Subscript

B = bottom product
 C = condenser
 cal = calculated value
 D = distillate
 est = estimated value
 i = i -th component $i=1$, I. P. A., $i=2$, I. P. E. $i=3$,

H₂O

j = j -th plate
 m = main feed
 n = feed of the azeotropic agent
 R = reflux
 s, s' = specified component

Literature cited

- 1) Aerov, M.E. & G.L. Motina: Khim. Prom., No.5, 368 (1933)
- 2) Lewis, W.K., Matheson, G.L.: *Ind. Eng. Chem.*, **24**, 494 (1932)
- 3) Lyster, W.N., Sullivan, S.L. Billingsley, D.S., Holland, C. D.: *Petrol. Refiner.*, **38**, 221 (1959)
- 4) Robinson and Gilliland: "Elements of Fractional Distillation" McGraw Hill Co.
- 5) Thiele, E.W., Geddes, R.L.: *Ind. Eng. Chem.*, **25**, 289 (1933)
- 6) Yorizane, M., Sadamoto, S.: *Kagaku Kōgaku (Chem. Eng., Japan)*, **27**, 535 (1963)
- 7) Yorizane, M., Yoshimura, S., Hase, S.: *Kagaku Kōgaku (Chem. Eng., Japan)*, **29**, 230 (1965)
- 8) Yorizane, M., Yoshimura, S., Yamamoto, T.: *Kagaku Kōgaku*, **31**, 451 (1967)

攪拌槽の数式モデルによる混合および線形、非線形反応の解析*

高松 武一郎**・沢田 達郎***
 長谷川 猛虎***・出雲 崎昇***

京都大学工学部**, 金沢大学工学部***

緒 言

最近、化学プロセスプラントの最適設計、最適操作を行なうためにプロセスフローシートを作製し、それをブロック線図で表現して、大型計算機によってシュミレーションを行なう研究がなされてきている^{1,7)}。すなわち、系全体の最適化を行なう場合には、まず、ユニットプラントの特性を数式モデルで表示し、それらを適当に連結させ、系全体の計算を行なうようになる。化学プロセスプラントの一つである攪拌反応槽においても、反応槽自体が最適な操作でもって経済的に運転されることが望ましく、槽内の混合のプロセスを数式モデルによって表示し解析することが必要となる。たとえば、槽内の流動状態からフローモデルを考え、その混合過程を伝達関数で

表示し、適当な入力に対する出力を解析する研究がある^{3,8,11,12)}。しかしながら、攪拌槽の流動状態は非常に複雑であり、それらを忠実に表現しようとするればモデルが複雑になり解析が困難となるため、でき得るかぎり簡単なモデルで混合および反応のプロセスを表現することが望ましい。そこで、すでに報告した攪拌槽の数式モデル⁹⁾と回分操作によって実測した混合特性値¹⁰⁾を用いて混合過程と線形反応過程を解析し、実験値と比較することによって数式モデルの適用性を検討した。次に、提案した数式モデルは攪拌槽内の流動状態から得られる物理的な現象のみを考慮したモデルであるからいかなる反応をも一義的に表示し得る一般的な数式モデルではない。すなわち、線形反応は一義的に表示し得るが、非線形反応の場合にはマイクロ混合が影響するために一義的に表示することはできない。したがって、非線形反応を一義的に表示する数式モデルを作製するのに有用な研究として2次反応を例にマイクロ混合が最大に起こる場合と全く起らない場合について数式モデルによって解析し、実験値をプロットして数式モデルの計算値と実験値との関係を知り、マイクロ混合の影響について考察した。

* <An Analysis of Mixing Process, Linear and Non-linear Reaction by the Mathematical Model of Stirred Tank>
 Received on June 20, 1968

化学工学協会第32年会発表 化学工学協会第33年会発表
 (場所) 中央大学駿河台校舎 (場所) 同志社大学
 (時) 昭和42年4月 (時) 昭和43年4月

** Takeichiro Takamatsu (Dept. of Sanit. Eng., Kyoto Univ. Kyoto, Japan)

*** Tatsuhiro Sawada, Taketora Hasegawa, Noboru Izumozaki (Dept. of Chem. Eng., Kanazawa Univ., Kanazawa, Japan)

R_b : Region of perfect mixing
 R_c : Region of compound vortex
 R_d : Region of dead space
 R_p : Region of piston flow

Fig. 1 Flow model in continuous stirred tank

Fig. 2 Moment M_2, M_3, M_4 obtained from the calculations by the model and that from experiments for 2-flat-blade paddle

1. 数式モデルについて

1.1 数式モデルの概略

攪拌槽内のフローパターンは、死空間領域、押し出し流れの領域、完全混合型の滞留時間分布をもつ領域（以後、完全混合領域と記す）、固体的回転渦領域、短絡の5種類の流動状態から成り立つと考え、プロセスフローシートを描き、それらの混合過程をブロック線図で表示すると Fig. 1 のようになる。混合過程を伝達関数で表示し、物質収支式から系全体の伝達関数 $G(s)$ を求めると Eq. (1) となる。

$$G(s) = \frac{C_o(s)}{C_i(s)} = \frac{\lambda_s(1+\lambda_q-\lambda_s) + e^{-\phi_L'\theta_s}\{1+\lambda_q-\lambda_r-\lambda_s+\lambda_r/(1+\phi_b\theta_s/\lambda_r)\} \times \{\lambda_s^2-2\lambda_s+1-\lambda_q\lambda_s e^{-\phi_L'\theta_s}\}}{(1+\lambda_q-\lambda_s)^2 - \lambda_q\{1+\lambda_q-\lambda_r-\lambda_s+\lambda_r/(1+\phi_b\theta_s/\lambda_r)\} e^{-\phi_L'\theta_s}} \quad (1)$$

攪拌槽の混合の動特性を解析する場合、Eq. (1) を用い

ればよいが、かなり複雑である。そこで、低レイノルズ数域から高レイノルズ数域までの流動状態において最も支配的な因子にのみ着目すると、以下のように3つに大別され、Eqs. (2), (3), (4) と表わされる^{9,10)}。

