capillary	[—]	δ	= convergence factor defined by Eq. (11) or Eq. (14)
$m(r)$ = density function with respect to r for continuous pore distribution	[—]	κ	= tortuosity factor defined as l_0/l
n = reciprocal of standard deviation	[—]	κ_c	= control porosity defined as $\kappa_c = \kappa$ for mono-disperse model and $\kappa_c = \kappa_i$ for bidisperse model
N = total number of sections passed in simulation	[—]	τ	= tortuosity defined by Eq. (10)
N_A = molar flux	[mol/cm ² ·sec]	τ^*	= apparent tortuosity defined by Eq. (12)
P = porosity	[—]		
P_c = control porosity defined by $P_c = P$ for mono-disperse model and by Eq. (16) for bidisperse model			
q = concentration in solution inside porous media [mol/cm ³ -apparent volume including solid portion]			
r = radius of a capillary	[cm]		
r_e = equivalent radius of a capillary defined by Eq. (4)	[cm]		
R = ratio of average macro pore radius to average micro pore radius	[—]		
s = converted radius of a capillary defined as $\log r$			
V = pore specific volume	[cm ³]		
x = distance	[cm]		
β = ratio of macro pore void to micro pore void	[—]		

Subscripts

a	= macro pore
d	= discrete distribution
dev	= standard deviation
exp	= experimental
g	= gaussian distribution
i	= micro pore
m	= mean
max	= maximum
min	= minimum

Overline

-	= average
---	-----------

Literature cited

- 1) Carman, P.C.: "Flow of Gases through Porous Media" Chap. 2, p. 46, Academic Press (1956)
- 2) Currie, J.A.: *British J. Appl. Phys.*, 11, 318 (1960)
- 3) Kawazoe, K., I. Sugiyama and Y. Fukuda: *Kagaku Kōgaku*, 30, 1007 (1966)
- 4) Petersen, E.E.: *A. I. Ch. E. Journal*, 4, 343 (1958)
- 5) Satterfield, C.N. and P. J. Cadle: *Ind. Eng. Chem., PDD* 1, 256 (1968)
- 6) Shiotsuka, T., T. Togami and I. Yokoyama: *Kagaku Kōgaku*, to be published.
- 7) Wakao, N. and T. Funaki: *Kagaku Kōgaku*, 31, 485 (1967)
- 8) Wakao, N. and J.M. Smith: *Chem. Eng. Sci.*, 17, 825 (1962)

多孔質触媒物質系における気体の拡散現象に関する研究*

——前線分析クロマトグラフィーによる有効拡散係数の測定——

浜井 専蔵**・三谷 雅肆**

工学院大学 工学部 化学工学科

結 言

多孔質触媒物質中の気体の有効拡散係数は、固体触媒反応、多孔質吸着剤を用いる吸着操作、あるいはガスク

ロマトグラフィー（気・固）などにおける物質移動速度に関連し、現在まで多くの研究が行なわれている。

有効拡散係数を測定する方法として、反応¹⁾あるいは吸着²⁾を伴う系でそれらの速度を解析して求める方法、またこれらが伴わない系で、直接拡散流束を測定する隔膜法^{9,11)}などが知られている。そして、これらの方法より得られる有効拡散係数は、それぞれ一致する場合もある¹²⁾が、そうでない場合²⁰⁾も少なくなく、したがって、実際に反応あるいは吸着が起こっている系における拡散現象の究明が重要であることを示している。

* <Research on Gaseous Diffusion Phenomena in Various Porous Catalysts—Measurement of Effective Diffusion Coefficient by Frontal Chromatography—>
Received on February 13, 1970

化学工学協会第3回秋季大会（大阪、1969年10月）にて一部研究発表

** Senzo Hamai and Masashi Mitani (Dept. of Chem. Eng., Kogakuin Univ., Tokyo, Japan)

有効拡散係数を吸着の破過曲線から求める場合、Rosen¹⁶⁾ または Masamune ら¹⁵⁾ の解析結果が活用されるが、これは固定層軸方向混合を考慮していない。これが無視できないときは、Babcock ら²⁾ の解が有効と考えられる。本研究では、この解を基礎として、前線分析クロマトグラフィーによる多孔質触媒物質中の有効拡散係数の測定について検討した。そして、この方法を用い、4種の多孔質触媒物質へのエタンの吸着における細孔内拡散現象について実験的検討を行なった。

