z	= longitudinal coordinate	[cm-bed]	γ_i	= $\varepsilon + (1-\varepsilon)K_i$, = bed capacity for component i	[cm ³ -void/cm ³ -bed]
Z	= height of catalyst bed	[cm-bed]	ε	= bed voidage	[cm ³ -void/cm ³ -bed]
R_i	= rate of production of component i	[mol- i /sec·cm ³ -bed]	η	= chromatographic efficiency	[—]
α	= u_s/u_A , = ratio of the rates of movement of S to A in column	[—]	ξ	= $k_1 K_A z / u(\alpha - 1)$	[—]
α_c	= ratio of the rates of movement of carrier gas to A in column	[—]	τ	= $k_1 K_A t / \gamma_A$	[—]

Literature cited

- 1) Bassett, D.W. and H.W. Habgood: *J. Phys. Chem.*, **64**, 769 (1960)
- 2) Franckaerts, J. and G.F. Froment: *Chem. Eng. Sci.*, **19**, 807 (1964)
- 3) Gaziev, G.A., V.Yu. Filinovskii and M.I. Yanovskii: *Kinetika i Kataliz*, **4**, 688 (1963)
- 4) Glueckauf, E.: *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1540 (1955)
- 5) Gore, F.E.: *Ind. Eng. Chem., Process Design and Develop.*, **6**, 10 (1967)
- 6) Kallen, J. and E. Heibronner: *Helv. Chim. Acta*, **43**, 489 (1960)
- 7) Magee, E.M.: *Ind. Eng. Chem., Fundamentals*, **2**, 32 (1963)
- 8) Matsen, J.M., J.W. Harding and E.M. Magee: *J. Phys. Chem.*, **69**, 522 (1965)
- 9) Roginskii, S.Z. and A.L. Rozental: *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **162**, 621 (1965)
- 10) Saito, H., Y. Murakami and T. Hattori: *Kagaku Kōgaku (Chem. Eng., Japan)*, **29**, 585 (1965)
- 11) Sillen, L.G.: *Arkivkemi, Mineral. Geol.*, **22 A** (No.15), 1 (1946); Sillen, L.G. and E. Ekedahl: *ibid.*, **22 A** (No.16), 1 (1946); Wicke, E.: *Koll.-Z.*, **83**, 129 (1940)
- 12) Toyota, K., O. Mimuro and E. Echigoya: Preprint of the 6th Symposium of Chemical Reaction Engineering, Japan, 91 (1966)

粒子-流体接触操作時の吸着性トレーサガスの平均滞留時間について*

諸 岡 成 治**・宮 内 照 勝**

東京大学工学部 化学工学科

緒 言

反応装置の流体力学的特性を定量化する手段として従来よりインパルス応答,あるいは過渡応答等の非定常トレーサ応答実験が行なわれている¹⁾。その際トレーサの平均滞留時間がいかなる値をとるかにについては,装置内混合特性を1次元拡散モデルで表現する場合¹¹⁾につき,種々の境界条件下での理論的考察がなされた。Van der Laan¹⁰⁾は装置内外の混合拡散係数およびトレーサ送入点とサンプリング点の位置を変えた時の平均滞留時間の値を数式的に求め,更にBischoff¹¹⁾らは送入パルスが一般の波型の場合についての取扱いを行なっている。しかし,これらはすべて均一系に関する考察であって,装置内の流れの性質が半径方向に不均一である場合,装置出

入口が複数個存在する場合,あるいはトレーサガスが吸着性(吸収性)を示す場合等に関してはほとんど解析がなされていない。

本研究では,一般の粒子-流体接触装置でのトレーサ平均滞留時間を決定する基礎式を導出し,かつFluid bedおよび固定層において物理吸着性トレーサガスを用いて非定常応答実験を行ない実験的検証を加えた。更にFluid bed装置特性の定常反応収率におよぼす影響について考察を行なった。また基礎式の移動層への適用に関して論及した。

1. 基礎的考察

装置内に粒子と流体が存在し,粒子も運動を伴っているものとする(必ずしも粒子と限定する必要はなく,相互に溶解しない流体滴でもよい)。いま,分散相(粒子相)内で起こる速度過程は層内の局所的な分散相平均濃度で記述できるものとし,時間平均を

* <Mean Residence Time of Adsorptive Tracer Gases in Solid-Fluid Contactors>

Received on May 25, 1968

昭和43年4月化学工学協会第33年会にて発表

** Shigeharu Moro'oka and Terukatsu Miyauchi (Dept. of Chem. Eng., Faculty of Eng., Univ. of Tokyo, Tokyo)

Fig. 1 The increase of mean residence time calculated by Eq.(15)

$$\bar{X} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T X d\theta \quad (1)$$