I 領域: $N_{Re} \leq 50$ の低レイノルズ数域では、死空間領域と押し出し流れ領域の2つからなると考えられる。

$$G_I(s) = \frac{C_o(s)}{C_i(s)} = \frac{e^{-\phi_L'\theta_s}}{(1+\lambda_q) - \lambda_q e^{-(\phi_L'+\phi_L'')\theta_s}} \quad (2)$$

II 領域: $50 < N_{Re} \leq 10^3$ の中レイノルズ数域では、押し出し流れ領域と完全混合領域の2つからなると考えられる。

$$G_{II}(s) = \frac{C_o(s)}{C_i(s)} = \frac{e^{-\phi_L'\theta_s}\{(1+\lambda_q-\lambda_r)(1+\phi_b\theta_s/\lambda_r) + \lambda_r\}}{(1+\lambda_q)^2(1+\phi_b\theta_s/\lambda_r) - \lambda_q(1+\lambda_q-\lambda_r) \times (1+\phi_b\theta_s/\lambda_r)e^{-(\phi_L'+\phi_L'')\theta_s} - \lambda_q\lambda_r e^{-(\phi_L'+\phi_L'')\theta_s}} \quad (3)$$

III 領域: $10^3 < N_{Re}$ の高レイノルズ数域では、完全混合領域、固体的回転渦領域、短絡とから成ると考えられるので、 $\phi_b = 1 - \phi_c$, $\lambda_r = 1 - \lambda_s$ なる関係より、Eq. (1) は

$$G_{III}(s) = \frac{C_o(s)}{C_i(s)} = \lambda_s + \frac{(1-\lambda_s)^2}{(1-\lambda_s) + (1-\phi_c)\theta_s} \quad (4)$$

1.2 モーメントによる考察

提案した数式モデルが混合過程にどのように適用されるかを考察する場合、Eqs. (2), (3), (4) を逆変換して滞留時間分布関数を求め、インパルス応答の実験値と対応させる方法^{8,9)}、Eqs. (2), (3), (4) を周波数解析してパルス応答の実験値と対応させる方法⁸⁾、滞留時間分布関数とインパルス応答の実験値のモーメントを対応させる方法などが考えられる。ここでは、その中のモーメントについて考察する。滞留時間分布関数を $E(t)$ 、見掛け上の平均滞留時間を θ とすると、 $t = \theta$ の周りの n 次モーメント M_n は次式で表わされる。

$$M_n = \frac{\int_0^\infty E(t)(t-\theta)^n dt}{\int_0^\infty E(t) dt} \quad (5)$$

そこで、 $n=2$ の場合の分散 M_2 、 $n=3$ の場合の歪度 M_3 、 $n=4$ の場合の尖鋭度 M_4 について数式モデルの計算値と実験値との比較を行なった。Fig. 2 はその例として平板2枚パドルについて表示している。Fig. 2 からわかるように、分散、歪度、尖鋭度の値は低レイノルズ数から高レイノルズ数になるにしたがって高くなり、高レイノルズ数域では完全混合の場合の $M_2=1$, $M_3=2$, $M_4=9$ にはほぼ近づくことがわかる。また、低レイノルズ数域の実験値はかなりばらついていて、 $N_{Re} \leq 50$ では I 領域、 $50 < N_{Re} \leq 10^3$ では II 領域、 $10^3 < N_{Re}$ では III 領域の数式モデルの計算値が実験値を大体よく表現していることがわかる。

2. 線形反応への適用

2.1 過渡応答について

攪拌槽内の流動状態を考慮して作製した数式モデルの計算値とトレーサ応答の実験値とを比較した結果、数式モデルはかなりよく混合過程を表示し得ることがわかったので、さらにこの数式モデルが線形反応にも適用されることを試みた。線形反応として1次反応を考え、実験が比較的容易なステップ状入力による過渡応答について検討を行なった。滞留時間分布関数を $E(\alpha)$ とすると、この場合の反応過程は $1-F(\alpha)$ 曲線を用いて Fig. 3 のように表わされる。Fig. 3 の左端から流入した流体は、水平方向に右側へ押し出し流れの状態で反応し流出される。ステップ状単位入力を入れた場合の t 時間後の応答は

$$C_o(t) = \int_0^t e^{-k_1 \alpha} E(\alpha) d\alpha \quad (6)$$

と表わされる。

2.2 実験装置および方法

1次反応の実験は水を無水酢酸に比べて大過剰に用いた擬1次反応で行なった。この反応は原料が安価であり、分析が容易である上に弱酸のため装置を破損することが少なく、反応速度定数の値が実験操作、解析に適しているという利点がある。反応速度定数 k_1 は回分操作で反応温度 $10 \sim 40^\circ\text{C}$ の範囲の実験を行ない、それらをアレニウスプロットして求めている。その結果、絶対温度を T とすると次式のように表わされることがわかる。

$$\log k_1 = 4.607 - 2152/T \quad (7)$$

増粘剤の条件として、(i) 反応物質に不活性であること。(ii) 反応物の分析に支障とならないこと。(iii) ニュートン性流体であること。(iv) 安価である上に容易に水に溶け高粘度を得ることができるものなどが考えられ、これらの条件を考慮して種々のポリマーについて検討した結果、ナトロゾール (Hydroxyethyl cellulose) がよいことがわかる。1次反応の過渡応答の実験は、Fig. 4 のヘッドタンク①の粘性溶液を4[cc/sec]で反応槽へ流入させながら、②の無水酢酸と③の粘性溶液を約1:200の割合に調節して4[cc/sec]でコック⑩より系外へ流出させる。ある時間後にコック⑧を止め⑩を切り換えて反応槽に無水酢酸と粘性溶液の混合物をステップ状に流入させるようにする。反応槽の流入濃度が一定であることを確かめてから流出濃度を20秒間隔でサンプリングして定量分析をしている。流入流体は⑨で予熱し、反応槽内の温度も恒温槽で一定に保つようにしている。