1. 理論式

吸着における固定層内の軸方向混合を考慮した物質収支は次のようになる。

$$\frac{\partial c}{\partial t} + V \frac{\partial c}{\partial z} - D_L \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = - \left(\frac{\partial q}{\partial t} \right) / m \quad (1)$$

また、充填粒子内では、粒子を球形と見なせば、次のようになる。

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_s \left[\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \left(\frac{\partial q}{\partial r} \right) \right] \quad (2)$$

これらの式から直線平衡 ($q = Kc$) 系に関する破過曲線の解は無限積分形で与えられ、これが更に Eq. (3) の誤差関数の形で近似できることが Babcock らにより示されている²⁾。

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \operatorname{erf} \left[\frac{V_F \sqrt{t} - z / \sqrt{t}}{2 \sqrt{D_0}} \right] \right\} \quad (3)$$

Babcock ら²⁾ が定義した D_0 を変形して表わせば、 $K \gg m$ のとき次式のようになる。ただしここで、 $z = mVt/K$ となることを仮定している。

$$\frac{D_0 K}{m^2 V^2} = \frac{D_L}{m V^2} + \frac{r^2}{15 D_s K} + \frac{r}{3h} \quad (4)$$

破過曲線の解を Eq. (3) で表わし、更に z を mVt/K で置き変えた場合、Eq. (3) の近似は、有効層高、 $X \equiv (3 D_s K / r^2) \cdot (z / mV)$ が大きいほど良く、Babcock らの数値計算によれば、 $X \geq 2.0$ 、($D_s K / hr = 0.051$) で十分である。

2. 実験装置および方法

実験の装置を Fig. 1 に示す。被吸着ガスとしてエタンを、キャリアガスとしてヘリウムを、それぞれ使用した。これらの気体の混合物を、始め吸着剤カラムに付随するバイ・パスを通過させ、その濃度が十分一定した後、カラムに導入した。カラムは硬質ガラス製で、内径は 0.5cm、充填層高は 3~10cm であった。ヘリウム流量は 0.5~1.5cc/sec、エタン濃度は 0.1~0.5% であり、常圧および温度範囲、-50~+50°C の下で実験を行なった。気体系の分子拡散係数は Chapman-Enskog 式より得た。

Fig. 1 Schematic diagram of apparatus

用いた固体試料はモレキュラシーブ 5A, 13X, 活性炭およびシリカ・アルミナの 4 種であり、それぞれヘリウム気流中で 300, 150, 200°C (6 時間) で活性化したものを用いた。また試料は 16~20, 32~42, 42~60, 60~80, 80~100 mesh 破砕物を使用した。

有効層高、 X については、モレキュラシーブ (16~20 mesh) の場合、 $X \approx 10 \sim 20$ 、($D_s K / hr \approx 0.04 \sim 0.06$)、活性炭とシリカ・アルミナの場合、 $X \approx 20 \sim 200$ 、($D_s K / hr \approx 0.04 \sim 0.5$) であった。

実験に先だち、吸着保持時間以外の遅れ時間を、アルゴンをトレーサーとして、種々のキャリアガス流速の下で求めた。また充填試料の無い条件で装置内の混合の影響を調べ、以後の実験においてこれが無視できることを確認した。

3. 実験結果と考察

3.1 吸着平衡定数

先に示した実験装置を用い、流通法により各試料に対するエタンの吸着平衡関係を求めた。Figs. 2, 3 に示すように、各温度について直線平衡の関係が得られたが、この直線の勾配より平衡定数、 K の値を求め Table 1 にあげた。また、各温度において得られた平衡定数を $1/T$ に対してプロットし Fig. 4 に示す直線関係を得た。これより吸着熱、 ΔH を求めた結果、Table 1 に示すごとく、全試料に対して 5~6kcal/mol の値が得られた。