など多数回の実験値の平均が層の性質を示すようにとることにする。粒子-流体間吸着平衡が成り立たない一般の場合は粒径分布を考慮した取扱が必要であるが、ここでは Fluid bed の如く、粒径が十分に小さく粒子-流体間物理吸着平衡が速かに達成される系⁶⁾について考察する。粒子-流体間吸着分配比を

$$m_i \equiv \bar{c}_{si} / \bar{c}_{fi} \quad (2)$$

で定義し、装置内局所濃度を流体濃度により表現して、任意の場所における物質収支式を立てる。反応がない時には、着目した成分 i について^{6,7)},

$$\frac{\partial[(\epsilon_f + m_i \epsilon_s) \bar{c}_{fi}]}{\partial \theta} = -\text{div}[-E_i(x, y, z) \text{grad} \bar{c}_{fi}] - \text{div}[(\bar{u}_f + m_i \bar{u}_s) \bar{c}_{fi}] \quad (3)$$

ただし、

$$E_i(x, y, z) = \begin{pmatrix} E_{fx} + m_{is} E_{sx} & 0 & 0 \\ 0 & E_{fy} + m_{is} E_{sy} & 0 \\ 0 & 0 & E_{fz} + m_{is} E_{sz} \end{pmatrix}$$

$$m_{is} = \sum_j \frac{\partial \bar{c}_{sj}}{\partial \bar{c}_{fj}} \frac{\partial \bar{c}_{fj} / \partial \xi}{\partial \bar{c}_{fi} / \partial \xi} \quad (\xi = x, y, z)$$

以下簡単化のため吸着性トレーサガス(液)は1種類とし、その濃度は十分に薄く吸着は Henry 型であるとする。この時 Eq.(3) は

$$\frac{\partial[(\epsilon_f + m \epsilon_s) \bar{c}_f]}{\partial \theta} = -\text{div}(-E \text{grad} \bar{c}_f) - \text{div}[(\bar{u}_f + m \bar{u}_s) \bar{c}_f] \quad (4)$$

装置の流入、出口は一般には多数個存在する。もし流入、出口断面でトレーサ濃度が不均一な場合は均一な部分に分割して複数個と考える必要がある。装置出入口で粒子の流入、出がある場合でも粒子-流体間で瞬間平衡が成り立っているとするから粒子流に見合う流体流を考えればよい。しかし装置内の粒子ホールドアップは一定であると仮定する。更に実験は過渡応答で行なうものとし、装置外の混合拡散は装置内に比して十分に小とすれば境界条件は、

i 番目の入口にては装置内混合拡散により濃度が不連続となり

$$\iint_{S_i} -[-E \text{grad} \bar{c}_f + (\bar{u}_f + m \bar{u}_s) \bar{c}_f]_i \cdot \mathbf{n}_i dS_i = Q_i \bar{c}_{fi}|_{\text{inlet}} \quad (5)$$

j 番目の出口にては濃度勾配が0であるから

$$-[-E \text{grad} \bar{c}_f]_j \cdot \mathbf{n}_j S_j = 0 \quad (6)$$

ただし $Q_i \bar{c}_{fi}|_{\text{inlet}}$ は i 番目の入口に送入されるトレーサ流量で

$$\theta < 0 \text{ の時 } Q_i \bar{c}_{fi}|_{\text{inlet}} = Q_i \bar{c}_{f0i}, \text{ かつ } \sum_i Q_i \bar{c}_{f0i} = M_0$$

$$\theta \geq 0 \text{ の時 } Q_i \bar{c}_{fi}|_{\text{inlet}} = 0$$

トレーサ濃度はすべての出口からの流出流体を集めて測定する故、

$$\sum_j \iint_{S_j} [-\bar{u}_j \bar{c}_f]_j \cdot \mathbf{n}_j dS_j = - \sum_j Q_j \bar{c}_{fj}|_{\text{outlet}} \quad (7)$$

となる。

Eq.(4) 両辺を時間および体積に関して積分する。 T を十分に大きな数とすれば Appendix によって

$$\iiint_V [(\epsilon_f + m \epsilon_s) \bar{c}_f]_{\theta=0} dV = \int_0^T \sum_j Q_j \bar{c}_{fj}|_{\text{outlet}} d\theta \quad (8)$$

Eq.(8) 左辺はトレーサガスの流入を停止した直後の装置内トレーサホールドアップであり、右辺は複数個の出口からの流出量の総和である。

過渡応答実験の場合、トレーサの平均滞留時間はすべての出口からのトレーサ全流出量を $\theta < 0$ の時の全流量で除した値に等しく、

$$\bar{\theta} = \int_0^T \sum_j Q_j \bar{c}_{fj}|_{\text{outlet}} d\theta / M_0 \quad (9)$$

により決定されるが、これは単純な1次元拡散モデルにおける平均滞留時間(粒子容量効果⁸⁾を考慮した値)、

$$\bar{\theta}' = V(\epsilon_f + m \epsilon_s) / Q_0 \quad (10)$$

と一致するとは限らない。各入口にてトレーサガスがキャリア流量に比例して送入される場合にのみ、

$$\bar{c}_{f0i} = \frac{M_0}{Q_i} \cdot \frac{Q_i}{Q_0} = \frac{M_0}{Q_0} \quad (11)$$

となり時間が負の時層内濃度は一様となるため Eq.(8) 左辺は Eq.(11) に等しく、 $\bar{\theta} = \bar{\theta}'$ と一致する。従って Eq.(10) で層内平均滞留時間を定義する時にはトレーサガスが各入口で同一濃度であることが前提条件となる。