2.3 結果と考察

Fig. 5 は反応率について数式モデルの計算値と実験値とを比較するために、平板2枚、6枚パドルを各レイノルズ数についてプロットしている。レイノルズ数が200

Fig. 3 First order reaction process of continuous stirred tank

- ① Head tank of Natrosol solution or water
- ② Head tank of $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$
- ③ Head tank of Natrosol solution
- ④ Head tank of NaOH
- ⑤ Head tank of $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$
- ⑥ Micro pump
- ⑦ Manometer
- ⑧ Cock
- ⑨ Preheater
- ⑩ Three way stop cock
- ⑪ Magnetic stirrer
- ⑫ Reactor
- ⑬ Constant temperature bath

Fig. 4 Experimental equipment for first and second order reaction

Fig. 5 Variation of conversion in relation to N_{Re} for first order reaction

前後で反応率は最大となり、それよりレイノルズ数が小さくなるにつれて急激に反応率は低下している。この主な原因は死空間が増大して有効容積が減少するためと考えられる。低レイノルズ数域ではⅡ領域の数式モデルの代りにⅠ領域の数式モデル、高レイノルズ数域ではⅢ領域の数式モデルで表示されることがわかる。Fig. 6 は過渡応答の立ち上りの例として平板2枚パドルについて表示している。 $N_{Re}=20, 50$ はⅠ領域、 $N_{Re}=2 \times 10^2, 10^3$ はⅡ領域の数式モデルの計算値と実験値をプロットして

Fig. 6 Step response curves of first order reaction

いるが定常状態の反応率と同様にかなりよく一致していることがわかる。なお、Ⅱ領域の数式モデルの各押し出し流れの部分、それぞれ10個の完全混合槽列モデルに置きかえても滞留時間分布やモーメントなどにはほとんど影響しないことがわかったので、反応の計算を簡単にするために各押し出し流れの部分に10個の完全混合槽列モデルに置きかえて解析している。

3. 非線形反応への適用

3.1 反応率について

線形反応の場合には、反応率は滞留時間分布関数にのみ関係するが、非線形反応の場合にはミクロ混合の影響を考えなければならない^{4-6, 13)}。すなわち、Zwietering¹⁴⁾による最大混合 (Maximum Mixedness) の理論と、Danckwerts²⁾による完全分離 (Complete Segregation) の理論とは反応率が異なる。槽内の流体粒子が流入してから経過した時間を年令 (age) α 、その流体粒子が流出されるまでに経過する時間を余命 (life expectation) λ とすると、最大混合の場合には余命の同じ流体粒子は槽内で常に均一に混合されていると考え、定常状態の反応率を求める一般式は次式となる。

$$\frac{dC}{d\lambda} = \frac{E(\lambda)}{1-F(\lambda)}(C-C_i) + R(C) \quad (8)$$

反応速度 R は濃度 C のみの関数である。流出口の濃度は $\lambda=0$ の時の値である。境界条件は $\lambda=\infty$ で $dC/d\lambda=0$ であるが、 $\lambda/\theta=5$ で $dC/d\lambda=0$ として計算して十分であることが確かめられる。また、完全分離の理論では、槽への流入流体はある小さな塊に分離し、その塊内では均一に混合しており他の塊との間に全く物質交換を行わないで流出すると考え、流出濃度は次式で表示される。

$$C_0 = \int_0^\infty E(t) \cdot C(t) dt \quad (9)$$

ここで $C(t)$ は押し出し流れで t 時間経過後の濃度であり、等モルの2次反応の場合には、

$$C(t) = \frac{C_i}{1 + Kt/\theta} \quad (10)$$

となる。Eq. (9) においても積分範囲は零から $t/\theta=5$

で十分な精度が得られることが確かめられる。

3.2 過渡応答について

Zwietering¹⁴⁾ や Danckwerts²⁾ の定常状態における最大混合および完全分離の理論は非定常状態についても考えることができる⁴⁾。すなわち、非定常入力における最大混合モデルは、時刻 t において余命 λ の流体の濃度を $C(\lambda, t)$ とし、余命 λ における最少時間 $d\lambda$ の間の余命をもつ流体についてその余命への流入および流出と反応を考え、物質収支をとり、まとめると次式のような $C(\lambda, t)$ に関する偏微分方程式となる。

$$\frac{\partial C(\lambda, t)}{\partial t} - \frac{\partial C(\lambda, t)}{\partial \lambda} - \frac{E(\lambda)}{1-F(\lambda)} \{C_i(t) - C(\lambda, t)\} + R(C) = 0 \quad (11)$$

初期条件および境界条件は

$$\text{初期条件: } C(\lambda, 0) = C(\lambda) \quad (12)$$

$$\text{境界条件: } (dC/d\lambda)_{\lambda=\infty} = 0 \quad (13)$$

である。

槽の出口における濃度は $\lambda=0$ の時の値として与えられ、

$$C_0(t) = C(0, t) \quad (14)$$

となる。また、 $t=t_0-\lambda$ (t_0 : 一定) なる関係より、(11)式を常微分方程式になおして数値計算することができる。

非定常入力における完全分離モデルの槽の出口濃度は次式で求められる。

$$C_0(t) = \int_0^\infty C(\alpha, t) E(\alpha) d\alpha \quad (15)$$

ここで $C(\alpha, t)$ は、

$$\frac{\partial C(\alpha, t)}{\partial t} + \frac{\partial C(\alpha, t)}{\partial \alpha} + R(C) = 0 \quad (16)$$