Antonson¹⁷⁾ らはモレキュラシーブ 4A に対するエタンの吸着平衡定数を求めているが、これより ΔH を求めた結果、5.6kcal/mol の値が得られた。また Kiselev は Cabon-Black 上での正パラフィン炭化水素の吸着における ΔH とパラフィン炭素数との関係を報告¹⁴⁾ しているが、それによるとエタンに対して約 5kcal/mol の値を示すことがわかる。

Fig. 2 Equilibrium adsorption curve for 5A molecular sieve

Fig. 3 Equilibrium adsorption curve for 13X molecular sieve and activated carbon

Table 1 Adsorption equilibrium constant and heat of adsorption			
Catalyst materials	Temp. [°C]	K [—]	ΔH [kcal/mole]
5A sieve	50	274	5.34
	25	496	
	0	1150	
	-25	3250	
	-35	5300	
13X sieve	25	210	5.85
	15	251	
	0	545	
	-25	1610	
Activated carbon	50	300	6.22
	40	410	
	25	765	
Silica-alumina	-30	90	5.56
	-40	193	
	-50	307

Fig. 4 Temperature dependence of equilibrium adsorption constant for each porous catalyst

(a) c/c_0 vs. t (b) E vs. $V_F\sqrt{t} - z/\sqrt{t}$
Fig. 5 Breakthrough curve

3・2 軸方向混合

Eq. (4) 中の D_0 を求めるため、まず前線分析クロマトグラフより得られる破過曲線を誤差関数プロットに変換した。Fig. 5 にその一例を示す。そしてこれは c/c_0 が 0.1~0.9 の間で 0.1 間隔でプロットされている。この直線の勾配は Eq. (3) から明らかなように、 $1/2\sqrt{D_0}$ に相当する。種々の流速の下で D_0 を求め、 $D_0 K/m^2 V^2$ を $1/V^2$ に対してプロットした。それが Figs. 6~7 であり、各試料に対し直線関係が得られた。Eq. (4) から明らかなように、この直線の勾配は軸方向混合に関係し、縦軸切辺は粒子拡散と粒子外境膜拡散に関係する。

軸方向混合係数は従来分子拡散とうず流拡散寄りの和と考えられてきた¹³⁾ が、最近次の式が用いられている⁵⁾。

$$D_L = \frac{D_{AB}}{\tau} + \frac{0.5 \cdot (2rV)}{1 + (\beta D_{AB})/(2rV)} \quad (5)$$

右辺第 2 項はうず流拡散および層内半径方向拡散に関係し、 β は粒子の充填状態あるいは充填層 channel 間の拡

Fig. 6 $1/V^2$ vs. $D_0 K/m^2 V^2$, for 5A molecular sieve

Fig. 7 $1/V^2$ vs. $D_0 K/m^2 V^2$, for silica-alumina

散の型式により決まるとされている⁶⁾。Edwards ら⁵⁾ は $0.008 < Re_p < 50$ 、Ar-Air 系に対して、 $1/\tau = 0.73$ 、 $\beta = 9.7$ の値を得、 Re_p の約 0.5 以下で混合が分子拡散支配域にあったことを報告している。本実験でも Re_p は 0.1~0.6 と小さく、また Figs. 6~7 の直線性より D_L に対し Eq. (5) の右辺第 1 項のみを考慮して充填層迷宮度、 τ を Table 2 のごとく得た。一般にクロマトグラフの充填剤では、 τ は大略 1.1~2.5 の値を示すと言われている⁶⁾ が、本実験では、粒子が小さくなるにつれ、この値は増加し、モレキュラシーブ 5A、および活性炭について 1.5~2.5、13X について 1.2~1.5 の値を示した。また、シリカ・アルミナの場合は、これより大きく、3 以上に達するものもあった。Smith らは本実験と同程度の粒径をもつシリカゲルについて τ の値を求めているが、それによると、粒子が小さくなるにつれ、 τ は 1.4~1.7 と増加している¹⁷⁾。