2. Fluid bed への適用

2.1 2相モデルによる取扱い

流動層に関して2相モデル⁹⁾を設定し、数値計算により $\bar{\theta}$ を算出した。簡単のため濃厚相(e相)は完全混合でガスの流れを無視し、気泡相(b相)はピストン流れとする。トレーサはインパルス状に送入され、e相に100%、b相に100(1- α)% 各々分配流入する時、無次元化した連続の式は

e 相

$$\frac{\epsilon_e[1+(m-1)\epsilon_{se}]}{1+\epsilon_e(m-1)} \frac{\partial C_e}{\partial \phi} = \alpha \delta(\phi) + \frac{L_f K_{ob} a_b}{u_f} \left(\int_0^1 C_b dZ - C_e \right) \quad (12)$$

b 相

$$\frac{\epsilon_b[1+(m-1)\epsilon_{sb}]}{1+\epsilon_b(m-1)} \frac{\partial C_b}{\partial \phi} = -\frac{\partial C_b}{\partial Z} - \frac{L_f K_{ob} a_b}{u_f} (C_b - C_e) \quad (13)$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{境界条件は } \phi < 0 \text{ にて } C_e = C_b = 0 \\ \phi \geq 0 \text{ にて } Z=0: C_b = (1-\alpha)\delta(\phi) \end{array} \right\} \quad (14)$$

Eqs.(12)~(14)を時間に関して Laplace 変換し C_b を求め、更に Laplace 変換パラメータ s について1回微分し、 $s \rightarrow 0$ とすれば、無次元化した平均滞留時間が得られる。いま $\epsilon_1 = \frac{\epsilon_e[1+(m-1)\epsilon_{se}]}{1+\epsilon_e(m-1)}$, $\epsilon_2 = \frac{\epsilon_b[1+(m-1)\epsilon_{sb}]}{1+\epsilon_b(m-1)}$

および $K = \frac{K_{ob} a_b L_f}{u_f}$ とすると

$$\bar{\phi} = \bar{\theta} / [L_f(\epsilon_f + m\epsilon_s)/u_f] = 1.0 + \alpha \left[\frac{e^{-K}}{1-e^{-K}} - \frac{\epsilon_2}{K} \right] \quad (15)$$

となる。

吸着分配比が十分に大きい時は ϵ_2 を無視できるが、この場合に関し α をパラメータとして $\bar{\phi}$ をプロットしたものが Fig. 1 である。 $\bar{\phi}$ の増加は K が小さく、 m および α が大きい時に著しい。

2.2 実験による検討

2.2.1 トレーサガスの粒子に対する吸着分配比の測定 固定層を用いガスクロマトグラフィーの手法により吸着分配比の測定を行なった。使用した固定層は内径4および7mmの管で長さは10~100cmとした。充填粒子には触媒化成製の FCC 触媒を用いた。Table 1 に物性値等を示す。キャリアガスは窒素および空気とし、層内で一様の permeability を仮定して算出した平均圧力にもとづいて、保持容量の補正を行なった。トレーサガスの吸着分配比は非吸着ガスと吸着ガスとの保持容量の差を測定し、

$$m = \frac{V_R - V_{R0}}{V_S} + m_0 \quad (16)$$

により計算した。 V_S は pore を含んだ粒子の体積を採り、 m_0 はアルゴンをトレーサとして測定した値0.70を

Table 1 Physical properties of F.C.C. particles

mean particle diameter	59 [μ]
apparent density	0.832 [g/cm^3]
skelton density	2.03 [g/cm^3]
minimum fluidization velocity (superficial)	0.16 [cm/sec]
terminal velocity (in air at 20°C)	8.5 [cm/sec]

Table 2 Heats of adsorption of tracer gases

tracer gas	curve No.	Kcal/mole
freon 12	1	5.75
freon 12	2	5.81
freon 22	3	5.73
freon 22	4	6.34

Fig. 2 Arrhenius plots of adsorption of freon gases

用いた。これらの実験により、吸着活性が一定の粒子を用いた場合 m の値は、

- (i) キャリア流量、および層内圧力に影響されない。
- (ii) トレーサ濃度が10%以内では吸着等温線は直線と見なせる。
- (iii) カラム形状の影響はない。
- (iv) キャリアガスの種類には無関係である。

等が確認された。

次に垂直に立てたガラス管 (20cm) にて上向きにガスを流し初期流動化開始速度 ($u_f = 0.16 \text{ cm/sec}$) に保ちパルスを送入し m を求めた場合と、同一粒子を固定層状態にして実験した場合との比較したが、両者の差は全く見られなかった。

更に40cmの銅管に充填し、徐々に加熱しながらパルスを送入し m を求め、吸着の温度依存性に関する実験を行なった。結果を Fig. 2 に示す。これにより、吸着活性状態、トレーサガスの違いにかかわらず吸着熱はほぼ同一値、約6kcal/moleであり吸着は物理的⁹⁾であると

