- furt), 36, 137 (1963)
- 7) Katayama, T., et al.: The 1st Autumnal Meeting of Soc. Chem. Eng. (Japan) (1967)
 - 8) Kretschmer, C.B. and R. Wiebe: *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 1793 (1949)
 - 9) Kudryavtseva, L.S. and M.P. Susarev: *Zh. Prikl. Khim.*, 36, 1231 (1963)
 - 10) *Ibid.*, 1471 (1963)
 - 11) *Ibid.*, 2025 (1963)
 - 12) Malesiński, W.: "Azeotropy and Other Theoretical Problems of Vapor-Liquid Equilibrium", Interscience Publishers Inc., New York (1965)
 - 13) Marinichev, A.N. and M.P. Susarev: *Zh. Prikl. Khim.*, 38, 378 (1965)
 - 14) Morachevskii, A.G. and V.T. Zharov: *Zh. Prikl. Khim.*, 36, 2771 (1963)
 - 15) Nagata, I.: *J. Chem. Eng. Data*, 7, 367 (1962)
 - 16) *Ibid.*, 7, 461 (1962)
 - 17) *Ibid.*, 10, 106 (1965)
 - 18) Nagata, I.: *Can. J. Chem. Eng.*, 43, 82 (1964)
 - 19) Nagata, I.: Unpublished Data
 - 20) *Ibid.*
 - 21) Nielsen, R.L. and J.H. Weber: *J. Chem. Eng. Data*, 4, 145 (1959)
 - 22) Othmer, D.F. and R.F. Benenati: *Ind. Eng. Chem.*, 37, 299 (1945)
 - 23) Prausnitz, J.M. and R.V. Orye: *Ind. Eng. Chem.*, 57, 18 (1965)
 - 24) Prausnitz, J.M., C.A. Eckert, R.V. Orye and J.P. O'Connell: "Computer Calculations of Multicomponent Vapor-Liquid Equilibria", Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J. (1967)
 - 25) Scatchard, G., S.E. Wood and J.M. Mochel: *J. Phys. Chem.*, 43, 119 (1939)
 - 26) Scatchard, G., S.E. Wood and J.M. Mochel: *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 712 (1940)
 - 27) *Ibid.*, 68, 1957 (1946)
 - 28) Scatchard, G. and F.G. Satkiewicz: *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 130 (1964)
 - 29) Timmermans, J.: "Physico-Chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solutions" Vol. 2, 107, Interscience Publishers Inc., New York (1959)
 - 30) Udovenko, V.V. and T.B. Frid: *Zh. Fiz. Khim.*, 22, 1135 (1948)
 - 31) Weissman, S. and S.E. Wood: *J. Chem. Phys.*, 32, 1153 (1960)
 - 32) Wilson, G.M.: *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 127 (1964)
 - 33) Yang, C.P. and M. Van Winkle: *Ind. Eng. Chem.*, 47, 293 (1955)
 - 34) Zharov, V.T. and A.G. Morachevskii: *Zh. Prikl. Khim.*, 36, 2397 (1963)

平行平板間を層流状に流れる流体の反応特性*

—光化学反応による反応器の解析—

菅原 拓男**・只木 楨力**
前田 四郎**

東北大学工学部 化学工学科

緒 言

たとえば円管内を層流状に流れる流体は放物線状の速度分布をとるように、反応器内を流れる流体もそれぞれの流れの機構に応じた速度分布を形成している。しかしながら、このような速度分布が反応収率など反応器特性に及ぼす影響を調べた研究は比較的少なく、しかも近年になってからのものが多い。まず円管についての理論的研究としては、等温均相1次不可逆反応を扱ったClelandら¹⁾およびHsu²⁾、均相反応と同時に管壁でも接触反応が起こる場合を考えたSolomonら¹¹⁾、非等温均相1次不可逆反応および可逆反応を扱ったRothenbergら^{7,8)}

非ニュートン流体に関するNovoradら⁴⁾など、電子計算機を駆使した研究がいくつかみられる。また、ダクト内を流れる流体と壁面との接触反応を解析的に扱ったSolbrigら^{9,10)}の研究もある。しかしこれら理論的研究に比べて実験的な検討は少なく、わずかに上述のClelandら¹⁾が無水酢酸の加水分解の実験結果を理論値と比較しているのみである。

著者らは流速分布の反応器特性に及ぼす影響を明らかにする目的で光化学反応を利用した手法の開発を試みているが、今回流れの機構の明らかなものとして平行平板間を層流状に流れる流体を取上げ、その反応器特性に関する理論的考察をおこない光化学反応の実験結果と比較したので報告する。

1. 理論的考察

1.1 基礎式

いま、Fig. 1に示すように流れ方向を x 軸、厚さ方向

* <On the Reaction Characteristics in Laminar Flow between Parallel Plates —An Analysis by a Photochemical Reaction—>