$$\text{初期条件: } C(\alpha, 0) = C(\alpha) \quad (17)$$

$$\text{境界条件: } C(0, t) = C_i(t) \quad (18)$$

となり、Eq. (16) は $t=\alpha+t_0$ (t_0 : 一定) なる関係から常微分方程式になおして求めることができる。

3.3 結果と考察

数式モデルの滞留時間分布関数を用いて Eqs. (8), (9) から定常状態における最大混合と完全分離の場合の未反応率 $C_{0M.M.}/C_i$, $C_{0C.S.}/C_i$ を求めることができる。Fig. 7 は一例として平板2枚パドル、 $N_{Re}=2 \times 10^2$ の場合の $C_{0M.M.}-C_{0C.S.}/C_i$ とダムケーラー数 K との関係を種々の反応次数について表示している。Fig. 7 からわかるように最大混合と完全分離の場合の未反応率が一致する1次反応を中心に反応次数が大きくなるにしたがって $C_{0M.M.}-C_{0C.S.}/C_i$ は大きくなり、 $K=20$ で最大となる。逆に1次反応よりも反応次数が小さくなると、 $C_{0C.S.}/C_i$ の値の方が $C_{0M.M.}/C_i$ の値よりも大きくなり反応次数が小さくなるにしたがって $C_{0M.M.}-C_{0C.S.}/C_i$ は小さくなり、 $K=3$ で最小となる。Fig. 8 は平板2枚パドルについて最大混合と完全分離の場合の反応率を各レイノ

Fig. 7 Variation of $C_{0M.M.} - C_{0C.S.}/C_i$ in relation to K for 2-flat-blade paddle

ルズ数について表わし、同じ反応速度の酢酸エチルとカ性ソーダのケン化2次反応の実験を前述の1次反応と同様な方法で行なってプロットしている。実験はFig. 4に示すような実験装置のヘッドタンクに酢酸エチル、カ性ソーダ、ナトロゾールの増粘剤を入れ、反応槽に流入する前に⑪のマグネティックスターラによる小攪拌槽で均一に混合してから反応槽に流入している。数式モデルの計算値は最大混合と完全分離の場合共に高レイノルズ数からレイノルズ数が低くなるにつれて反応率が大きくなり、 $N_{Re}=100\sim 200$ で最大となる。レイノルズ数がさらに小さくなると反応率は減少するが、それは死空間が大きくなり有効容積が減少するためと考えられる。実験値は高レイノルズ数域では最大混合の計算値に近づき、レイノルズ数が小さくなるにつれて完全分離の計算値に近づいて $N_{Re}=100\sim 200$ で最大の反応率となる。次に、ステップ状入力に対する過渡応答は最大混合の場合にはEqs. (11)~(14)、完全分離の場合にはEqs. (15)~(18)にしたがって計算することができる。その一例として、I領域では $N_{Re}=20$ 、II領域では $N_{Re}=2\times 10^2$ 、 10^3 について平板2枚パドルの1/2次反応で $K=3$ をFig. 9、2次反応で $K=5$ をFig. 10に示している。1/2次反応の過渡応答は完全分離の方が最大混合よりも大きいが、2次反応の過渡応答は逆に最大混合の方が完全分離よりも大きくなっている。また、過渡応答の実験として $K=5$ における酢酸エチルとカ性ソーダのケン化反応を行ないFig. 10にプロットしている。2次反応について考えると、定常状態ではFig. 8からわかるように最大混合と完全分離の反応率の差は約0.06であるが、過渡応答の立ち上がりではFig. 10からわかるように $\phi=0.5$ で約0.1となり、 $\phi=2$ でほとんど定常状態の値となる。過渡応答の実験値は定常状態における反応率と同様に低レイノルズ数では完全分離、高レイノルズ数では最大混合の場合の計算値に近づき、 $N_{Re}=100\sim 200$ で未反応率が最も小さくなることがわかり、Fig. 8の定常状態における数式モデルの反応率の計算値と実験値の関係とほぼ同

Fig. 8 Variation of conversion in relation to N_{Re} for second order reaction

Fig. 9 Step response curves of one-half-order reaction

Fig. 10 Step response curves of second order reaction

じになることがわかる。なお、2・3と同様に反応の計算を簡単にするために、II領域の数式モデルの各押し出し流れの部分に10個の完全混合槽列モデルに置きかえて解析している。

結 言

攪拌槽内の流動状態を考慮して死空間、押し出し流

れ、完全混合、固体的回転渦、短絡などを組み合わせて提案した数式モデル⁹⁾とそれらを解析するのに必要な未知のパラメータの値を回分操作によって実測した結果¹⁰⁾を用いて混合過程、線形反応過程について数式モデルの妥当性を検討した。混合に関してはインパルス応答による滞留時間分布関数から得られる2次、3次、4次モーメント、線形反応に関しては一次反応のステップ状入力による過渡応答について数式モデルの計算値と実験値とを対応させた。その結果、数式モデルはかなりよく混合過程、一次反応を表示し、 $N_{Re} \leq 50$ ではⅠ領域、 $50 < N_{Re} \leq 10^3$ ではⅡ領域、 $10^3 < N_{Re}$ ではⅢ領域のような簡単な数式モデルでも表示し得ることがわかった。次に、マイクロ混合が影響する非線形反応について考察する

ために数式モデルをマイクロ混合が最大に起る場合の最大混合と全く起らない場合の完全分離について定常状態の反応率と過渡応答について解析し、実験値をプロットした。その結果、 $N_{Re} \leq 50$ では実験値が完全分離の場合に近づくことからマイクロ混合があまり起らないと考えられ、 $10^3 < N_{Re}$ では実験値が最大混合の場合に近づくことからマイクロ混合が非常によく起っていると考えられる。また、 $50 < N_{Re} \leq 10^3$ では実験値が両者の間に含まれることがわかるので、実験値が両者のどこに位置するかを知ることによってマイクロ混合の程度がわかる。今後は、それらの結果から非線形反応の実験値を一義的に表示し得るマイクロ混合の影響を考慮した数式モデルの研究を行なうつもりである。