Fig. 3 Experimental apparatus

結論された。また常温付近で 1°C の温度差があっても m の値は5% 以内で一定であることが分った (Table 2)。

2・2・2 Fluid bed における平均滞留時間の測定

a. 測定装置と方法: Fluid bed は内径 32mm および 79mm の methacrylate 樹脂製の装置で Fig. 3 に 79mm 径の塔の概要を示す。32mm 径の塔も同様仕様である。分散板としては両者共、厚さ 3mm, 100μ 孔径のブロンズ製 シンタードメタル板を使用し, Table 1 に示した FCC 粒子を用い空気により流動化を行なった。層出口のガス分析は、内径 0.9mm のステンレスチール製パイプにグラスウールを密に充填したサンプリング管を用いて、真空ポンプにより一定流量のガスを吸引し熱伝導度セルに導き、連続的測定を行なった。サンプリング場所は 79mm 塔ではサイクロン出口部, 32mm 塔では拡大部の直下とした。いずれの場合も測定部断面で濃度分布がないことを確認した。実験はインパルス応答または過渡応答により行ない、実験前後で全粒子の重量を測定し、かつ固定層において吸着分配比の測定を行なった。この場合流動層、固定層の温度差は 1°C 以内に押えた。トレーサガスはフロン 12, フロン 22, アルゴン, 炭酸ガス, およびエチレンを用い、分散板直

Fig. 4 Apparent adsorption partition ratio of 32mm fluid bed

下にて面源で送入了。求められた応答曲線は約 30 分割で読み取り、シンプソン近似式によって積分し、ガスサンプリング時間遅れ (約 0.5 秒で平均滞留時間の最大 5% 以下、通常 1% 程度) を補正してトレーサガスの平均滞留時間を算出した。流動ガス空塔速度は 5~50cm/sec, ($u_f/u_t=0.6\sim6.0$), 流動層高は 79mm 塔では約 90cm および 240cm, 32mm 塔では 30~85cm とした。

また 32mm 塔にて流動層高を 60cm に保ち、分散板上約 2.5cm の個所に壁に附着させた内径 1mm の単管により上向きに点源でトレーサを送入し、平均滞留時間を測定した。同様実験は 79mm 塔でも行なったが、この場合は流動層高を約 115cm とし、それぞれ壁に附着させた内径 3mm の単管、および内径 1mm の管 4 本より成るトレーサ送入管を用いて、分散板上約 5cm の個所より上向きに送入了。全実験を通してトレーサ濃度は過渡応答時には 1% 以下、インパルス応答時にはピーク濃度が 2% 以下になるよう送入量を制御した。

b. 実験結果とその考察: Fluid bed で測定した平均滞留時間からトレーサガスの保持容量を求め Eq.(16) を用いて見掛けの吸着分配比 m_f を算出し、固定層で測定した値 m との比を求めた。Fig. 4 は 32mm 塔でフロン 12 をトレーサとし分散板直下で面源にて送入了した場合の結果であって、Fluid bed および固定層の吸着分配比は完全な一致を見た。79mm 塔で同様送入法で実験した結果も m_f/m はほとんど 1 に等しい。Fig. 5 に 79mm 塔におけるアルゴン、エチレン、フロン 12, フロン 22 に関する結果を掲げた。アルゴンをトレーサとした時にデータの分散が大きいのは滞留時間が短く、かつ吸着がないために層の不均一性により直接影響されるためと思われる。他に炭酸ガス ($m=3\sim5$) をトレーサとした場合にもフロンと同様の結果を得た。測定誤差はいずれも 5% 以内であった。

以上によって Fluid bed での吸着分配比は塔形状、流

動ガス流速、層の高さ、トレーサガス種類等によらず、固定層の値と一致することが示された。従って本実験条件下の如く、粒子-流体間の瞬時吸着平衡が成り立ち、流動ガス流速が十分に大きく Fluid bed の通常の操作範囲にあって、ほぼ均一に流動化を行なっている場合には、流動層では純粹の死空間、死粒子は存在せず、すべての粒子は必ずトレーサガスと接触し、層内いたる所で固定層と同一の吸着平衡が成り立っていると結論される。

一方 32mm 塔において分散板上約 2.5cm の個所で壁面に付着させた送入口より、フロン 12 をトレーサとし層内に直接送入した実験では Fig. 4 に示すように m_{fl} は固定層の m に比べ 10~20% 増加した。従ってトレーサの送入方法により平均滞留時間が増加する事実が確認された。然るに 79mm 塔における同様実験では、 m_{fl} の増加は 32mm 塔程明確には見られず高々 10% の増加に止った。両者の差は前者が後者に比し塔径が非常に小さいためスラギングが生じやすく、濃厚相-気泡相物質移動速度が小さく、従って 2・1 に示したように平均滞留時間の増加率が大きいことによると考えられる。さて 32mm 塔にて壁面にトレーサを層内に直接送入した時の滞留時間の増加率より気泡-濃厚相間移動速度を求めてみる。フロン 12 の吸着分配比は十分に大きいから層内に直接送入した場合、その大部分が粒子に吸着されて濃厚相側に入り込むものと考えられるので、 $\alpha=1.0$ としてよい。Eq. (15) によって K を求めて容量係数 $K_{ob}a_b$ を算出すると、Table 3 に示す値が得られる。 $K_{ob}a_b$ が小林⁴⁾の実測値と異なるのは、粒子径、トレーサガスの物性等の相異に基づくものと思われる^{5,6)}。