Received on May 15, 1968

化学工学協会学生デントセッション (1966, 12, 於東京) にて一部発表

** Takuo Sugawara, Teiriki Tadaki and Siro Maeda (Dept. of Chemical Engineering, Tohoku Univ., Sendai, Japan)

Fig. 1 Parallel plates

を y 軸とし、平行平板間を流体が均相 1 次不可逆反応をしながら放物線状速度分布を形成して流れる場合、流れ方向の拡散を無視し得るとすると*、定常下の物質収支より基礎式 Eq. (1) が得られる。

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} - u_0 \left\{ 1 - \left(\frac{y}{h} \right)^2 \right\} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} - k_1 c = 0 \quad (1)$$

また流入流体中の原料濃度を c_0 とし、器壁より拡散によって逸出しないとすると境界条件としてそれぞれ Eq. (2) および Eq. (3) を得る。

$$x=0 \text{ で } c=c_0 \quad (2)$$

$$y=0 \text{ および } y=h \text{ で } \frac{\partial c}{\partial y} = 0 \quad (3)$$

いま、 $Z=c/c_0$, $Y=y/h$, $X=Dx/u_0 h^2$ とおいて Eq. (1), Eq. (2), および Eq. (3) を無次元化するとそれぞれ Eq. (4), Eq. (5) および Eq. (6) となる。

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial Y^2} - (1-Y^2) \frac{\partial Z}{\partial X} - \kappa \cdot Z = 0 \quad (4)$$

$$X=0 \text{ で } Z=1 \quad (5)$$

$$Y=0 \text{ および } Y=1 \text{ で } \frac{\partial Z}{\partial Y} = 0 \quad (6)$$

ここに $\kappa = k_1 h^2 / D$ である。

しかるとき流量平均濃度 c_{av} および断面平均濃度 c_m はそれぞれ Eq. (7) および Eq. (8) で与えられる。

$$Z_{av}(X) = \frac{c_{av}}{c_0} = \frac{3}{2} \int_0^1 (1-Y^2) Z(X, Y) dY \quad (7)$$

$$Z_m(X) = \frac{c_m}{c_0} = \int_0^1 Z(X, Y) dY \quad (8)$$

1.2 理論解

Eq. (5), および Eq. (6) の境界条件のもとに Eq. (3) を解くと、任意の位置における濃度 $Z(X, Y)$ は Eq. (9) で示され、また流量平均濃度 $Z_{av}(X)$ および断面平均濃度 $Z_m(X)$ はそれぞれ Eq. (10) および Eq. (11) で与えられる。(解法の詳細は Appendix 1 および 2 参照)

$$Z(X, Y) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n(Y) e^{q_n X} \quad (9)$$

* 本実験条件下では $D \geq 10^{-5} [\text{cm}^2/\text{sec}]$ であるから、壁のごく近傍を除いて $D(\partial^2 c / \partial x^2) \ll u(\partial c / \partial x)$

Fig. 2 Theoretical concentration profiles at $\kappa=4.0$

$$Z_{av}(X) = \sum_{n=1}^{\infty} B_n \cdot e^{q_n X} \quad (10)$$

$$Z_m(X) = \sum_{n=1}^{\infty} C_n \cdot e^{q_n X} \quad (11)$$

ここに

$$A_n(Y) = \left[\sum_{i=0}^{\infty} \{ S_1(q_n) \cdot E_i(q_n) - S_2(q_n) \cdot D_i(q_n) \} Y^{2i} \right] / S_7(q_n)$$

$$B_n = \{ S_1(q_n) \cdot S_4(q_n) - S_2(q_n) \cdot S_3(q_n) \} / S_7(q_n)$$

$$C_n = \{ S_1(q_n) \cdot S_6(q_n) - S_2(q_n) \cdot S_5(q_n) \} / S_7(q_n)$$

$$S_1(q) = \sum_{m=1}^{\infty} 2m \cdot D_m, \quad S_2(q) = \sum_{m=1}^{\infty} 2m \cdot E_m,$$

$$S_3(q) = \sum_{m=0}^{\infty} 3 \cdot D_m / (2m+1)(2m+3)$$

$$S_4(q) = \sum_{m=0}^{\infty} 3 \cdot E_m / (2m+1)(2m+3)$$

$$S_5(q) = \sum_{m=0}^{\infty} D_m / (2m+1), \quad S_6(q) = \sum_{m=0}^{\infty} E_m / (2m+1)$$

$$S_7(q) = dS_1(q)/dq$$

$$D_0=1, \quad D_1=\kappa/2+q/2,$$

$$D_2=\kappa^2/24+(\kappa-1)q/12+q^2/24,$$

$$D_m=\kappa D_{m-1}/2m(2m-1)+q(D_{m-1}$$

$$-D_{m-2})/2m \cdot (2m-1) \quad (m \geq 3)$$

$$E_0=0, \quad E_1=-1/2, \quad E_2=-(\kappa-2)/24-q/24,$$

$$E_m=\kappa E_{m-1}/2m \cdot (2m-1)+q \cdot (E_{m-1}$$

$$-E_{m-2})/2m \cdot (2m-1) \quad (m \geq 3)$$

で、また q_n は方程式 $S_1(q)=0$ の第 n 番目の根 (負根) である。いま、HITAC-5020 を用いて倍長計算法により

Fig. 3-a Theoretical concentration profiles at $\bar{L}=1.2$

Fig. 4 Theoretical curves of Z_m vs. $\bar{L}$

Fig. 3-b Theoretical concentration profiles at $\bar{L}=3.6$

Fig. 5 Theoretical curves of Z_{av} vs. $\bar{L}$

求めた q_n , $A_n(Y)$, B_n , C_n に関する計算結果の 1 例を Table 1 に示した。また、Fig. 2 および Fig. 3-a, Fig. 3-b に濃度分布の 1 例を、そして Fig. 4 および Fig. 5