Nomenclature

C = concentration	[g-mol/cm ³]	V_b = volume of perfect mixing region	[cm ³]
$C(s)$ = transfer function of concentration	[g-mol·sec/cm ³]	V_c = volume of compound vortex region	[cm ³]
$E(\alpha)$ = residence time distribution function	[sec ⁻¹]	V_d = volume of dead space region	[cm ³]
$F(\alpha)$ = fraction of material in outflow which has been in system for a time less than α	$\left(= \int_0^\alpha E(\alpha) d\alpha \right)$	V_p = volume of piston flow region	[cm ³]
	[—]	α = age of a molecule	[sec]
F = feed rate	[cm ³ /sec]	θ = average residence time	[sec]
F_s = short circuiting rate	[cm ³ /sec]	λ = life expectation of a molecule	[sec]
$G(s)$ = transfer function for the mixing process	[—]	λ_q = q/F	[—]
K = dimensionless rate constant of reaction (Damköhler number)	[—]	λ_r = r/F	[—]
k_1 = first order reaction rate constant	[sec ⁻¹]	λ_s = F_s/F	[—]
M_n = n th order moment	[sec ^{n}]	ϕ = dimensionless time ($=t/\theta$)	[—]
q = circulation rate	[cm ³ /sec]	ϕ_L' = T_L'/θ	[—]
r = interchange rate	[cm ³ /sec]	ϕ_L'' = T_L''/θ	[—]
s = Laplace parameter	[sec ⁻¹]	ϕ_b = V_b/V	[—]
T_L' = $V_p/2(F+q)$	[sec]	ϕ_c = V_c/V	[—]
T_L'' = $V_p/2q$	[sec]	ϕ_d = V_d/V	[—]
t = time	[sec]	ϕ_p = V_p/V	[—]
V = total volume of agitating vessel	[cm ³]	Subscript	
		i = input	
		o = output	

Literature cited

- 1) Aizawa, M.: *Kagaku Kōgyō*, 18, 271 (1967)
- 2) Danckwerts, P.V.: *Chem. Eng. Sci.*, 8, 93 (1958)
- 3) Inoue, I. and Sato, K.: *Kagaku Kōgaku (Chem. Eng., Japan)*, 29, 518 (1965)
- 4) Ichikawa, A. et al.: Preprint for the 5th Symp. of Chem. Eng., 85 (1966)
- 5) Larosa, P. and Manning, F.S.: *Can. J. Chem. Eng.*, 42, 65 (1964)
- 6) Levenspiel, O.: *Chemical Reaction Engineering*, John Wiley (1962)
- 7) Nishimura, H.: *Bessatsu Kagaku Kōgyō*, 11, 1 (1967)
- 8) Takamatsu, T. and Sawada, T.: *Automatic Control Engineers*, 12, 11 (1968)
- 9) Takamatsu, T. and Sawada, T.: *Kagaku Kōgaku (Chem. Eng., Japan)*, 30, 1025 (1966)
- 10) Takamatsu, T. and Sawada, T.: *Kagaku Kōgaku (Chem. Eng., Japan)*, 32, 1115 (1968)
- 11) Taniyama, I. and Sato, T.: *Kagaku Kōgaku (Chem. Eng., Japan)*, 29, 38 (1965)
- 12) Van de Vusse, J.: *Chem. Eng. Sci.*, 17, 507 (1962)
- 13) Worrell, G.R. and Eagleton, L.C.: *Can. J. Chem. Eng.*, 42, 254 (1964)
- 14) Zwietering, Th.N.: *Chem. Eng. Sci.*, 11, 1 (1959)

くむ系の液液平衡のブレイトポイント近くの相関関
口昭洋, 化学工学, **34**, 41~44 (1970)) 3成分系
の高濃度範囲(約20wt%以上)で多くの系に成立つ相関関
出した。すなわち, 有機相内の溶質重量分率を x_w とし水相内
重量分率を y_w とすると

$$\log x_w: (y_w - x_w)/x_w$$

ットはブレイトポイントまで良好な直線となる。この相関法を
データの補間ができ, また, ブレイトポイント濃度の推定もで
20の系に対して推定値と文献値との誤差は $\pm 2.8\%$ である。

エタノール系エステル化反応を伴う蒸留(小松弘昌・
・石川 矯・平田光穂, 化学工学, **34**, 45~52
) 酢酸-エタノールによるエステル化反応系での蒸留実験
er Shaw 型蒸留塔, 充填塔, 棚段塔を用いて行ない, 連続蒸
物質収支の図式検定法, 原料段一段上でのマッチングの方法,
に対する階段作図法を示した。実験の結果, 還流比と反応率には
関係があり, 還流比が増加すると反応率も向上する傾向を得

比は精留効果のみならず反応率にも影響をおよぼす強い要因で
考察された。

式液々接触装置の液膜厚み(上山惟恒・片岡 健・
昭・加藤大三郎, 化学工学, **34**, 53~58 (1970))

系濡れ壁塔の液膜厚みを, 軽液を静止および向流, 並法に流し
について測定し, 液膜厚みに及ぼす軽液の物性, 流下方向の距
び軽液流速などの影響を調べた。その結果, Re_1 の小さい領域
膜厚は流下方向には変化せず, 筆者らの導出した理論式とほぼ
したが, 波の発生しはじめる Re_1 以上になると, 膜厚は流下方
離によって変化した。また, 本研究で行った軽液流速範囲内で
厚は軽液流速の影響をうけなかった。

の物質移動を伴う輸送現象(水科篤郎・竹下俊二・
雄志・児島 英樹・安並正雄, 化学工学, **34**, 59~
970)) 多孔壁円管内を乱流で流し, 壁を通して吹込み
吸出しを伴う場合について実験的検討を行なった。乱流渦の混
は吹込みの増加に伴い増大し, 吸出しの増加に伴って減少
とを認めた。この l をReichardt形で近似して速度分布式を
実験値と比較した結果, 壁面付近を除けば良好な一致を得た。
momentum balanceから流体摩擦係数式を導出し, 実験デー
理した結果, 境界説による理論値とほぼ一致した。

効用伝熱問題の解法についての研究——フローチャート
プロセス方程式との関連について——(吉福功美, 化
学, **34**, 63~69 (1970)) プロセス方程式が非線形の
分方程式で表わされる化学装置の例として順流式多重効用伝熱
取上げ, とくに沸点上昇を無視する場合についてフローチャート
解法の表示とより良いフローチャートの作成を試みた。更にこ
のフローチャートとの関連を考察することによってフローチャ
の構造を明らかにした。