2・3 定常反応収率への影響

トレーサ送入方法によって増加した平均滞留時間は当然反応収率に対しても影響をおよぼす。装置特性が 2・1 で設定した 2 相モデルに従うものとすれば定常 1 次反応の場合の基礎式は気泡相中に存在する粒子を無視すると

$$e \text{ 相} \quad \alpha + K \left(\int_0^1 C_b dz - C_e \right) - N_r = 0 \quad (17)$$

$$b \text{ 相} \quad -\frac{dC_b}{dz} - K(C_b - C_e) = 0 \quad (18)$$

これを境界条件 $z=0$ にて $C_b=1-\alpha$ のもとで解くと、

$$C_b|_{z=1} = 1 - N_r + \frac{N_r^2}{1 - e^{-K} + N_r} - \alpha \frac{N_r e^{-K}}{1 - e^{-K} + N_r} \quad (19)$$

$\alpha=0$ および 1.0 の両極限につき出口未反応率を数値計算した結果を Fig. 6 に示した。これにより、反応物質

Fig. 5 Apparent adsorption partition ratio of 79mm ϕ fluid bed

Fig. 6 Fraction of unconverted reactant calculated by Eq.(19)

Table 3 Capacity coefficients of 32mm ϕ tower

u_f [cm/sec]	10	20	30
ϕ [-]	1.33	1.16	1.09
K [-]	1.3	1.7	2.1
$K_{ob}a_b$ [1/sec]	0.22	0.57	1.03

送入方法の影響は容量係数が小さく、反応速度が大きい時に著しいことが予想できる。

3. 移動層への適用

Fig. 7 に示した如き移動層について考察する。流速は層高さ方向に対してガス側を正、粒子側を負となるよう定義する。粒子-流体間瞬間吸着平衡が成り立つ場合には着目トレーサの微少区間物質収支により、($c_s=mc_f$)

$$(\epsilon_f + m\epsilon_s) \frac{\partial c_f}{\partial \theta} = (E_f + mE_s) \frac{\partial^2 c_f}{\partial z^2} - (u_f - mu_s) \frac{\partial c_f}{\partial z} \quad (20)$$

実験をインパルス応答で行なうものとすれば、境界条件は、

Fig. 7 Schematic model of moving bed

Fig. 8 Increase of mean residence time in moving bed

$\theta < 0$ にて $c_f = 0$

$$\left. \begin{aligned} \theta \geq 0 \text{ にて } z=0: & -(E_f + mE_s) \frac{\partial c_f}{\partial z} = u_f(c_f^0 - c_f) \\ z=L_f: & -(E_f + mE_s) \frac{\partial c_f}{\partial z} = mu_s(c_f - c_f^L) \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

ただし混合拡散係数は装置外の値が十分に小さいとする。

トレーサをガス側に 100%、残りを粒子側に入送入する時、各相入口濃度 c_f^0 , $mc_f^L (= c_s^L)$ は

$$\int_{-\infty}^{\infty} A_T u_f c_f^0 d\theta = \alpha M, \quad \int_{-\infty}^{\infty} A_T u_s mc_f^L d\theta = (1-\alpha)M \quad (22)$$

により決まる。

平均滞留時間を 2.1 と同様手法で求めると、

$$\bar{\phi} = \frac{\bar{\theta}(u_f + mu_s)}{L_f(E_f + mE_s)} = \frac{1+\lambda}{\lambda^2 - e^{Pe(1-\lambda)}} \left[-ae^{Pe(1-\lambda)} - \alpha\lambda + \lambda + \frac{\{\alpha(1+\lambda)-1\}\{e^{Pe(1-\lambda)}-1\}}{Pe(1-\lambda)} \right] \quad (23)$$

ただし $\lambda = mu_s/u_f$ と定義した。

トレーサが各相流量に比例して送入される時には各入口での濃度に等しくなるため、Eq.(22) により $\alpha = 1/(1+\lambda)$ 。Eq.(23) に代入すれば Pe, λ にかかわらず $\bar{\phi} = 1$ を得、1.2 の結論と一致する。 $\alpha \neq 1/(1+\lambda)$ の時は一般に $\bar{\phi} \neq 1$ となる。

然るに通常の実験ではガス相入口のみにトレーサを送入し、出口ガスのみを分析して平均滞留時間、分散等を求めることが多いが、この場合平均滞留時間は、

$$\bar{\phi} = -\frac{(1+\lambda)}{(1-\lambda)^2(\lambda^2 - e^{Pe(1-\lambda)})} [2\lambda(1 - e^{Pe(1-\lambda)})/Pe + (1-\lambda)(\lambda^2 + e^{Pe(1-\lambda)})] \quad (24)$$

により求められ Pe をパラメータとし図示すれば Fig. 8 が得られる。 $1 > \lambda > 0$, $Pe \rightarrow \infty$ の極限では $\bar{\phi} = (1+\lambda)/(1-\lambda)$ となり、有次元の平均滞留時間は $L_f/(u_f - mu_s)$ に等しくなる。