にそれぞれ断面平均濃度および流量平均濃度を示した。Fig. 2 において、1 つの $\bar{L}$ についてみると、中心より壁側の濃度が低いことがわかる。これは速度分布の結果

Table 1 Eigenvalues and eigenfunctions

n	$\kappa=1.0$		$\kappa=4.0$		$\kappa=10.0$		$\kappa=40.0$	
	$-q_n$	B_n	$-q_n$	B_n	$-q_n$	B_n	$-q_n$	B_n
1	0.147282×10	0.9988	0.562366×10	0.9853	0.131788×10^2	0.9444	0.467930×10^2	0.8110
2	0.203804×10^2	0.1141×10^{-2}	0.263378×10^2	0.1373×10^{-1}	0.377764×10^2	0.5004×10^{-1}	0.853806×10^2	0.1383
3	0.709553×10^2	0.4841×10^{-4}	0.769973×10^2	0.7683×10^{-3}	0.891178×10^2	0.4510×10^{-2}	0.145584×10^3	0.3529×10^{-1}
4	0.153554×10^3	0.6919×10^{-5}	0.159591×10^3	0.1141×10^{-3}	0.171763×10^3	0.7404×10^{-3}	0.231855×10^3	0.1005×10^{-1}
5	0.268166×10^3	0.1777×10^{-5}	0.274195×10^3	0.2828×10^{-4}	0.286345×10^3	0.1871×10^{-3}	0.347572×10^3	0.3212×10^{-2}

κ	n	$A_n(Y)$						C_n
		$Y=0.0$	$Y=0.2$	$Y=0.4$	$Y=0.6$	$Y=0.8$	$Y=1.0$	
1.0	1	0.1037×10	0.1027×10	0.1001×10	0.9656	0.9328	0.9178	0.9807
	2	-0.4334×10^{-1}	-0.2770×10^{-1}	0.7440×10^{-2}	0.3882×10^{-1}	0.5317×10^{-1}	0.5440×10^{-1}	0.1551×10^{-1}
	3	0.9021×10^{-2}	-0.8805×10^{-3}	-0.9339×10^{-2}	0.1131×10^{-3}	0.1069×10^{-1}	0.1264×10^{-1}	0.2287×10^{-3}
	4	-0.3422×10^{-2}	0.2679×10^{-2}	-0.3643×10^{-3}	-0.2984×10^{-2}	0.3354×10^{-2}	0.5103×10^{-2}	0.7086×10^{-3}
	5	0.1701×10^{-2}	-0.1708×10^{-2}	0.1770×10^{-2}	-0.1849×10^{-2}	0.1121×10^{-2}	0.2653×10^{-2}	0.3053×10^{-3}
10.0	1	0.1209×10	0.1135×10	0.9444	0.7139	0.5265	0.4496	0.8297
	2	-0.2697	-0.1343	0.1337	0.3039	0.3177	0.2874	0.1260
	3	0.8461×10^{-1}	-0.1710×10^{-1}	-0.8419×10^{-1}	0.2565×10^{-1}	0.1104	0.1134	0.2679×10^{-1}
	4	-0.3487×10^{-1}	0.2886×10^{-1}	-0.8588×10^{-2}	-0.2581×10^{-1}	0.3961×10^{-1}	0.5114×10^{-1}	0.8480×10^{-2}
	5	0.1765×10^{-1}	-0.1760×10^{-1}	0.1814×10^{-1}	-0.1971×10^{-1}	0.1437×10^{-1}	0.2732×10^{-1}	0.3571×10^{-2}

器壁に近い流体ほど滞在時間が長く反応によって消失するためであるが、拡散のため器壁でも濃度は0にならない。また $\bar{L}$ が大きくなるにつれ濃度は全体として低くなりかつ濃度分布は段々様になる傾向がみられる。ところで Fig. 3-a あるいは Fig. 3-b から κ が大きくなる程反応によって消失する量に比し拡散量が小さくなるので、その結果中心と器壁との濃度差が大きくなることわかる。

また Fig. 4 および Fig. 5 から平均濃度は κ が大きい程 $\kappa=0$ の場合（すなわちピストンフローの場合）より大きく偏倚していくことがわかる。たとえば $\kappa=\infty$ の場合、流量平均で90%の収率を得たい場合、ピストンフローと仮定して反応器を設計すれば85%程度の収率しか得られないことも起こり得、ピストンフローとした場合の約1.23倍の長さの反応器が必要となる。