3・3 細孔内拡散

Figs. 6~7 の直線関係において、その縦軸切辺は細孔内拡散と境膜拡散に関係し、Eq. (4) の右辺第 2 項と 3 項の和に相当する。第 3 項は境膜物質移動係数を含み、これは若尾らの得た次式¹⁹⁾ より計算できる。

$$Sh = 2.0 + 1.45(Sc)^{1/3} \cdot (Re_p)^{1/2}, \quad Re_p < 100 \quad (6)$$

$$\left. \begin{aligned} Sh &\equiv 2hr/D_{AB} \\ Sc &\equiv \nu/D_{AB} \\ Re_p &\equiv 2ru/\nu \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

したがって、 h は流速に依存することになるが、16~20 メッシュ粒子での実験の場合、 Re_p は 0.3 前後と小さく、更に流速範囲も小さいため、 Sh を平均的に一定と見なした。そしてその平均値は Re_p の最大および最小のものから得られる Sh の算術平均値を採用した。そうしたことによって生ずる誤差は、最終的に得られる細孔

Table 2 Axial dispersion coefficient and tortuosity factor

Catalyst materials	Particle radius [mesh]	Particle radius [mm]	m [—]	Temp. [°C]	D_L [cm ² /sec]	τ [—]
5A sieve	16–20	0.460	0.87	50	0.370	1.69
	"	"	"	25	0.340	1.51
	"	"	"	0	0.269	1.65
	"	"	"	–36	0.216	1.68
	32–42	0.213	0.85	25	0.268	1.92
	42–60	0.150	0.90	25	0.283	1.81
	"	"	"	0	0.175	2.53
	60–80 pellet	0.107 1/16 in.	0.93 0.92	0 0	0.181 0.371	2.44 1.17
Activated carbon	16–20	0.460	0.90	50	0.346	1.70
	"	"	"	40	0.378	1.48
	"	"	"	25	0.284	1.81
	42–60	0.150	0.81	40	0.251	2.22
	"	"	"	25	0.222	2.31
Silica-alumina	16–20	0.460	0.61	–30	0.171	2.12
	"	"	0.73	–40	0.183	1.85
	"	"	0.73	–50	0.102	3.06
	42–60	0.150	0.76	–40	0.112	3.02
	80–100	0.082	0.81	–40	0.0915	3.69
13X sieve	16–20	0.460	0.90	25	0.384	1.34
	"	"	"	15	0.300	1.61
	"	"	"	0	0.376	1.18
	"	"	0.88	–25	0.321	1.17
	42–60	0.150	0.90	0	0.296	1.50
	80–100	0.082	0.90	0	0.296	1.50

内拡散係数について平均 $\pm 2\%$ であったが、活性炭の 25°C およびシリカ・アルミナでの -50°C に限り、前者は $\pm 6.4\%$ 、後者では $\pm 17\%$ とかなり大きな誤差を示した。

さて、上記のようにして境膜拡散項を評価して、Figs. 6~7 のプロットから細孔内拡散係数を求めた。

一般に細孔内拡散は細孔内での気相拡散と表面拡散の和と考えられ、有効拡散係数、 KD_e は、本実験のように K が十分大きいとき、次式で表わされる。

Fig. 8 Temperature dependence of effective diffusion coefficient. (The dashed line represents D_p predicted by Eq. (9))

Table 3 Effective diffusion coefficient

Catalyst materials	Temp. [°C]	$(D_0K/m^2V^2) \times 10^3$	Sh	$r/3h$	$r^2/15D_0K \times 10^3$	$D_0K \times 10^2$
5A sieve	50	4.75	3.13	0.766	3.98	3.54
	25	5.70	3.20	0.855	4.84	2.97
	0	5.90	3.10	1.03	4.87	2.90
	-25	5.90	3.10	1.21	4.69	3.02
	-35	4.70	3.21	1.26	3.44	4.10
13X sieve	25	4.50	3.20	0.855	3.64	3.88
	15	5.00	3.23	0.900	4.10	3.44
	0	5.20	3.17	0.990	4.21	3.35
	-25	5.80	3.34	1.13	4.67	3.02
Activated carbon	50	3.10	3.14	0.767	2.93	4.81
	40	3.20	3.24	0.781	2.02	7.00
	25	3.35	3.24	0.846	0.90	15.7
Silica-alumina	-30	6.10	3.27	1.19	5.91	2.38
	-40	3.20	3.28	1.27	1.98	7.12
	-50	2.00	3.18	1.42	0.58	24.3

$$KD_e = D_p + KD_s \quad (8)$$

実験より得られた KD_e の値を Table 3 にあげた。また、これを $1/T$ に対してプロットし Fig. 8 に示した。図には次式の parallel pore モデルから得られた細孔内気相拡散係数、 D_p を併示した。

$$\frac{1}{D_p} = \frac{k^2}{\epsilon_a} \left(\frac{1-\alpha x}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{KA}} \right) \quad (9)$$

