$ で定まってしまう L と R を一定にしたまま流速 $\bar{u}$ のみで α を $\alpha_{\min}$ 以下にすることはできない。

Fig. 2 Residence time distribution curve

Fig. 3 Error in assuming a delta-function input

Eq.(9) を正規分布とみなしてさしつかえないことがわかる。

また Eq.(12) の条件は Syringe type の注入器³⁾ を使用した場合にも同様に適用されることが認められた²⁾。

2. 試料注入箇所および検知器内における乱れの影響

前節では試料注入状態が δ -関数とみなしえて、かつ滞在分布曲線も正規分布とみなしうる条件について検討した。ここでは一応 δ -応答は満足されるとして、試料注入箇所および検知器内に乱れがある場合について論ずる。すなわち Eq.(7) は分散過程に対して infinite tube model^{***} が仮定できる場合についてのものであるが、

*** infinite tube model とは α が $-\infty$ から $+\infty$ まで混合状態がすべて等しい場合で、finite tube model はいくつかの混合状態が異なる部分に分割して考えなければならない場合を称する。

Fig. 4 Experimental scheme of a finite tube model for determination of D

試料注入箇所および検知部分において、混合状態はそれぞれ異なるのが普通であり、finite tube model として取り扱う必要がある。

finite tube model に対する取り扱いには Van der Laan²¹⁾, Aris^{5,6)}, Levenspiel¹⁶⁾, Bischoff^{ら^{7,8)}}により種々の場合についてとりあげられているが、ここではこれらと同様の手法を使用した。ガスクロ装置により拡散係数を測定する場合は、Fig. 4 すなわち Eq. (13)~(22) に示すようなモデルで近似することができると考えられる。

$$\frac{\partial C_{mf}}{\partial t} + \frac{\partial C_{mf}}{\partial X} - \alpha \frac{\partial^2 C_{mf}}{\partial X^2} = 0 \quad (13)$$

$$\text{for } X \leq -\frac{1}{2}X_1$$

$$\frac{\partial C_{mi}}{\partial t} + \frac{\partial C_{mi}}{\partial X} - \alpha_i \frac{\partial^2 C_{mi}}{\partial X^2} = \delta(X)\delta(t) \quad (14)$$

$$\text{for } -\frac{1}{2}X_1 \leq X \leq \frac{1}{2}X_1$$

$$\frac{\partial C_m}{\partial t} + \frac{\partial C_m}{\partial X} - \alpha \frac{\partial^2 C_m}{\partial X^2} = 0 \quad (15)$$

$$\text{for } \frac{1}{2}X_1 \leq X \leq 1$$

$$\frac{\partial C_{md}}{\partial t} + \frac{\partial C_{md}}{\partial X} - \alpha_d \frac{\partial^2 C_{md}}{\partial X^2} = 0 \quad (16)$$

$$\text{for } 1 \leq X \leq 1+X_0$$

$$\frac{\partial C_{m0}}{\partial t} + \frac{\partial C_{m0}}{\partial X} - \alpha \frac{\partial^2 C_{m0}}{\partial X^2} = 0 \quad (17)$$

$$\text{for } 1+X_0 \leq X$$

ただし $X = x/L$, $\alpha_i = E_i/\bar{u}L$, $\alpha_d = E_d/\bar{u}L$

初期条件²²⁾

$$C_{mf}(X, 0) = C_{mi}(X, 0) = C_m(X, 0) = C_{md}(X, 0) = C_{m0}(X, 0) = 0 \quad (18)$$

境界条件²²⁾

$$C_{mf}(-\infty, t) = \text{finite} \quad (19)$$

$$C_{mf}\left(-\frac{1}{2}X_1^-, t\right) = C_{mi}\left(-\frac{1}{2}X_1^+, t\right) \quad (20)$$

$$C_{mf}\left(-\frac{1}{2}X_1^-, t\right) - \alpha \frac{\partial C_{mf}\left(-\frac{1}{2}X_1^-, t\right)}{\partial X} = C_{mi}\left(-\frac{1}{2}X_1^+, t\right) - \alpha_i \frac{\partial C_{mi}\left(-\frac{1}{2}X_1^+, t\right)}{\partial X} \quad (21)$$

$$C_{m0}(+\infty, t) = \text{finite} \quad (22)$$

$X = 1/2 X_1$, 1 , $1+X_0$ でも Eq. (20), Eq. (21) と同様の境界条件がそれぞれ 2 個ずつ合計 6 個与えられる。以上