2. トリオギザレート鉄カリウム溶液の諸物性値

反応器の入口部分には流れの助走区間が存在すると考えられる。放物線状の層流速度分布が充分形成された後の区間のみで反応を起こさせるために著者らは次に示すトリオギザレート鉄カリウムの光還元反応*を利用した。

* 本実験では酢酸ソーダ 40 [g] と硫酸 7 [cc]、蒸留水 1 [l] より成る緩衝液 (pH≒4) 中にトリオギザレート鉄カリウムを溶かしたものを使用した。

** 本来 Eq.(12) は反応器内が均一濃度のときにのみ成立する。混合が不充分で濃度分布が存在すると考えられる場合でも、初濃度が極めて低いときは入射光がほとんど吸収されないで液全体で同じ程度反応し、そのため反応液全体がほとんど同じ濃度とみられる。一方初濃度の極めて高いときは光はかなり吸収され、部分的な反応量も異なるが、反応率が低い条件下では反応の進行によって生ずる部分的な濃度差は極めて小さく、反応液全部がほとんど同じ濃度でかつ時間的にも変化しないとみられる。

したがって平均濃度の反応速度式として Eq.(12) が近似的に使用できる。

この反応は 4000 Å 内外の光に対しては光量子収率がほぼ1.0で反応速度は吸光量に比例し、また暗反応は無視し得る⁵⁾。そこで、予備実験によりみかけの1次反応速度定数およびトリオギザレート鉄カリウムの拡散係数を求めた。

2・1 みかけの0次反応速度定数 k_0 および1次反応速度定数 k_1 の測定

光量子収率を k 、入射光量を I_0 、波長平均の分子吸収係数を $\bar{\alpha}$ とするとこの反応の反応速度は Eq.(12) で表わされる**。

$$-\frac{dc}{d\theta} = \frac{k}{d} I_0 (1 - e^{-\bar{\alpha}cd}) \doteq \begin{cases} kI_0/d \equiv k_0 (\bar{\alpha}cd \gg 1) \\ kI_0\bar{\alpha}c \equiv k_1 \cdot c (\bar{\alpha}cd \ll 1) \end{cases} \quad (12)$$

いま、ガラス製のセル（内矩 $3.4 \times 170 \times 200$ ）を用い、蛍光灯を照射して得た回分反応実験結果を Fig. 6 および Fig. 7 に示す。Fig. 6 の結果は液の濃度が約 0.2×10^{-3} [mol/cm³] の場合でほぼ0次反応 ($k_0 = 1.45 \times 10^{-7}$ [mol/cm³·sec]) を示し、一方 Fig. 7 は液の初濃度が 0.7×10^{-7} [mol/cm³] で、ほぼ1次反応 ($k_1 = 2.15 \times 10^{-3}$ [1/sec]) であることを示している。得られた k_0 および k_1 より $\bar{\alpha} (= k_1/k_0 \cdot d)$ を求めると 0.424 [cm²/mol] となり、液の厚さ d が 3~6 [mm] 程度のときは液の初濃度が 0.7×10^{-7} [mol/cm³] 以下ならば $\bar{\alpha}cd \approx 10^{-2}$ となりほぼ1次反応と見なすことができる。照射蛍光灯数を変えて入射光量を変えた場合の1次反応速度定数を Table 2 に示した。

2・2 拡散係数の推算

トリオギザレート鉄カリウムの希薄水溶液中での拡散係数は Nernst の式 Eq.(13) より推算できる⁶⁾。

$$D_{\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3} = \frac{(1/n_{\text{K}^+} + 1/n_{\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}}) \cdot RT}{(1/\lambda_{\text{K}^+}^0 + 1/\lambda_{\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}}^0) \cdot F_a^2} \quad (13)$$

$\lambda_{\text{K}^+}^0$ は文献値 73.5 (25°C)³⁾ を使用し、また Fig. 8 に

Table 2 First order rate constant k_1 with various light intensities

	k_1 [1/sec]	Number of fluorescent lamps and method to light
I	3.22×10^{-3}	3 (each side) from both sides
II	2.47×10^{-3}	6 from one side
III	2.67×10^{-3}	8 from one side

Table 3 Duct dimensions

	Distance between parallel plates	Width	Length
I	3.37 mm	135.4 mm	2300 mm
II	1.15	111.3	2300
III	6.23	153.3	2300

示すようにトリオギザレート鉄カリウム水溶液の無限希釈下での当量電導度 $\Lambda^0_{K_3Fe(C_2O_4)_3}$ を実測したところ 156.25 (25°C) であり、これから

$$\Lambda^0_{Fe(C_2O_4)_3} = 82.75 (= 156.25 - 73.5)$$

を得た。これらの数値を Eq. (13) に代入し、25°C でのトリオギザレート鉄カリウムの拡散係数を

$$D_{K_3Fe(C_2O_4)_3, 25^\circ C} = 1.38 \times 10^{-5} \text{ [cm}^2/\text{sec]}$$

と推算した。また実験温度が 25°C 以外の場合は $D \propto T/\mu^{6/5}$ により温度補正した。

3. 実験装置および実験方法

フローシートを Fig. 9 に示す。装置本体は 6×200×2,300 の磨き板 ガラス 2 枚を真鍮板をスペーサとしてアラルダイトで接着したもので、Table 3 に流路寸法を示す。