本実験でエタンの濃度は十分小さいため、 αx の項は無視して計算した。また k^2 の値に対しては河添¹¹⁾、および著者⁹⁾ の隔膜法により得た実測値を採用した。 ϵ_a と D_{KA} の値は河添らのモレキュラシープおよび活性炭に対する物性値¹¹⁾ より得た。シリカ・アルミナに対しては若尾らの得た物性値²⁰⁾ を使用したが、 H_2-N_2 系での隔膜法による有効拡散係数および拡散流速のデータが著

者らの値ときわめて良く一致している。

Eq. (9) はミクロ孔を考慮していないが、実測値 k^2 の値はこの式を仮定して得られており、また、隔膜法ではマクロ孔拡散支配となる場合が多く、この方法による有効拡散係数と吸着系での値との比較において問題はない。結果はモレキュラシープ 5A の場合、 KD_e は D_p と一致し、ここでの拡散はマクロ孔気相拡散支配であるものと思われる。しかし、0°C 以下では KD_e は D_p より大きくなる傾向を示し、表面拡散の影響を示唆するものと考えられる。

活性炭とシリカ・アルミナの場合、 KD_e は温度降下に伴い増加する傾向を示し、表面拡散の影響が考えられる。そしてこれは D_p の 10 倍以上にも達している。

モレキュラシープ 13X については、Fig. 8 に示すように KD_e の値は D_p より約 40~50% 大きい値を示したが、温度による変化はほぼ同じ傾向にある。ここで D_p は著者らの隔膜法による N_2-H_2 系から得た $k^2(3.3)$ に基づくものであるが、吸着を伴う系、すなわち $H_2-C_2H_4$ 、 $N_2-C_2H_4$ からは 2.0~2.4 の k^2 値を得ており⁹⁾、これについて求めた場合、図に示すように D_p は実験値 KD_e ときわめて良く一致している。しかしながら、5A* についてはむしろ非吸着系から得られた k^2 に基づく方が良く、13X の場合と一致した結果を示さなかった。

16~20 メッシュ以下の粒子についての実験では、Eq. (4) の右辺第 3 項は十分小さくなり、境膜拡散の効果は無視できるものと思われる。そしてこのことは、シリカ・アルミナ (Fig. 7) と活性炭のより小さい粒子に対する $1/V^2$ 対 D_0K/m^2V^2 関係が原点に達する直線となっていることから首肯できる。しかしながら、モレキュラシープ 5A と 13X では、この直線は原点を通過せず、正の切辺を示している。しかもこれは異なる粒径に対すべて同一であり、粒子内拡散抵抗によるものではないことになる。また、境膜拡散が無視できることは先に示した。

ここで用いた試料は、細孔構造が二元分散構造をなしており、拡散がマクロ孔からミクロ孔直列の型式が支配的となっており、更に、マクロ孔拡散抵抗が無視できる程度のものであれば、この程度粒径を変えても変わることはないミクロ孔拡散抵抗が依然存在することも考えられる。そしてこのことは、モレキュラシープは数 Å の小さいミクロ孔を有していることから推測される。ただし、ここでマクロ孔とはペレット成形時にできる微粒子 (ミクロ孔のみを有する) 間空隙と考えている。このような現象は活性炭とシリカ・アルミナに対しては認められなかったが、これらの場合、表面拡散が顕著となり、そして吸着がほとんどミクロ孔内で起こることから、ここでの拡散抵抗はきわめて小さいものになったと思われる。