初期条件と境界条件より Eq. (13)~Eq. (17) の連立微分方程式を解くことができるが、ここでは Van der Laan らに従い直接 C_m を求めず平均滞在時間 $\bar{t}$ および分散度 σ^2 を計算することにより、検出濃度の分布の様相を調べた。ところで $\bar{t}$ および σ^2 は次式で定義される。

$$\bar{t} = \int_0^\infty t C_{md}(X_d, t) dt \quad (23)$$

$$\sigma^2 = \int_0^\infty (t - \bar{t})^2 C_{md}(X_d, t) dt \quad (24)$$

ただし X_d は濃度測定点の位置を示す。

$$X_d = 1 + pX_0, \quad 0 \leq p \leq 1 \quad (25)$$

$\bar{t}$ および σ^2 は Eq. (13)~(17) に Laplace 変換をほどこせば、逆変換することなく求まり次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \bar{t} &= - \frac{d\bar{C}_{md}(X_d)}{ds} \Big|_{s \rightarrow 0} \\ &= 1 + pX_0 + \alpha(a+b) - \alpha(b-1)e^{-X_1/2\alpha_i} \\ &\quad - \alpha(a-1)e^{-(1-p)X_0/\alpha_d} \end{aligned} \quad (26)$$

$$\begin{aligned} \sigma^2 &= \frac{d^2\bar{C}_{md}(X_d)}{ds^2} \Big|_{s \rightarrow 0} - \left(\frac{d\bar{C}_{md}(X_d)}{ds} \Big|_{s \rightarrow 0} \right)^2 \\ &= 2\alpha + 2\alpha pX_0 + \alpha(b-1)X_1 + \alpha^2(3a^2 + 3b^2 + 2a + 2b - 2) \\ &\quad - 4 \left[\frac{1}{2}\alpha(b-1)X_1 + \alpha^2(b^2 - 1) \right] e^{-X_1/2\alpha_i} \\ &\quad - 4[a^2(a^2 - 1) + \alpha(a-1)(1-p)X_0] e^{-(1-p)X_0/\alpha_d} \\ &\quad + 2\alpha^2(a-1)^2 e^{-X_0/\alpha_d} \\ &\quad + 2\alpha^2(b-1)(a-1)(e^{-X_1/\alpha_i} - 1)(e^{-X_0/\alpha_d} - 1) e^{(X_1/2 - 1)/\alpha} + \alpha^2(b-1)^2 e^{-X_1/\alpha_i} \\ &\quad - \alpha^2(a-1)^2 e^{-2(1-p)X_0/\alpha_d} \end{aligned} \quad (27)$$

$$\text{ただし } \bar{C}_{md} = \int_0^\infty C_{md}(X_d, t) e^{-st} dt$$

$$a = \alpha_d/\alpha, \quad b = \alpha_i/\alpha$$

Eqs. (26), (27) で $a=b=1$ とすれば、 $\bar{t}$ および σ^2 はそれぞれ infinite tube とみた場合の平均滞在時間 $\bar{t}_\infty$ および分散度 σ_∞^2 に相当する。

$$\bar{t}_\infty = 1 + pX_0 + 2\alpha_\infty \quad (28)$$

$$\sigma_\infty^2 = 2\alpha_\infty(1 + pX_0) + 8\alpha_\infty^2 \quad (29)$$

ここで $p=0$ すなわち濃度測定点の位置を $X_d=1$ におくと、Eqs. (28), (29) は Levenspiel ら¹⁶⁾により与えられたものと一致する。

infinite tube 内の濃度分布を表わす Eq. (7) を finite tube に適用した場合に、分散係数 E に伴う誤差の近似的評価は次のように行なうことができる。すなわち Eq. (27) において $a, b, p, X_1, X_0, \alpha$ を定めて、そのときの σ^2 を計算し、この σ^2 を σ_∞^2 として Eq. (29) に代入して α_∞ を求める。これによって finite tube を infinite tube とみなした場合の誤差は

$$\frac{E - E_\infty}{E_\infty} = \frac{\alpha - \alpha_\infty}{\alpha_\infty} \quad (30)$$