多重効用伝熱問題の種々の設定条件に対するフローチャートを表に
した。

固液二相流における非等速サンプリング誤差の実験(井伊
谷鋼一, 山中彰宏, 化学工学, **34**, 69~74 (1970))

非等速サンプリングによる粒子濃度測定誤差を所要均一粒度を入手
し易い固液(水-ガラス球系)二相流で実験的に求め, 慣性パラメ
タを使って図示し, 実験式を提出した。また, 固気二相流で行なわれ
た従来の実験結果および半理論式と比較検討した結果, 固液二相流で
の実験結果の方が非等速吸引誤差は小さく, 半分位であること,
Watsonの式が比較的本実験データに近いこと, さらに, 平均粒子
径の取り方に問題があること等が判明した。

連続蒸留塔の計算法—三成分共沸蒸留系に対する一手法—
(三増節雄, 綾部孝夫, 中本 肇, 化学工学, **34**, 74~
81 (1970)) 共沸蒸留操作に対する計算法として(1)計算目
的に従い条件を与え, (2)塔頂組成を仮定する。(3)全塔の物質収支
及び熱収支を解く, (4)塔底より(3)の結果を使用して逐次段計算
を行う, (5)塔頂組成が収束する迄繰返し計算を行う, という方法
を提案し, 解の収束性からみても充分実用的な方法であることを示し
た。本法の適用例としてIPA-IPE-水系の共沸蒸留操作についての
計算結果を詳細に示した。

攪拌槽の数式モデルによる混合および線形, 非線形反応の
解析(高松武一郎・沢田達郎・長谷川猛虎・出雲崎昇, 化
学工学, **34**, 81~86 (1970)) 既報⁹⁾で提案した連続攪拌槽
の数式モデルが, 複雑な混合状態を表示することをモーメントによ
って確かめた。線形プロセスとして1次反応の過渡応答が測定されモデ
ルの計算値と比較されている。次に, 非線形反応のマイクロ混合の影響
を考察するために, 2次反応の過渡応答が測定され, 最大混合と完全
分離についてモデルの計算値と比較されている。

<技術報告>

移流動層による湿潤ヒドロゲル乾燥プロセスの開発研究
(小川政英・菅原勇次郎・国井大蔵, 化学工学, **34**, 87~
93 (1970)) 移動層と流動層とを組み合わせた移流動層を応用
すればシリカ, シリカアルミナ, アルミナヒドロゲルを亀裂破砕を発
生せずにきわめて効率よく乾燥できることを発見した。本研究におい
ては移流動層による乾燥プロセスを研究し, ベンチスケールの実験装
置からパイロットプラントを経て工業用連続乾燥装置を開発するまで
の研究を報告した。

<寄書>

プレート型熱交換器における流体の温度分布(岡田克人,
小野実信, 富村俊雄, 大隈寿一, 今野宏卓, 大谷茂盛, 化
学工学, **34**, 93~95 (1970)) 伝熱板裏面に, 数多くの細い
熱電対を取付けて, プレート型熱交換器内を流れる水の温度分布を測
定した。その結果, Re 数が小さくなるにつれて, プレート幅方向の
温度はやや一様性を増す傾向にある。 $Re>500$ では, 温度分布におよ
ぼす器内の流体の上昇流, 下降流の影響はほとんどなく, diagonal
flow, vertical flowの違いによる差違も認められなかった。さらに
 $Re<250$ においては, 自然対流の影響により, 全く特異な温度分布を
示す場合があることがわかった。

液々二相膜状流れ濡れ壁塔の層流流動機構(片岡 健・西
機忠昭・上山 惟恒, 化学工学, **34**, 96~97 (1970))

液々系物質移動機構を調べる基礎的接触装置として, 液々二相膜状流
れ濡れ壁塔を試作し, その流動機構を解析すると共にそれらの液膜厚
みを測定し, 理論値と実測値が良く一致することを明らかにした。

ら旋管内気液2相並流の流れと物質移動に関する一実験(佐
藤雄二・高橋 太, 化学工学, **34**, 98~99 (1970))

流動特性, 物質移動特性に関してら旋管と直管との比較対照を行な
った。空気-水系における酸素放散によって測定した液側総括容量係
数は, 垂直管が最も大きく, ら旋管は水平管と同程度で, ある状態では
ら旋管の方が小さい。このことはフローパターンの変化とともに,
遠心力の作用として定性的説明を与えた。その他二, 三の興味ある所
見を得ている。

抽出蒸留におけるピンチポイントの軌跡(定本省三・頼実
正弘, 化学工学, **34**, 99~102 (1970)) 抽出蒸留における
最小還流比は次のいずれかの還流比のうち, 値の大きい方を選ぶべき
ことを先に報告した。
(I) 塔底から逐次段計算をして, 回収部(原料段)のみならず濃縮
部にもピンチが現れる還流比
(II) 塔頂から計算して, 溶剤段にピンチが現れる還流比
この見地から, 原料と塔頂製品の組成と量を固定して, 溶剤量を種
々変えて塔底から計算し次の結果を得た。
回収部, 濃縮部のピンチ組成および抽出液組成の軌跡はそれぞれ直
線となり, この3直線は一点で交わる。さらに, 原料組成を変化させ
ると, 3直線の交点の軌跡もほぼ直線となる。

流動層による凝集造粒——連続操作での造粒速度と粒径
分布関数について——(原田和夫・藤田仁四郎・吉村 旺,
化学工学, **34**, 102~104 (1970)) 連続操作の気固系流動
層にスプレーノズルを組み合わせて粒子間の凝集による造粒を行なう
方法について検討した。(i) 回分操作での造粒モデルが連続操作に
おいても成立し造粒速度係数 c の概念が適用できることから, 着目粒
子群の物質収支をたて, これより造粒生成物の粒径分布関数を導出
し, 実験結果との良好な一致を認めた。(ii) 連続操作での造粒速度
を表わすものとして, 平均滞留時間 τ での造粒生成物の平均径と原料
粒子の平均径の比を導出し, cr との関係を検討した。そして計算値
と実験値の一致を確かめた。