反応液 ($0.6 \sim 0.7 \times 10^{-7} \text{ [mol/cm}^3]$) は流量調節後ガラス粒子充填の整流層 (0.2~0.3 [mmφ] のガラス粒子を長さ 50 [mm] 充填) を通ったのちこのガラス板の間に入り、6~8 本の蛍光灯によって光照射*を受けたのち入口と同様の後部整流層を通して系外に出る。

濃度分析は排出液をサンプリングし、液中の 2 価の鉄イオンをオルソフェナンスロリンで赤色に発色させ、(pH 3.2~4.0) 分光光度計で比色定量した**。なお、テストセクション以外の部分は黒厚紙で被覆し、また実験温度はすべて常温である。

4. 実験結果および考察

実験結果の 1 例を Table 4 および Fig. 10 に示す。

* テストセクションは入口整流層から 50~60 [cm] 下流に長さ 20~110 [cm] のものを設けた。Y. L. Wang and P. A. Longwell¹²⁾ の数値計算結果によれば、最終的な層流速度分布を形成するに要する長さ L_d は

$$L_d/h \cong 0.034(4h\mu/\rho)$$

で示されるが、本実験条件下では L_d は高々 2 [cm] 程度である。

また、蛍光灯と反応器との相対的な位置関係は 2・1 で述べた回分反応実験と同じである。

** 測定波長は 510 [mμ] で、これは反応には関与しない。

Fig. 6 Experimental results in batch reactor (glass cell) to obtain zeroth order rate constant k_0

Fig. 7 Experimental results in batch reactor (glass cell) to obtain first order rate constant k_1

Fig. 8 Measurement of conductance Λ of $K_3Fe(C_2O_4)_3$ at 25 [°C] to obtain limiting conductance Λ^0

Run. No. 1~15 は光照射法が回分反応の I に相当し、Run. No. 32~38 および Run. No. 114~141 はそれぞれ

Table 4 Experimental results

Run No.	h	k_1	$\bar{u}$	l	Temp.	$D_{\text{est.}}$	$\kappa_{\text{est.}}$	$\bar{L}$	Z_{av}
1	0.168	3.22×10^{-3}	0.227	110.5	26.5	1.43×10^{-5}	6.38	1.57	0.233
2			0.226	90.1	26.2	1.42	6.42	1.28	0.294
9			0.297	70.0	20.3	1.21	7.52	0.758	0.472
10			0.298	90.0	20.3	1.21	7.52	0.971	0.395
11			0.299	110.0	20.3	1.21	7.52	1.18	0.331
12			0.153	84.0	26.6	1.43	6.37	1.76	0.195
13			0.155	110.1	27.6	1.47	6.20	2.29	0.130
14			0.174	110.1	28.0	1.49	6.14	2.03	0.158
15			0.149	84.0	26.6	1.43	6.37	1.81	0.188
32	0.0575	2.47×10^{-3}	0.265	100.3	19.9	1.19×10^{-5}	0.684	0.943	0.397
33			0.264	79.5	19.8	1.19	0.686	0.743	0.471
34			0.268	59.9	20.2	1.20	0.680	0.552	0.578
35			0.268	39.8	20.2	1.20	0.680	0.367	0.668
38			0.187	79.5	20.1	1.20	0.680	1.04	0.361
114	0.312	2.67×10^{-3}	0.148	50.7	26.6	1.43×10^{-5}	18.1	0.914	0.413
117			0.147	50.8	26.1	1.42	18.3	0.919	0.428
118			0.147	74.3	27.3	1.46	17.7	1.34	0.303
119			0.145	99.0	27.2	1.46	17.8	1.81	0.218
139			0.113	51.7	26.2	1.42	18.3	1.21	0.331
140			0.114	81.1	25.3	1.39	18.7	1.89	0.188
141			0.114	99.7	25.3	1.39	18.7	2.33	0.136

(1) Reservoir (2) Head tank (3) Needle valve (4) Orifice and manometer (5) Thermometer (6) Calming section (7) Parallel plates (8) Fluorescent lamps

Fig. 9 Schematic diagram of experimental apparatus

II および III に相当する。Table 4 中 $\kappa_{\text{est.}}$ ($=k_1 h^2 / D_{\text{est.}}$) は 2. で述べた拡散係数 $D_{\text{est.}}$ および k_1 を用いて計算した値である。Run No. 1~15 では、 $\kappa_{\text{est.}}=6.37 \sim 7.52$ 、また Run. No. 32~38 および Run. No. 114~141 ではそれぞれ $\kappa_{\text{est.}}=0.680 \sim 0.686$ および $17.7 \sim 18.7$ となるが、いま、 $\kappa=7.0$, 0.68 および 18.5 の場合の流量平均濃度 Z_{av} に関する理論曲線を Fig. 10 中に実線で示した。