* 本実験で使用了 5A (1/16 in pellet) については隔膜法の実験を行っていないが、5A (1/8 in) では N_2-H_2 系での k^2 は 3.1、 $H_2-C_2H_4$ 系では 2.6 となった。Fig. 8 の D_p は河添らの N_2-Kr 系から得られた k^2 値 (3.4) を使用した。

3.4 表面拡散

表面拡散の効果が顕著であると考えられる活性炭とシリカ-アルミナに対し Eq. (8) を活用して表面拡散係数, D_s を評価した。これを Fig. 9 に $1/T$ に対してプロットした。得られた D_s は約 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ の値を示したが, Vycor ガラスにおけるエタンの表面拡散に対し, Barrer らは $10^{-4} \sim 10^{-3}$ ⁹⁾, また, Gorring らはシリカ・アルミナに対し $10^{-5} \sim 10^{-4}$ の値を得た⁹⁾。

次の式より得られる表面拡散の活性化エネルギーは一般には正で, 吸着熱の大略 1/2 から 2/3 の値にあるといわれている⁹⁾。

$$D_s = D_{s0} \exp\left(\frac{-E_s}{RT}\right) \quad (10)$$

Smith ら¹⁸⁾ はシリカゲルでの C_3H_8 と $n-C_4H_{10}$ の表面拡散において, E_s に対し, それぞれ 4.5 および 4.4 Kcal/mol の値を得た。そして, それぞれ吸着熱の 76% および 56% であったと報告している。しかしながら, 本実験からは, Fig. 9 で明らかなように, 見掛け E_s は負の値となるが, これと同様なことが越後谷らの結果にも認められる¹⁹⁾。

一方, Gilliland らは C_3H_8 と $i-C_4H_{10}$ の Vycor ガラス上での表面拡散係数を測定し, 単一層吸着以下の表面濃度においては, D_s は吸着量と共に急速に増加することを認めた⁷⁾。本実験では, 活性炭およびシリカ・アルミナの平衡時での吸着量は単一層形成に要する量に比較して十分小さく, また温度降下に伴い吸着量は著しく増加した。一般に表面拡散に対する活性化エネルギーは小さいことから, 吸着量増加による D_s の増加が顕著となったとき, 見掛け Fig. 9 のようになることも考えられる。

D_s を評価するにあたり, Eq. (8) を活用したが, ここでの D_p は Eq. (9) より得られたものである。この式では k^2 に対して隔膜法の実験より得られた値を使用しており, したがって D_p は吸着過程での値に一致しないことも考えられる。すなわち, 吸着系では隔膜法の場合に

Fig. 9 Temperature dependence of effective surface diffusion coefficient

比べ, ミクロ孔拡散の寄与がより大きくなり, 平均値としての D_p は小さくなることが考えられる。しかし, いま拡散はすべて表面拡散によるものと仮定して, D_e を表面拡散係数と見なし, さきに述べた D_s の傾向と大きく変わることはない (Fig. 9)。そして正当な表面拡散係数はこの D_e と D_s の間の値をとるものと思われる。

総 括

4 種の多孔質触媒物質に対するエタンの吸着実験を行ない, 種々の温度における吸着平衡定数を求めた。

前線分析クロマトグラフィーにより多孔質触媒物質中の気体の有効拡散係数を求める際, 軸方向混合を考慮した Babcock らの破過曲線近似解が適用できることを確かめた。そして, この方法より各触媒物質についてのエタンの吸着系における有効拡散係数を求めた結果, モレキュラシーブ 5A, 13X 中での拡散はマクロ孔気相拡散支配であったものと思われる。活性炭とシリカ・アルミナの場合, 得られた有効拡散係数は parallel pore モデルによる推算値より 10 倍以上にも達するものも見られ, 表面拡散の効果が考えられる。そして, これらの系から表面拡散係数を評価し, 考察を加えた。