攪拌槽内の液流の乱れ——各種攪拌翼の場合について(佐
藤行成・上和野満雄・山本一夫, 化学工学, **34**, 104~106
(1970)) 攪拌槽内の液流の乱れを熱線流速計により測定するこ
とについては, すでに報告した¹⁾。本報では, 同方法により, Fig. 1
に示すような攪拌翼の形状・寸法の変化によって, 槽内の液流の乱れ
の強さや分布がどのような影響を受けるかたしを確かめた。すなわち,
Fig. 2~5に示すように, 翼径および, 特に翼幅を大きくすることに
より, 槽内における液流の乱れの強さや分布はかなり均一化されるこ
とがみとめられた。

Laminar Fluid Mechanics of Liquid-Liquid Wetted Wall Column with Two Immiscible Falling Liquid Film Flows. Takeshi Kataoka, Tadaaki Nishiki, Takeo Nakaya and Koretsune Ueyama (Univ. of Osaka Pref.)

Kagaku Kōgaku, **34**, 96~97 (1970)

The liquid-liquid wetted wall column with two immiscible falling liquid film flows was devised as the fundamental contacting apparatus for studying mass transfer in liquid-liquid system and in which laminar fluid mechanics was analysed.

It was found that values of the falling liquid film thickness measured by the theoretical values in laminar flow region of no wave on the liquid film.

An Experimental Study on the Flow and Mass Transfer of Gas-Liquid Concurrent Flow in a Coiled Tube. Yuji Sato, Futoshi Takahashi (Kyushu Univ.)

Kagaku Kōgaku, **34**, 98~99 (1970)

Data on pressure drop, holdup, flow pattern, and liquid phase over-all capacity coefficient K_{La} are reported for air-water cocurrent flow in a coiled tube of 18.5mm inside diameter, 21.4m length, and 250mm radius of curvature in comparison with that of straight tube.

K_{La} in desorption of oxygen were measured by oxygen analyser of membrane electrode type. Values of K_{La} were higher in vertical tube, and of same level in horizontal and coiled tubes (slightly smaller in latter case).

Physical interpretations of flow pattern in relation to K_{La} were attempted. Observation of vibration amplitude is also reported.

The Locus of Pinch Points in Extractive Distillation. Shozo Sadamoto, Masahiro Yorizane (Hiroshima Univ.)

Kagaku Kōgaku, **34**, 99~102 (1970)

It was previously reported that minimum reflux ratio in extractive distillation may happen either as

- (I) reflux ratio for which pinch points appear not only in stripping section (at the feed stage) but also in rectifying section in the plate-to-plate calculation from the bottom upward or
- (II) reflux ratio for which pinch point appears at the solvent feed stage in the calculation from the top downward and the larger of above two ratios should be defined minimum reflux ratio.

As a result, it was found that the loci of liquid compositions at the pinch points in stripping and rectifying sections and of bottom compositions are straight lines these three lines intersect at a single point. In addition, for a change of feed composition, the locus of the points of intersection of three straight lines is approximately straight.

Particle Agglomeration in the Fluidized Bed—Particle Growth Rate and Size Distribution of Agglomerates in Continuous System. Kazuo Harada, Jinshiro Fujita and Masashi Yoshimura (Hitachi Shipbuilding & Engineering Co., Ltd.)

Kagaku Kōgaku, **34**, 102~104 (1970)

The method of particle agglomeration in the continuous gaseous fluidized bed being combined with a spray nozzle was studied. (i) Using the facts that a model of agglomeration mechanism in a batch system was realized and that the concept of the "growth rate coefficient" could be applicable also in a continuous system, the size distribution function of agglomerates was introduced from the material balance of aimed particles. (ii) To express the actual "growth rate coefficient c " for a continuous system the ratios of the various mean diameters of agglomerates at mean residence time τ and feed particles were introduced, and were examined in relation to $c\tau$.

Turbulent Flow in a Stirred Vessel—Effects of impeller types—Yukinari Sato, Mitsuo Kamiwano and Kazuo Yamamoto (Yokohama National Univ.)

Kagaku Kōgaku, **34**, 104~106 (1970)

Succeeding the previous work, turbulence characteristics of liquid flow were investigated in a stirred vessel using hot-wire anemometer. In the present paper, we describe how turbulence characteristics such as intensity, dissipation energy, turbulent diffusivity, etc., were affected by stirring impeller types and sizes. In conclusion, using a larger diameter impeller or especially broader blade-width impeller, these turbulence characteristics of liquid flow are more uniformly distributed in the vessel.

Experiments on Anisokinetic Sampling Errors for Solid-Liquid Two-Phase Flow. Koichi Inoya and Akihiro Yamanaka (Kyoto Univ.)

Kagaku Kōgaku, **34**, 69~74 (1970)

The measuring deviation of particle concentration due to anisokinetic sampling is experimentally evaluated for solid-liquid flow (water-glass beads two phases), in which case the necessary uniform size particles are easily available. The experimental results are shown in the figures and an empirical equation is proposed. These experimental results are also compared with previous experimental results and several other semi-theoretical formulae for solid-gas two-phase flow.

Consequently, it is evident that the anisokinetic sampling errors for solid-liquid flow are nearly half those for solid-gas flow, and that Watson's equation agrees fairly well with our experimental results. On the other hand, the anisokinetic sampling errors depend on which definition of mean particle diameter is used for the inertia parameter.

A Calculation Procedure of Azeotropic Distillation Column. Setsuo Mimasu, Takao Ayabe, Hajime Nakamoto (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.)

Kagaku Kōgaku, **34**, 74~81 (1970)

A calculation procedure for azeotropic distillation column is proposed. It consists of the following steps: (1) specify a set of variables according to the purpose of calculation.

(2) assume the composition of overhead vapor. (3) solve overall mass and heat balance. (4) plate-to-plate calculation from the bottom using the result of (3). (5) repeat these procedures until good agreement is obtained. Further, an improved method to obtain converged solution is presented. IPA-IPW-Water azeotropic distillation system is selected as the example.