この図から本実験条件下では基礎式 Eq.(1) ならびに境界条件 Eq.(2) および Eq.(3) から得られた理論値が実測値とよく一致しているのがみられる。

結 言

平行平板間を放物線状の速度分布をなして流れる流体中で等温均相 1 次不可逆反応が起こる場合の理論解を求め、光化学反応を利用した実験結果と比較したところ、実測値とよい一致を見た。一般に反応速度に比して拡散速度の遅い程ピストンフローと見なした場合より大きく偏倚する。また光化学反応を利用すればテストセクションを任意の場所に設定し得るので、今後各種の反応器の解析をおこなう際その有力な手段となり得ると思われる。

Appendix 1

Eqs.(4)~(6) を X についてラプラス変換すると Eq.(A-1) および Eq.(A-2) が得られる。

$$\frac{d^2 \bar{Z}}{dY^2} - (q + \kappa) \bar{Z} + qY^2 \cdot \bar{Z} + (1 - Y^2) = 0 \quad (\text{A-1})$$

$$Y=0 \text{ および } Y=1 \text{ で } \frac{d\bar{Z}}{dY} = 0 \quad (\text{A-2})$$

ここに $\bar{Z} = \int_0^\infty Z e^{-qY} dY$ である。いま $\bar{Z} = \sum_{m=0}^\infty a_m Y^{2m}$ なる級数解を予想してこれを Eq.(A-1) に代入すると $a_1 = (\kappa + q)a_0/2 - 1/2$, $a_2 = (\kappa + q)a_1/12 - q \cdot a_0/12 + 1/12$, $a_m = [(\kappa + q)a_{m-1} - q \cdot a_{m-2}]/2m(2m-1) (m \geq 3)$ となり一般に $a_m = a_0 \cdot D_m + E_m$ (A-3) と表わすことができる。ところで Eq.(A-2) より、 $\sum_{m=1}^\infty 2m \cdot a_m = a_0 \sum_{m=1}^\infty 2m \cdot D_m + \sum_{m=1}^\infty 2m \cdot E_m = 0$ となりこれから $a_0 = -\sum_{m=1}^\infty 2m E_m / \sum_{m=1}^\infty 2m D_m$ (A-4) が得られ、Eq.(A-4) を Eq.(A-3) に代入して、結局 $\bar{Z}$ として Eq.(A-5) を得る。

$$\bar{Z} = \frac{\sum_{i=0}^\infty \{S_i(q) \cdot E_i(q) - S_i(q) \cdot D_i(q)\} Y^{2i}}{S_1(q)} \quad (\text{A-5})$$

Fig. 10 Comparison of experimental results with theoretical curves

一方 Eq.(7) および Eq.(8) より Z_{av} および Z_m はそれぞれ Eq.(A-6) および Eq.(A-7) となる。

$$Z_{av} = \frac{3}{2} \int_0^1 (1-Y^2) \bar{Z} dY = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{3}{(2m+1)(2m+3)} a_m$$

$$= \{S_1(q) \cdot S_4(q) - S_2(q) \cdot S_3(q)\} / S_1(q) \quad (A-6)$$

$$\bar{Z}_m = \int_0^1 \bar{Z} dY = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{2m+1} a_m$$

$$= \{S_1(q) \cdot S_6(q) - S_2(q) \cdot S_5(q)\} / S_1(q) \quad (A-7)$$

いま $S_1(q)=0$ の第 n 番目の負根を q_n とすると, Eqs.(A-5)~(A-7) から留数定理により Eqs.(9)~(11) が得られる。

具体的な計算法としては, まず設定した κ について D_m および E_m を計算し, ついで $S_1(q) = \sum_{m=1}^{\infty} 2m \cdot D_m = 0$ から q_n を求め (はさみうち法および Newton 法併用) これから $A_n(Y)$, B_n , C_n を求めた。

れ, 境界条件 Eq.(A-9) のもとにこれを解いて, Eq.(A-10) が得られる。

$$-\bar{u} \cdot dc/dx - k_1 c = 0 \quad (A-8) \quad x=0 \text{ で } c=c_0 \quad (A-9)$$

$$Z(\bar{X}) = Z_{av}(\bar{X}) = Z_m(\bar{X}) = e^{-X} \quad (A-10)$$

また, $\kappa=\infty$ の場合, 即ち反応速度に比して拡散速度が極めて遅い場合の基礎式は Eq.(A-11) となり, 境界条件 Eq.(A-12) のもとでこれを解くと $Z(\bar{X}, Y)$, $Z_{av}(\bar{X})$, $Z_m(\bar{X})$ としてそれぞれ Eq.(A-13), Eq.(A-14), Eq.(A-15) が得られる。

$$-u_0 \{1 - (y/h)^2\} \partial c / \partial x - k_1 c = 0 \quad (A-11)$$

$$x=0 \text{ で } c=c_0 \quad (A-12)$$

$$Z(\bar{X}, Y) = e^{-2\bar{X}/3(1-Y^2)} \quad (A-13)$$

$$Z_{av}(\bar{X}) = \frac{3}{2} \int_0^1 (1-Y^2) e^{-2\bar{X}/3(1-Y^2)} dY \quad (A-14)$$

$$Z_m(\bar{X}) = \int_0^1 e^{-2\bar{X}/3(1-Y^2)} dY \quad (A-15)$$

これらをシンプソン法で数値積分した。

Appendix 2

つぎに $\kappa=0$ および ∞ なる場合の計算法は, まず $\kappa=0$ の場合は液の厚さ方向 (流れに直角な方向) に濃度勾配がないと考えることができるから, 定常下の物質収支より Eq.(A-8) が得ら