Nomenclature

c	= gas concentration in the intraparticle space	h	= mass transfer coefficient	[cm/sec]
	[mol/cm³]	K	= adsorption equilibrium constant	[—]
c_0	= gas concentration at input face of bed	k^2	= tortuosity factor for intraparticle gas diffusion	[—]
D_{AB}	= binary gas diffusion coefficient	M	= molecular weight	[g/mol]
D_e	= effective diffusivity of porous medium	m	= ratio of void fraction to solid bed fraction	[—]
D_{KA}	= Knudsen diffusivity	q	= adsorbate concentration	[mol/cm²]
D_p	= effective intraparticle diffusion coefficient	R	= gas constant	[cal/mol·°K]
	[cm²/sec]	Re_p	= Reynolds number = $2ru/\nu$	[—]
D_L	= effective axial dispersion coefficient	r	= radius of the spherical particle	[cm]
D_s	= surface diffusion coefficient	Sc	= Schmidts number = ν/D_{AB}	[—]
D_o	= overall dispersion coefficient	Sh	= Sherwood number = $2hr/D_{AB}$	[—]
E_s	= activation energy for surface diffusion	T	= temperature	[°K]
ΔH	= heat of adsorption			
	[kcal/mol]			

t	= time	[sec]	z	= axial distance	[cm]
u	= carrier gas velocity based on area of empty bed	[cm/sec]	α	= $1 - \sqrt{M_A/M_B}$	[-]
V	= carrier gas velocity in the interparticle space	[cm/sec]	β	= constant in Eq. (5)	[-]
V_F	= $V/1 + (K/m)$	[cm/sec]	ϵ_a	= macro-pore void fraction	[-]
x	= mol-fraction	[-]	τ	= tortuosity factor for axial dispersion	[-]
			ν	= kinematic viscosity of fluid	[cm ² /sec]

Literature cited

- 1) Antonson, C. R. and J. S. Dranoff: *Chem. Eng. Progress Symp. Series*, **63**, No. 74, 61 (1967)
- 2) Babcock, R. E., D. W. Green and P. H. Perry: *A. I. Ch. E. Journal*, **12**, 922 (1966)
- 3) Barrer, R. M. and J. A. Barrie: *Proc. Roy. Soc. (London)*, **213A**, 250 (1952)
- 4) deBoer, J. H.: "The Dynamical Character of Adsorption", p. 97, Oxford Univ. Press, London (1953)
- 5) Edwards, M. F. and J. F. Richardson: *Chem. Eng. Sci.*, **23**, 109 (1968)
- 6) Giddings, J. C.: "Dynamics of Chromatography, Part I", Dekker, New York (1965)
- 7) Gilliland, E. R., R. F. Baddour and J. L. Russell: *A. I. Ch. E. Journal*, **4**, 90 (1958)
- 8) Goring, R. L. and A. J. deRosset: *J. Catalysis*, **3**, 341 (1964)
- 9) Hamai, S. and M. Mitani: *Kagaku Kōgaku (Chem. Eng., Japan)*, **34**, 170 (1970)
- 10) Iwasaki, M. and E. Echigoya: *ibid.*, **32**, 993 (1968)
- 11) Kawazoe, K., I. Sugiyama and Y. Fukuda: *ibid.*, **30**, 1007 (1966)
- 12) Kawazoe, K.: *ibid.*, **31**, 354 (1967)
- 13) Keulemans, A. I. K. and A. Kwantes: "Vapour Phase Chromatography", p. 15, Butterworths, London (1957)
- 14) Kiselev, A. V.: *Quarterly Reviews*, **15**, 99 (1961)
- 15) Masamune, S. and J. M. Smith: *A. I. Ch. E. Journal*, **11**, 34 (1965)
- 16) Rosen, J. B.: *Jour. Chem. Phys.*, **20**, 387 (1952)
- 17) Schneider, P. and J. M. Smith: *A. I. Ch. E. Journal*, **14**, 762 (1968)
- 18) Schneider, P. and J. M. Smith: *ibid.*, **14**, 886 (1968)
- 19) Wakao, N., T. Oshima and S. Yagi: *Kagaku Kōgaku (Chem. Eng., Japan)*, **22**, 780 (1958)
- 20) Wakao, N. and T. Funaki: *ibid.*, **31**, 485 (1967)
- 21) Wakao, N., H. Kimura and M. Shibata: *Journal Chem. Eng. Japan*, **2**, 51 (1969)