であらわすことができる。この計算結果の一例を Fig. 5

に示す。

Fig. 5は濃度を測定する際の検知器内および試料注入部分の乱れが、それぞれ test section 内のその5倍、2倍すなわち $a=5$, $b=2$ とした場合の結果を示すもので、濃度測定点の位置は検知器内で、 $p=0.5$ の位置に置いた場合のものである。これらの曲線はそれぞれ X_i , X_0 を parameter として finite tube を infinite tube とみた場合の E に及ぼす誤差を α に対して plot したものである。ここで $X_i=0$ の場合は入口の乱れを考慮しなくてもよい場合を意

味している。また $X_i=10^{-4}$ 程度になると $X_i=0$ の場合に漸近してくることから入口の乱れはほとんど無視してよいことがわかる。ところで市販のガスクロマトグラフ装置に付随する通常の分析用の検知器は、その内容積も大きく、また通路に屈曲を有するものが多いため、乱れは比較的大きいと考えられるので、 L は十分長く取る必要がある。しかし L をあまり長くすると、出口濃度が希釈されすぎて検知器の感度の限界を越えることになりかねない。それゆえ、できれば検知器には micro cell を使用することがのぞましい。

3. その他の条件

1, 2節では濃度分布が δ -応答でかつ正規分布で近似できる操作条件の範囲を述べたが、その他の条件として管壁面の粗さの影響、曲管を使用した場合の影響などが考えられるが、前者に対しては Turner²⁰⁾, Aris⁵⁾ の理論式により、また後者に対しては Kramers¹⁵⁾ の実験結果から検討を加えたがいずれも通常の実験条件であればそれらの影響はほとんど考慮する必要のないことがみとめられた。最後に carrier gas の最適流速についてであるが、これは主として検知器の操作条件により支配されることは論ずるまでもないが、できれば Eq.(3) の第2項が無視できる範囲で実験を行なうことが望ましい。すなわち $\bar{u}$ が大きくなると管径の測定誤差や管断面の形状の影響が大きく D の測定値に影響をおよぼす恐れがあ

Fig. 5 Error in assuming an infinite tube for $a=5$, $b=2$ and $p=0.5$

るためである。このことから Eq.(3) の第2項が第1項の10%以下であるような流速を選ぶことが望ましい。その条件は次式で与えられる。

$$\bar{u} \leq 2D/R \quad (31)$$

これによれば、たとえば管径の測定値に1%の誤差があっても D におよぼす誤差は約0.2%以下におさえられる。

結 言

ガスクロマトグラフ装置を使用して分子拡散係数を測定する際問題となる試料容積、検知器内の乱れ、その他の影響について解析的検討を加え、分子拡散係数を精度よく求めるために必要な実験条件を明らかにした。

Appendix

test section 長さ L の算出例

40°Cにおける $\text{CH}_4\text{-N}_2$ 系の分子拡散係数を約0.2%の精度で求めるのに必要な test section の長さを求める。ただし test section の半径0.2cm, 試料注入量0.2cc, 注入器容積は0.25cc, 検知器内容積は0.2ccとする。また検知器および試料注入器内の分散係数と test section のそれとの比をそれぞれ $a=5$, $b=2$ であると仮定する。

算出法

この系の D を約0.3cm²/secと仮定すれば、最適流速範囲として Eq.(31) より、 $\bar{u} \leq 2D/R = 2 \times 0.3/0.2 = 3\text{cm/sec}$ と与えられる。これより $\bar{u}=1\text{cm/sec}$ とすれば test section 中の

Fig. 6 Relationship between the experimental error and pipe length for $D=0.3$, $a=5$, and $b=2$

分散係数は Eq.(3) より $E \approx 0.3 \text{ cm}^2/\text{sec}$ と決まる。始めに最も大きい誤差の原因と考えられる入口、出口の乱れの影響を調べる。parameter X_i , X_0 は定義により

$$X_i = 0.25/\pi R^2 L \approx 2/L, \quad X_0 = 0.2/\pi R^2 L \approx 1.7/L$$

ここで L を適当に仮定して、 X_i , X_0 を求め Fig. 5 により infinite tube とみなした場合の誤差が 0.2% 以下になる L を決めればよい。ここでは $L=40\text{m}$ と仮定すれば、 $\alpha = E/\bar{u}L \approx 7.5 \times 10^{-5}$, $X_i = 5 \times 10^{-4}$, $X_0 = 4.3 \times 10^{-4}$ となるので Fig. 5 より誤差は約 0.15% となり、この条件は満足されていることがわかる。