An Analysis of Mixing Process, Linear and Non-linear Reaction by the Mathematical Model of Stirred Tank. T. Takamatsu, T. Sawada, T. Hasegawa, N. Izumozaki (Kyoto Univ.)

Kagaku Kōgaku, **34**, 81~86 (1970)

It is confirmed by the moment method that the mathematical model of continuous stirred tank proposed in a previous paper can represent complex mixing condition. The step response of 1st-order reaction for linear process is measured and compared with that computed from the model.

To consider the micromixing effects of non-linear process, the step response of 2nd-order reaction is measured and compared with the calculation based on the proposed model for maximum mixing and complete segregation.

Process Development Studies on Drying of Wet Hydrogel Beads by Moving-fluidizing Bed. Masahide Ogawa, Yujiro Sugawara (Mizusawa Chem. Ind. Co.) and Daizo Kunii (Univ. of Tokyo)

Kagaku Kōgaku, **34**, 87~93 (1970)

Applying the moving-fluidizing bed system, namely a combination of the moving bed of coarse solids with the fluidizing fine particles, it was found that three kinds of hydrogel, i. e. silica, silica-alumina and alumina gel could be dried up effectively without serious cracking or breakage. In this paper, outline of development procedure of the above new drying process was reported, starting from the basic investigation of drying characteristics, and through a bench-scale unit and a pilot plant which resulted in a commercial plant being operated successfully.

Temperature Distribution of Fluid in Plate Type Heat Exchanger. K. Okada, M. Ono, T. Tomimura, T. Okuma (Morinaga Milk Industry Co.), Hirotaka Konno, Shigemori Ohtani (Tohoku Univ.)

Kagaku Kōgaku, **34**, 93~95 (1970)

The temperature distribution on the surface of plate type heat exchanger was measured by thermocouples set at the opposite side of the plate surface which contacted the liquid. It was considered to be similar to the temperature distribution of liquid in heat exchanger, because the plate type heat exchanger had very large heat transfer coefficient. As a result, it was shown that the temperature distribution was more uniform across the plate width as Re number was smaller. At $Re > 500$, temperature distribution was hardly affected by direction of flow (upflow or downflow), or by the position of liquid ports. On the other hand, when $Re < 250$, particular temperature distribution was shown by effect of natural convection of fluid in channel.

Correlation of Tie-Line Data near the Plait Point for Ternary Liquid Systems. Akihiro Iguchi (Musashi Inst. of Tech.)

Kagaku Kōgaku, **34**, 41~44 (1970)

A new method of tie-line correlation was proposed and examined for ternary liquid systems in the literature.

The figures which plotted as

$$\log x_D \text{ vs. } (y_D - x_D)/x_D$$

shows nearly straight line for the region of high solute concentrations of many systems.

By using this linear correlation, it is possible to interpolate the data and to preestimate the solute concentration at plait point.

The errors of estimation were $\pm 2.8\%$ against the literature values for about 20 systems.

Distillation accompanied by Esterification of Acetic Acid-Ethylalcohol System. Komatsu, H., Suzuki, I., Ishikawa, T. and Hirata, M. (Tokyo Metropolitan Univ.) *Kagaku Kōgaku*, **34**, 45~52 (1970)

Experiments on distillation accompanied by the esterification of Acetic acid-Ethylalcohol, using Oldershaw column, packed column, perforated column, were carried out.

A new graphical method to test mass balances of continuous distillation and a matching method between the liquid composition on the feed plate and that on the plate above the feed plate are recommended.

It was found that conversion increased as reflux ratio increased and that reflux ratio was an important factor which had an effect not only on separation but also on conversion.

Liquid Film Thickness in Liquid-Liquid Contact Equipment of Wetted-Wall System. Koretsune Ueyama, Takeshi Kataoka, Tadaaki Nishiki and Daishaburo Kato (Univ. of Osaka Pref.)

Kagaku Kōgaku, **34**, 53~58 (1970)

The liquid film thicknesses of liquid-liquid wetted-wall towers were measured for cases in which core liquids are stationary or are contacting with falling liquids in counter or cocurrent fashions. The effects of the physical properties of the core liquids, the distance of downflow direction and the flow rate of the core liquids, etc., on the film thicknesses were investigated. As a result, in the region of low Reynolds number, the film thicknesses didn't vary in the downflow direction, and nearly coincided with the theoretical equation the authors developed. But, beyond Re , at which waves originate, film thicknesses varied with distance of downflow direction. Further, within the range of flow rates of the core liquids used in this experiment, the film thicknesses were not affected by the flow rates.

Transport Phenomena at High Mass Flux. T. Mizushima, S. Takeshita, Y. Hirata, H. Kojima, M. Yasunami (Kyoto Univ.)

Kagaku Kōgaku, **34**, 59~63 (1970)

A fully developed turbulent flow in a porous-wall pipe with injection and suction flow through the wall was experimentally investigated. It was recognized that the mixing length of turbulent eddy increased with increase of injection rate and decreased with increase of suction rate.

An equation of velocity profile was derived by using an approximation of Richardt's expression for the mixing length of a turbulent eddy. A comparison between calculated and observed results showed that they were in good agreement except near the wall.

Next, an equation was derived from the momentum balance to calculate the friction factor from experimental data. The results were in fairly good agreement with theoretical values by film theory.

Studies on the Method of Solution about the Problem of Multiple-effect Evaporators—On the Relation between the Flow Chart and Process Equation. Isami Yoshifuku (Kagoshima Univ.)

Kagaku Kōgaku, **34**, 63~69 (1970)

As an example of chemical apparatus whose process equation is represented by non-linear simultaneous difference equations, the problem of design of multiple-effect evaporators was chosen.

Especially where boiling point rise can be neglected, it was attempted to represent a method to solve the problem by using a flow chart and to propose a better flow chart. Moreover the structure of the flow chart was revealed by considering the relation between flow chart and process equation.

In addition, a flow chart for various conditions in multiple-effect evaporators was prepared.