【付 記】 本研究には旭硝子工業技術奨励会の御援助を戴いた。また光化学反応に関して東北大学理学部臼井義春氏の有益な御助言を戴き, 実験には鈴木甲三氏 (現千代田化工 K.K.) の助力を得た。付記して感謝の意を表するしだいです。

Nomenclature

c = concentration of reactant [mole/cm³]
 c_{av}, c_m = mean concentrations of reactant defined by Eq.(7) and Eq.(8), respectively [mole/cm³]

c_0 = concentration of reactant at inlet [mole/cm³]
 D = molecular diffusion coefficient [cm²/sec]
 d = length of light path [cm]

F_a = Faraday constant [coulomb/g-equivalent]	$\bar{u}$ = $(=2u_0/3)$, mean velocity [cm/sec]
h = half distance between parallel plates [cm]	x = coordinate parallel to the flow direction [cm]
I_0 = incident intensity of light [Einstein/cm ² ·sec]	X $(=Dx/u_0h^2)$ [—]
k = quantum yield [mole/Einstein]	y = coordinate perpendicular to the flow direction [cm]
k_0 = apparent zeroth order reaction rate constant [mole/cm ³ ·sec]	Z $(=c/c_0)$ [—]
k_1 = apparent first order reaction rate constant [1/sec]	$\bar{\alpha}$ = wave length average molal absorption coefficient [cm ² /mole]
l = test section length [cm]	θ = time [sec]
L $(=k_1l/\bar{u})$ [—]	κ $(=k_1h^2/D)$ [—]
n_+, n_- = valences of cation and anion, respectively [g-equivalent/mole]	λ^+, λ^- = limiting cationic and anionic conductances, respectively [cm ² /ohm·g-equivalent]
R = gas constant [joule/mole·°K]	μ = viscosity [g/cm·sec]
T = absolute temperature [°K]	
u_0 = maximum velocity [cm/sec]	

Literature cited

- 1) Cleland, F. A. and R. H. Wilhelm: *A. I. Ch. E. Journal*, **2**, 489 (1956)
- 2) Hsu, Chia-Jung: *ibid.*, **11**, 938 (1965)
- 3) "Kagaku Benran (Kiso-Hen II)" p. 1042, Maruzen (1966)
- 4) Novorad, Z. and J. Ulbrecht: *Chem. Eng. Sci.*, **21**, 405 (1966)
- 5) Parker, C. A.: *Proc. Roy. Soc.*, **220A**, 104 (1953)
- 6) Reid, R. C. and T. K. Sherwood: "The Properties of Gases and Liquids", p. 293 McGraw-Hill (1958)
- 7) Rothenberg, R. I. and J. M. Smith: *Can. J. of Chem. Eng.*, **44**, 67 (1966)
- 8) Rothenberg, R. I. and J. M. Smith: *A. I. Ch. E. Journal*, **12**, 213 (1966)
- 9) Solbrig, C. W. and D. Gidaspow: *Can. J. of Chem. Eng.*, **45**, 35 (1967)
- 10) Solbrig, C. W. and D. Gidaspow: *A. I. Ch. E. Journal*, **13**, 346 (1967)
- 11) Solomon, R. L. and J. L. Hudson: *ibid.*, **13**, 545 (1967)
- 12) Wang, Y. L. and P. A. Longwell: *ibid.*, **10**, 323 (1964)

気固系流動層接触反応装置における塔径の効果と二相モデルの検討*

小林 晴 夫**・荒井 深**
千葉 忠 俊**・田中 嘉 治***

北海道大学工学部 合成化学工学科**

緒 言

気固系流動層の挙動は操作条件あるいは装置規模などによって異なるが、特に後者の影響については未だ経験的に定性的な知見しか得られていない。

著者らは気固系流動層接触反応装置の設計のための一般化二相モデルを提出して理論的な考察を行なう³⁾とともに、既に塔内径が8.4cmあるいは10cmの小型流動層によってオゾン接触分解反応実験⁴⁾、ガス混合実験⁶⁾お

よび気泡の挙動の実測²⁾などの研究を行ない、モデルに含まれている各因子、特に二相間ガス交換係数と気泡相内触媒分布割合が化学反応の成績に及ぼす影響を明らかにした。本報では塔径が20cmの中型流動層で前報と同一の化学反応実験および気泡の挙動の実測を行なって先の結果および他の研究者の結果と対比して主に塔径の効果と先に提出したモデルの適用性について検討する。

1. 実験装置および方法

1.1 化学反応実験

化学反応としては前報と同じく、常温常圧で操作可能かつ一次不可逆反応であるオゾン接触分解反応を採用した。Fig. 1 に実験装置の配置の概略を示す。また反応装置の規模、ガス分散板、触媒粒子および実験条件などは