次に $L=40\text{m}$ として試料容積の影響をみてみる。即ち試料の幅 l_i は、 $l_i = 0.2/\pi R^2 \approx 1.7\text{cm}$ であるので $\beta/\alpha = 4.3 \times 10^{-4}/7.5 \times 10^{-5} = 5.7$ となり、従って Fig. 3 より正規分布とみなした場合の誤差はほとんど零となる。

以上のことから test section として必要な長さの目安として $L=40\text{m}$ と与えられる。

もし上と同じ条件のもとで、要求精度と管長との関係の概略を図示すると Fig. 6 のようになる。

Discussion

【質疑】

分子拡散係数が簡単にまた精度よく求められることが明らかにされ、またその精度についての検討が出来ることの明らかにされたことは意義あることと思われます。次のような点につきご意見をお聞かせ下さい。

a) Appendix 中の定数 a , b は普通の装置の値と考えてよいでしょうか。

b) この手法が高圧における拡散係数の測定にも利用出来ること、高圧における D についてはまだ不明の点も多いと思われるので、非常に有意義と思われますが、その可能性についてはどう考えられますか。

(編集委員会)

【回答】

a) 一般に a , b は流速、管径、とくに使用する検知器の形によって左右されます。検知器の形は各メーカーによっても異なるし、ここにあげたものは当研究室における試作品でありまして、この点はたして標準といえるかどうかわかりません。

b) 高圧における D の測定に対する適用性についてとのことですが、ここでは tube を使用していることから、その点では場合によってはかなりの高圧迄圧力をあげることは不可能ではありません。しかし D の測定となると次の点から問題が生じます。即ちここでは Eq.(3) における E を実測して、それより D を求めております。その場合本文 3 節にも述べた事柄から、Eq.(3) の左辺第 2 項が第 1 項の 10% 以内であるような流速がのぞましいのですが、例えば 100 atm における D を 5×10^{-3} としますと Eq.(31) から

$$\bar{u} \leq 5 \times 10^{-2} \text{ cm/sec} \quad (R=0.2\text{cm として})$$

となります。もしかかる流速を高い pressure drop のもとに長時間一定に保つとなると、その調節は容易なことではありません。また一般に検知器も流速が 0.5 cm/sec 以下になると原因不明の外乱が入り elution curve に再現性がみられなくなります(これは著者らの経験不足のためかもしれませんが)。

一方流速をそれほどとさずに D を決定しようとするれば、管径の決定が大きな問題となってまいります。長さが数メートルあるいは数十メートルとなりますと、均一な管径の tube をいかにして作るか、またその check をいかにするかの問題が生じます。

(著者ら)

Nomenclature

a : α_d/α	[—]
b : α_t/α	[—]
C : point concentration	[mole/cm ³]
C_m : average concentration	[mole/cm ³]
D : molecular diffusion coefficient	[cm ² /sec]
E : effective axial dispersion coefficient	[cm ² /sec]
l : mixing length	[cm]
l_i : width of injected sample gas	[cm]
L : length of the tube	[cm]
r : radial distance	[cm]
R : radius of the tube	[cm]
s : parameter of Laplace transformation	[—]
t : $\bar{u}\theta/L$	[—]
$\bar{t}$: mean residence time (Eq.(23))	[—]

u : point velocity	[cm/sec]
$\bar{u}$: average velocity	[cm/sec]
x : axial distance	[cm]
X : x/L	[—]
X_d : measurement point	[—]
α : $E/\bar{u}L$	[—]
β : l_i/L	[—]
θ : time	[sec]
$\bar{\theta}$: mean residence time	[sec]
σ^2 : variance of residence time	[—]

Subscripts

d : refers to detective point
f : refers to fore part of input section
i : refers to input section
0 : refers to after part of detective section