結 言

(i) 一般の装置において吸着性ガスをトレーサとして非定常応答実験を行なうことにより求められる平均滞留時間に関する基礎的考察を行なった。

(ii) 固定層における吸着分配比は、キャリア流量、圧力、塔形状、および充填状態等に影響されることなく求めることができた。

(iii) 流動層では面源でトレーサを送入した場合、気泡等によるガスの吹抜けにかかわらず吸着分配比は固定層の値に等しい。ただしトレーサガスの吹込み方法によっては固定層の値と一致しないことがある。

(iv) 反応物質の吹込み方法は反応収率を決定する重要な因子となる場合がある。

(v) 移動層における非定常応答実験の平均滞留時間に関する考察を行なった。

Appendix

Eq.(8) の導出法。

Eq.(4) の両辺を時間、体積に関して積分する。

$$\begin{aligned} \text{左辺} &= \iiint_V dV \int_{-\infty}^T \frac{\partial}{\partial \theta} [(\epsilon_f + m\epsilon_s)c_f] d\theta \\ &= \iiint_V \left\{ \int_0^T \frac{\partial}{\partial \theta} [(\epsilon_f + m\epsilon_s)c_f] d\theta + \int_{-\infty}^0 \frac{\partial}{\partial \theta} [(\epsilon_f + m\epsilon_s)c_f] d\theta \right\} dV \\ &= \iiint_V [(\epsilon_f + m\epsilon_s)c_f]_{\theta=T} dV \\ &\quad - \iiint_V [(\epsilon_f + m\epsilon_s)c_f]_{\theta=0} dV \\ &\quad + \iiint_V [(\epsilon_f + m\epsilon_s)c_f]_{\theta=0} dV \\ &\quad - \iiint_V [(\epsilon_f + m\epsilon_s)c_f]_{\theta=-T} dV \\ &= - \iiint_V [(\epsilon_f + m\epsilon_s)c_f]_{\theta=0} dV \quad (A.1) \end{aligned}$$

これはトレーサの送入を停止した瞬間の装置内ホールダップに等しく、通常測定が困難な値である。

$$\begin{aligned} \text{右辺} &= \iiint_V dV \int_{-\infty}^T \{-\text{div}(-E \text{grad } \bar{c}_f) \\ &\quad - \text{div}[\bar{u}_f + m\bar{u}_s] \bar{c}_f\} d\theta \quad (A.2) \end{aligned}$$

この式の積分順序を入れ換えてガウスの定理を用いると、

$$\begin{aligned} &= \int_0^T d\theta \iint_S [-E \text{grad } \bar{c}_f + (\bar{u}_f + m\bar{u}_s)\bar{c}_f] \cdot n dS \\ &+ \int_{-T}^0 d\theta \iint_S [-E \text{grad } \bar{c}_f + (\bar{u}_f + m\bar{u}_s)\bar{c}_f] \cdot n dS \end{aligned} \quad (\text{A} \cdot 3)$$

時間が負の時は定常状態にあるから第2項は0。また第1項は

境界条件 Eq.(5), (6) から

$$\begin{aligned} &= \sum_j \int_0^T d\theta \iint_{S_j} -(\bar{u}_f \bar{c}_f)_j \cdot n_j dS_j \\ &= - \int_0^T \sum_j Q_j \bar{c}_{fj} \text{outlet} d\theta \end{aligned} \quad (\text{A} \cdot 4)$$

となる。よって Eq.(8) を得る。

Nomenclature

A_r = cross sectional area	[cm ²]	S = area of inlet or outlet	[cm ²]
a_b = contact area between bubble and emulsion phase	[cm ² /cm ³ -bed]	T = time of observation	[sec]
c_f = tracer concentration in gas phase	[moles/cm ³]	$u_f (u_f)$ = superficial gas velocity (vector)	[cm/sec]
c_s = tracer concentration in solid phase	[moles/cm ³]	$u_s (u_s)$ = superficial solid velocity (vector)	[cm/sec]
C_b = dimensionless tracer concentration in bubble phase	[—]	u_t = terminal velocity of particles	[cm/sec]
C_e = dimensionless tracer concentration in emulsion phase	[—]	V = bed volume	[cm ³]
D_r = diameter	[mm]	V_R = retention volume of tracer gas	[cm ³]
$E (E_f, E_s)$ = dispersion coefficient (of gas or solid phase)	[cm ² /sec]	V_{R0} = retention volume of reference gas	[cm ³]
K_{ob} = overall mass transfer coefficient between bubble and emulsion phase	[cm/sec]	x, y, z = coordinate system	[cm]
$K = K_{ob} a_b L_f / u_f$	[—]	X = physical value	[—]
$L (L_f)$ = height of bed (of fluid bed)	[cm]	Z = dimensionless axial distance	[—]
m = adsorption partition ratio of tracer gas to solid	[—]	α = injection ratio of tracer gas	[—]
m_0 = adsorption partition ratio of reference gas	[—]	$\delta(\phi)$ = Dirac delta function (dimensionless)	[—]
m_{ft} = apparent adsorption partition ratio in fluid bed	[—]	ϵ_1 = apparent volume fraction of emulsion phase in fluid bed	[—]
M = total amount of injected tracer in case of impulse response experiment	[moles]	ϵ_2 = apparent volume fraction of bubble phase in fluid bed	[—]
M_0 = tracer flow rate at $\theta < 0$ in case of indicial response experiment	[moles/sec]	ϵ_b = volume fraction of bubble phase in fluid bed	[—]
n = normal vector	[—]	ϵ_e = volume fraction of emulsion phase in fluid bed	[—]
N_r = dimensionless reaction velocity of first order reaction	[—]	ϵ_f = volume fraction of gas	[—]
Pe = Peclet number $u_f L_f / (E_f + m E_s)$	[—]	ϵ_s = volume fraction of solid	[—]
Q = bulk gas flow rate at each inlet or outlet	[cm ³ /sec]	ϵ_{ob} = volume fraction of solid in bubble phase	[—]
Q_0 = total gas flow rate	[cm ³ /sec]	ϵ_{se} = volume fraction of solid in emulsion phase	[—]
		θ = time	[sec]
		$\bar{\theta}$ = mean residence time	[sec]
		$\bar{\theta}'$ = mean residence time defined by Eq.(10)	[sec]
		λ = $m u_s / u_f$	[—]
		ϕ = dimensionless time	[—]
		$\bar{\phi}$ = dimensionless mean residence time	[—]