* <Estimation of Catalytic Conversion in Gas-fluidized Beds by means of Two-Phase Model —Effect of Bed Diameter—> Received on August 29, 1968

1966年第6回反応工学シンポジウム(於名古屋)にて講演発表

** Haruo Kobayashi, Fukashi Arai and Tadatoshichi Chiba (Dept. of Chem. Eng., Hokkaido Univ., Sapporo, Japan)

*** Yoshiharu Tanaka (千代田化工建設(株)) Chiyoda Chemical Engineering and Construction Co., Ltd.)

本 号 の 研 究 論 文 要 旨

Wilson の式による二および三成分系気液平衡関係の推算（長田勇・太田建彦，化学工学，33，263～267（1969））
二成分系気液平衡データを基礎にして，二および三成分系気液平衡関係を推算する方法について述べる。

Wilson の式におけるパラメーターは，実測値の蒸気組成に合うようにして決めた。二成分系では基礎データから得られたパラメーターより，他の条件下の気液平衡関係を推算し，その適用可能範囲を明らかにした。パラメーターの温度依存性も検討した。さらに三成分系およびその共沸点の推算を行なったが，いずれも実測値と良い一致を示した。

平行平板間を層流状に流れる流体の反応特性——光化学反応による反応器の解析——（菅原拓男・只木慎力・前田四郎，化学工学，33，267～274（1969））
等温均相 1 次不可逆反応をしながら反応流体が平行平板間を層流状に流れる場合の濃度分布，平均濃度に関する理論解を得，光化学反応を利用した実験結果と比較したところ良い一致をみた。一般に反応速度に比して拡散速度の遅い程速度分布の影響が顕著に現われる。また光化学反応を利用することによりテストセクションを任意の位置に設定し得るなど，本実験を通して光化学反応が反応器の有効な解析手段となり得ることがわかった。

気固系流動層接触反応装置における塔径の効果と二相モデルの検討（小林晴夫・荒井深・千葉忠俊・田中嘉治，化学工学，33，274～280（1969））
塔径が 20 cm の流動層反応装置を用い化学反応実験および気泡群の挙動の実測を行なって両実験から得られた結果を整理し著者らの一般化二相モデルにより流動層による気固接触反応に統一的な解釈を与えた。また塔径が 8.4 あるいは 10 cm の装置で得ている結果と比較して塔径の効果について定量的な把握を試み，塔径を異にする流動層内の気泡の挙動の差を正しく考慮することによって一般化二相モデルが両装置に適用可能なことを明らかにした。

円管内の軸方向混合現象（井上一郎，殿岡康彦，化学工学，33，280～285（1969））
円管内の軸方向混合現象には，混合の初期に分散係数が時間または座標によって変化する領域があることをパルステスト法による実験で示した。実験結果は乱流理論で用いられている指数関数の速度相関関数によって十分説明でき，乱れのエネルギーに対応する項と平均流速との関係および座標とともに変化する項の関数関係をそれぞれ定めた。また，この領域の混合の程度を表わすベクレ数，混合度についても言及した。

混合機内の粒子の運動と混合過程——厚みのうすい V 型混合機の解析——（井上一郎，山口賢治，化学工学，33，286～292（1969））
大山，綾木らが示した固体混合に対する確率過程論的な説明は，重複規格性を充足している理想的な場合についてである。筆者らは改めてマルコフ過程の理論を固体混合一般の解析に適用できる形に展開し，化学工学的概念との対応関係を明らかにした。ついで，厚みのうすい V 型混合機内の粒子の運動を追跡し，その推移確率を求め，前述の諸関係を用いて機内の流動状態，濃度分布の変化，分散の減少などを調べた。また，その結果と写真観察とがよく一致することを確認した。

攪拌槽内の循環時間分布におよぼす翼径，翼幅の影響（井上一郎・佐藤一省，化学工学，33，293～298（1969））
翼径，翼幅の異なるいくつかの平羽根タービンについて実験し，モデルによる解析を行った。循環時間分布の変化は吐出流量および吐出噴流が吸引する流量の違いとして説明できることを示し，さらに混合過程を規格化する因子を見出した。

論理行列によるプロセス回路網の解法（平泉泰・森 章・西村肇，化学工学，33，299～305（1969））
本論文は非線形のプロセス回路網をとくための最適な計算手順をブール代数を用いて見出す方法をのべたものである。この方法の原理はすでに知られているが，計算量の点で実際的な適用には問題があった。この論文の特長は新しい論理行列を導入することにより，非線形弦と線形弦がまざり合ったプロセス回路網に対し，特に有効な実際的な方法を提案したことにある。

＜寄書＞

LTV 型蒸発缶における円管内二相流の平均境膜伝熱係数（宮内照勝，化学工学，33，306～308（1969））
LTV 蒸発缶の平均総括伝熱係数を解析的に求めるには蒸気・液の混相二相流動域の平均境膜伝熱係数の算定が必要である。この目的で，平均の境膜伝熱温度差として管に沿っての積算平均値をとった時の平均境膜伝熱係数を定義し，この量が，伝熱管出口における蒸気分率の関数として，種々の液体および操作条件に対して得られることを示した。