Literature cited

- 1) Ananthakrishnan, V., W.N. Gill and A. J. Barduhn: *A. I. Ch. E. Journal*, **11**, 1063 (1965)
- 2) Arai, K.: Master thesis of Tohoku Univ. (1967)
- 3) Arai, K., S. Saito and S. Maeda: *Kagaku Kōgaku*, **31**, 25 (1967)
- 4) Aris, R.: *Proc. Roy. Soc.*, **A235**, 67 (1956)
- 5) Aris, R.: *Chem. Eng. Sci.*, **11**, 194 (1959)
- 6) Aris, R.: *ibid.*, **2**, 266 (1959)
- 7) Bischoff, K. B.: *Chem. Eng. Sci.*, **12**, 69 (1960)
- 8) Bischoff, K. B. and O. Levenspiel: *Chem. Eng. Sci.*, **17**, 245 (1962)
- 9) Chang, G. T.: Doctor thesis of Rice Univ. (1966)
- 10) Evans, E. V. and C. N. Kenney: *Proc. Roy. Soc.*, **A284**, 540 (1965)
- 11) Giddings, J. C. and S. L. Seager: *J. Chem. Phys.*, **33**, 1579 (1960)
- 12) Giddings, J. C. and S. L. Seager: *ibid.*, **35**, 2242 (1961)
- 13) Giddings, J. C. and S. L. Seager: *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **1**, 277 (1962)
- 14) Giddings, J. C., S. L. Seager and L. R. Geertson: *J. Chem. Eng. Data*, **8**, 168 (1963)
- 15) Kramers, H.: *Chem. Eng. Sci.*, **19**, 77 (1964)
- 16) Levenspiel, O. and W. K. Smith: *Chem. Eng. Sci.*, **6**, 227 (1957)
- 17) Taylor, G. I.: *Proc. Roy. Soc. London*, **A219**, 186 (1953)
- 18) Taylor, G. I.: *ibid.*, **A223**, 446 (1954)
- 19) Taylor, G. I.: *ibid.*, **A225**, 473 (1954)
- 20) Turner, G. A.: *Chem. Eng. Sci.*, **7**, 156 (1958)
- 21) Van der Laan, E. Th.: *ibid.*, **7**, 187 (1957)
- 22) Wehner, J. F. and R. H. Wilhelm: *ibid.*, **6**, 89 (1956)

パイブトレイについて*

小原 幸雄**・徳田 雅寛**
割沢 健一郎**・若林 芳和**
三菱重工業株式会社 広島研究所

緒 言

近年棚板式気液接触装置としてバルブ型のトレイがよく用いられる。これはバルブ型のトレイが安定性や処理能力においてバブルキャップトレイやシーブトレイに比べて秀れているといわれているためであろう。本報では長いスリットの上にバルブとして小さなパイブを載せたトレイ（パイブトレイ）を用い水-空気による流動試験、ベンゼン-トルエン混合物による蒸留試験を行ない圧損失と効率について実験した。なお比較のためにバブルキャップトレイ、シーブトレイ、バルブトレイについても実験した。

1. 実験装置と操作

1.1 圧損失を測定した装置

実験装置を Fig. 1 に示す。塔はアクリル製で内径 500 mm である。段間隔が 400 mm のときは 2 段で、200 mm のときは 3 段で試験した。棚板はアルミ板で板厚は 2

mm である。トレイの配置図の一例を Fig. 2 に示す（パイブトレイ No. 1 の場合で、溢流部は他のトレイに共

① Plate column ② Blower ③ Pump ④ Reservoir
⑤ Head tank ⑥ Rotameter ⑦⑧⑨ Manometer

Fig. 1 Flow diagram of plate column for pressure drop measurement

* <Performance of Pipe Tray>

Received on August 8, 1967

** Sachio Kohara, Masahiro Tokuda, Ken-ichiro Warisawa, Yoshikazu Wakabayashi, (Mitsubishi Heavy Ind. Ltd., Hiroshima Technical Institute, Hiroshima)

2成分系凝縮曲線の簡易測定法（小島和夫・加藤昌弘・須永 晴・橋本征一，化学工学，32，337～342（1968））
2種類の純成分飽和蒸気を定圧下でまた近似的な断熱条件下で混合させ、蒸気混合物の温度測定より、2成分系凝縮曲線を実測する簡易法を提案した。最低および最高共沸系を含む6種の2成分系について凝縮曲線を実測し、文献値と比較したところ両者の一致は良好であり、本簡易測定法が使用に耐えうるものであることを確かめた。また凝縮曲線に基づき、無限希釈の活量係数および沸点曲線の計算式を求め、検討を行なった。

気流流動層における気泡対の相互作用（志知章・森滋勝・榎 巖，化学工学，32，343～348（1968））
二次元流動層で、2個の気泡（気泡対）の挙動および気泡周辺の粒子の運動について写真撮影と理論解析を行なった結果、気泡対の相互位置がガスおよび粒子の流動特性に大きな影響を与えることを定量的に明らかにした。気泡間の相互作用は相互の位置が垂直に近くなるほど強くなり、気泡の合体も起りやすくなること、また気泡対周辺のガスの流れは、循環流だけでなく、気泡対を流通する吹き抜け流れが生じることがわかった。