Literature cited

- 1) Bischoff, K.B. and O. Levenspiel: *Chem. Eng. Sci.*, 17, 245 (1962)
- 2) Danckwerts, P.V.: *Chem. Eng. Sci.*, 2, 1 (1953)
- 3) Keii, T.: "Kyuchaku" (1965)
- 4) Kobayashi, H., F. Arai and T. Sunagawa: *Kagaku Kōgaku*, 31, 239 (1967)
- 5) Kunii, D. and O. Levenspiel: *Ind. Eng. Chem., Fundamentals*, 7, 446 (1968)
- 6) Miyauchi, T.: Preprint of the 30th Annual Meeting, Soc. of Chem. Engrs., Japan (1965)
- 7) Miyauchi, T.: Preprint of the 31th Annual Meeting, Soc. of Chem. Engrs., Japan (1966)
- 8) Miyauchi, T. and S. Moro'oka: Preprint of the 34th Annual Meeting, Soc. of Chem. Engrs., Japan (1969)
- 9) van Deemter, J.J.: *Chem. Eng. Sci.*, 13, 143 (1961)
- 10) Van der Laan: *Chem. Eng. Sci.*, 7, 187 (1958)
- 11) Yagi, S. and T. Miyauchi: *Kagaku Kōgaku (Chem. Eng., Japan)*, 17, 382 (1953)

並行 2 流体ノズルによる液体の微粒化 (佐賀井武・小野瀬研二・鬼頭正和・杉山幸男, 化学工学, 33, 539~543 (1969)) B 重油および水-蔗糖-メタノール溶液を使用し, 空気噴流による液体の微粒化について研究を行なった。

抜山一朗, Bitron らの実験結果ともあわせ検討を行ない, 広範囲の微粒化条件に適用できる (たとえば $V_a = 70 \text{ m/sec} \sim \text{mach } 2$) 体面積平均粒径の無次元実験式を得た。さらに $Q_a/Q_l < 1500$ の領域では, 算術平均粒径の実験式をもとめ, 種々の微粒化条件による液滴群のガンマ分布関数の係数を求めた。

流れを伴う輻射吸収性流体の熱移動 (西村誠・架谷昌信・杉山幸男, 化学工学, 33, 544~550 (1969)) 流れを伴う輻射吸収性流体の熱移動において, 二重管環状部を輻射吸収性流体が層流で流れている場合について, 流れと直角方向の温度分布を理論的に数値計算し, 試料として炭酸ガスを用いて実験を行ない出口混合平均温度を測定した。実験結果と理論計算結果とを比較検討し, さらに温度分布および壁との伝熱におよぼす N (伝導と輻射による伝熱量の比), $(\tau_1 - \tau_2)$ (光学的厚さ) および N_B (流体のエンタルピーと輻射伝熱量との比) の影響について考察を行ない, 次のような結論を得た。ただし, 考察は $N = 0.015 \sim 0.091$, $(\tau_2 - \tau_1) = 0.35 \sim 1.67$, $N_B = 15.5 \sim 41.2$ の本実験範囲で行なった。

i) 出口混合平均温度の実験結果と数値解とは傾向的に良好な一致を示した。
ii) 輻射吸収性流体においては, 輻射は熱移動を促進させ, また温度分布の形を変化させる。数値計算結果によると, $(\tau_2 - \tau_1)$ が大きくなると輻射伝熱量が増大すること, N の値によって温度分布の形が変わることおよび N_B が小さくなるにつれて輻射の寄与が入口付近で大きく減衰することなどが認められた。

管内壁触媒反応器および触媒細孔における軸・半径方向拡散の影響 (笠岡成光・吉口克正・大木栄一, 化学工学, 33, 551~557 (1969)) 管内壁触媒流通系反応器および触媒細孔における軸・半径方向拡散の影響を評価するため, 等温 1 次反応に対し, 種々の拡散モデルに従って, 理論的検討を行なった。内壁表面有効係数を定義し, これらの解析式を, 妥当な抵抗評価パラメータすなわち, 軸方向拡散に対する $\phi_a = \sqrt{2Lk/DaR}$, 半径方向拡散に対する $\phi_r = \sqrt{2k/D_rR}$, 流れに対する $Pe = uL/D_a$ などの関数として提出した。

D_a : 軸方向拡散係数, D_r : 半径方向拡散係数, k : 速度定数, L : 管長, R : 管半径, u : 線速度

抽出蒸留について——アセトン-メタノール-水系の逐次段計算—— (定本省三, 児玉正憲, 頼実正弘, 化学工学, 33, 557~563 (1969)) 実験と計算の結果から, 原料供給段・溶剤供給段の最適位置および最小還流比について検討した。

逐次段計算によって, 末端組成と塔内の組成・温度分布を求める新しい逐次反復法を提案した。提案した方法では, θ による収束方法を修正した。

この非理想系について, この方法で種々のケースを計算し, 満足すべき収束を得た。

クロマト反応器における 1-2 次可逆反応の挙動 (熊沢英博・森田徳義, 化学工学, 33, 563~569 (1969)) クロマト反応器による 1-2 次可逆反応について, 各成分の吸着平衡は線形でかつ急速に成立つとした場合, 反応速度定数および平衡定数, ならびに各成分の吸着移動速度が反応率に与える影響を数値解析し, 吸着分離作用の効果を表現するクロマト効率を定義して考察した。この結果をエタノールの脱水素反応について実験的に検討した。吸着速度が有限であることを考慮した場合の影響を数値解析により検討し吸着速度を無視しうる限界を明らかにした。

粒子-流体接触操作時の吸着性トレーサガスの平均滞留時間について (諸岡成治, 宮内照勝, 化学工学, 33, 569~575 (1969)) 粒子-粒体間に瞬間吸着平衡が成立する時, 一般の接触装置において吸着性ガスをトレーサとした非定常応答実験によって得られる平均滞留時間に関する基礎式を導出した。Fluid bed においては, 気泡の存在に基く激しいガス吹抜けにもかかわらず層内至る所で固定形と相等しい吸着平衡が成立していることを実験的にも明らかにした。更に Fluid bed 層内へ直接トレーサガスを送入した時, 平均滞留時間が増加する場合があることを指摘し, その反応率へ及ぼす影響について論じた。また基礎式の移動層への適用に関して若干の考察を加えた。

変圧変速炉過に関する研究 (白戸紋平・新垣勉・森哈二・今井恵治, 化学工学, 33, 576~581 (1969)) 工業上最も広範に用いられている変圧変速炉過に関して, 本報ではスラリーの圧縮透過または定圧炉過データに基づき, 使用ポンプの吐出し特性から変圧変速炉過の圧力差と炉過時間の関係などを推定する解析的方法について述べた。さらに, 二種類の圧縮性スラリーについて渦巻ポンプを用いた変圧変速炉過実験を行なって, これら推定値と実測値とがかなり良い精度で一致することを報告した。

仮想粒子モデルによる混合度に関する研究——粗粒-微粒系混合度: 微粒が多い場合—— (赤尾洋二・野田悌一郎, 化学工学, 33, 582~587 (1969)) 粗粒-微粒混合物について, 仮想粒子モデルを提案し, 完全混合および完全分離状態の粗粒子個数濃度 x についての分散を理論的に求めて次式をえた。

$$\sigma_r^2 = \bar{X}_r(1 - \bar{X}_r)/n^* \\ \sigma_d^2 = \bar{X}_d(1 - \bar{X}_d)$$

ここで n^* は定容積 V_r 中の仮想粒子基準のスポット・サンプルの大きさを, $\bar{X}_r$, $\bar{X}_d$ はそれぞれ完全混合および完全分離状態の母見掛容積比である。Lacey の式を用い, 定容積サンプリングの次に示す混合度

$$M = (\delta^2 - \sigma_r^2)/(\sigma_d^2 - \sigma_r^2)$$

を表示することができた。

$$\delta^2 = \sum_{i=1}^k (x_i - \bar{x})^2/(k-1)$$

多成分系蒸留の最小還流比について (山田幾穂, 岩田隆逸, 杉江日出澄, 化学工学, 33, 588~589 (1969))

段塔による多成分系蒸留の最小還流比は Underwood の式によって決定されることがよく知られている。

本稿では, 段塔と充填塔との間に原料供給位置のマッチングの条件, 理想段の仮定に相違があるけれども, 段塔と同様 Underwood の式が充填塔の最小還流比の決定に適用できることを数学的に明らかにした。

渦巻型ガラス・クロス充填物の真空精溜特性 (飯島徳治, 葛岡常雄, 化学工学, 33, 590~591 (1969)) 渦巻型ガラス・クロス充填物は濡れ特性のよいガラス繊維クロスを開巻状に巻いたもので, 有効接触面積が大きく, かつきわめて構造が簡単なものである。実験には 1mm および 2mm 網目のガラス繊維クロスを用い, 巻き込みピッチ 4mm および 8mm と変えて真空蒸溜特性を検討した。実験装置は内径 160mm のステンレス製塔で, シクロヘキサン-シクロヘキサンオール系を用いて操作圧力を 30~100 mmHg abs. と変え, 全蒸流で実験した。これら充填物の精溜性能は (H.T.U.)_{OG} 値で 0.6~2.0m である。