流動層による粒子のコーティング——最大処理流量および粒子コーティング量分布について——（原田和夫・藤田仁四郎，化学工学，32，349～353（1968））
流動層にコーティング液を供給して粒子をコーティングする方法について検討した。その結果（i）流動層の流動化が停止する点として定義される最大処理流量は層内での粒子・ガス間の熱収支のみで決定されるものと推論し、実験からこれを確認した。（ii）連続流動層での粒子コーティング量分布が、粉体攪拌槽での滞留時間分布などと同様な側混合モデルで表現できることを見出し、シード粒子の平均滞留時間とモデルパラメータ間の関係を明らかにした。

ガスクロマトグラフ装置による分子拡散係数測定に対する考察（新井邦夫・斉藤正三郎・前田四郎，化学工学，32，354～359（1968））
ガスクロマトグラフ装置によって分子拡散係数を求める際主問題となる点は、試料の注入容積あるいは注入時間、並びに試料注入箇所および検知器内における流れの乱れ等である。ここではこれらの因子が、Sample gas の滞在時間分布曲線より求める分子拡散係数の測定誤差に及ぼす影響について解析的検討を加え、test section として必要な最小長さを求める目安を与えた。

パイプトレイについて（小原幸雄・徳田雅寛・割田健一郎・若林芳和，化学工学，32，359～364（1968））
細長いスリットの上に小さなパイプを載せた新しいバブル型のトレイ（パイプトレイ）の圧損失と効率を他の型のトレイ（バブルキャップトレイ、シーブトレイ、バルブトレイ）と比較するための実験を行なった。圧損失は塔径 500mm の塔で水-空気により、効率は塔径 310mm の塔でベンゼン-トルエンの蒸留により測定し

た。実験の結果

- 1) パイプトレイの乾き圧損失は Eq. (2) で表わされる。
 - 2) パイプトレイの効率はシーブトレイやバルブトレイと同程度である。
- との結論を得た。

固定層および流動層におけるベンゼンの水素化反応について（越後谷悦郎・豊田研二・森川 清，化学工学，32，364～369（1968））
ニッケル・シリカ触媒によるベンゼンの水素化反応を固定層および流動層で行ないその結果を比較した。転化率の低い範囲では固定層と同一の値が得られ、転化率の高い範囲では流動層の方が小さい値として得られた。この原因を確めるためトレーサ法を適用し流動層内の接触時間分布を測定し、これにより固定層と流動層とのずれを説明した。

混合時間、動力消費およびフローパターンの三つの関連から見た乱流攪拌槽の構造（竹田邦彦・星野照彦・清水克夫・西畑達男，化学工学，32，363～375（1968））
1) タービン型インペラーを用いた乱流攪拌槽の、パッフルの形状・寸法、インペラーの取付高さなどを変えたときの、混合時間、攪拌トルクおよびフローパターンなどを同一の装置について測定して、種々の構造のもつ特性の相互関係をしらべた。
2) フローパターンの新しい分類を提案した。この新分類によって攪拌トルクの変化とフローパターンの種類とが関連づけられるようになった。

多段インペラーによる深い槽の乱流攪拌（竹田邦彦・星野照彦・田口英昭・藤井武，化学工学，32，376～381（1968））
液深が径の数倍ある深い攪拌槽を多段インペラーによって攪拌する場合の混合特性はいまだほとんど研究されていない。本研究は、これを補う最初の試みとして、インペラーの相対位置を変えて、混合時間、攪拌トルクおよびフローパターンを実験的に調べたものである。その結果、インペラーの相対位置はこれらの特性に対して著しい影響をもつことが判明した。そして、フローパターンと関連せしめることによって、攪拌トルクおよび混合時間の変化を定性的に説明つけた。

共沸蒸留における最少還流比と還流液組成の決定について（頼実正弘・吉村尚真，化学工学，32，382～383（1968））
イソプロピルエーテルを共沸剤とするイソプロピルアルコール-水-イソプロピルエーテル系の共沸蒸留において、最少還流比を決定した。他の系に対して先の文献でのべたと同様に、この系についても、塔底組成がほぼ純粋なイソプロピルアルコールの場合には、種々の塔底組成に対するピンチポイントの軌跡は、 $\alpha_{EW}=1.0$ の軌跡とみなすことができることを確かめた。最少還流比は $\alpha_{EW}=1.0$ の曲線と供給線の交点から決定され 6.68 であった。また還流液組成も、各種還流比に対して図式決定されることを示した。