多成分系の蒸留に関する研究*

西 野 晴 生**

千代田化工建設株式会社

ま え が き

多成分系蒸留において、原料段における物質および熱収支と原料の予熱状態をあらわす q -値との関係は、これまであいまいなままに残されてきた問題の 1 つである。本報では原料段付近にピンチポイントを仮定するとき、このピンチポイント組成が原料段の物質および熱収支から得られることを示し、これによって、原料が過熱または沸点以下の状態にある場合も含めた q -値の定義とその計算方法を明確にした。

また、これまでは最小還流比は与えられた q -値に対して求められてきたが、ここでは原料供給量を基準とした

濃縮部と回収部の内部還流量をそれぞれ加え合わせた量を最小にするような q -値の存在することを見出し、その条件式を導いた。これは最小内部還流蒸留とでも言うべき状態に対応する条件式である。

また、通常の設計計算においては与えた末端組成に対する理論段数と還流比の関係は Gilliland³⁾ の相関を用いて計算されるが、この欠点は原料段の位置を与えないことと、経験的な相関であるため適用限界を予測することが困難な点にある。そのため、原料段の位置は別の近似的な方法で求め、これらをもとに最終的には逐次段計算など別な方法でチェックしなければならない。末端組成を与えて解析的に還流比、理論段数および原料段位置の関係を求める方法としては、Underwood²⁾ の方法および平田¹⁾ の方法などがある。しかし、Underwood の方法は複雑すぎて実用的でなく、平田の方法は簡単ではあ

* <Studies on Multi-Component Distillation>

Received on June 11, 1969

** Haruo Nishino (Chiyoda Chem. Eng. & Const. Co., Ltd., Yokohama, Japan)

Mach-Zehnder 干渉計による高温噴流の研究 (堀越長次, 化学工学, 34, 1067~1071 (1970)) 断面が長方形である水平ノズルから噴出する高温噴流について実験的研究をおこなった。光源には単色光を用い、Mach-Zehnder 干渉計によって、高温噴流の干渉縞を写真撮影した。噴流内の屈折率は、軸流の軸に対して対称になるような直円錐体の領域の模型を考えた。この場合、フリンジの移動と屈折率に関しては、Abel の積分方程式が成り立ち、この積分方程式を近似計算することにより、ノズル軸上における屈折率を正確に求めることができた。求められた屈折率からノズル軸上の空気密度および温度分布を求めた。また、この温度分布をサーミスタ温度計を用いて直接に測定した結果と比較検討した。その結果、ノズル軸上の多数の点の温度を同時に測定することに関しては、温度計を用いて直接測定するよりも、フリンジの移動による方法の方が、すぐれていることがわかった。

充填塔における多孔質板からの抽出について (城塚正・戸上貴司・広田正昭, 化学工学, 34, 1072~1079 (1970)) 固液抽出の機構を人工担体のモデル系とビートをを用いた応用例について実験と理論の両面より検討した。固体内の有効拡散係数を測定し、これが一定の物性値として取り扱えることを示した。多孔質板充填層の出口濃度を表わす理論解を導き数値解を得た。多孔質板充填に伴う拡散の阻害比を実験的に求め出口濃度の補正法を示した。充填層による実験を行ない、これが数値解とよく一致することを示し、固液抽出の理論的取り扱いの可能性を示した。

多孔性媒体内における有効拡散係数について (城塚正・戸上貴司・横山功, 化学工学, 34, 1079~1086 (1970)) 多孔質媒体の見掛け tortuosity を convergence factor と tortuosity factor に分けてそれぞれに 2 種の pore disperse model, 3 種の pore path model を導入した。各モデルについて convergence factor は細孔分布より、tortuosity factor は Monte Carlo Simulation により決定した。これらの要因を考慮した理論は粒状層、多孔質板の液相で実験した結果および文献のガス系の結果を比較的良好に説明することを示し、apparent tortuosity の推算の可能性を示した。

多孔質触媒物質系における気体の拡散現象に関する研究——前線分析クロマトグラフィーによる有効拡散係数の測定—— (浜井専蔵・三谷雅雄, 化学工学, 34, 1086~1092 (1970)) 前線分析クロマトグラフィーにより多孔質触媒物質中の気体の有効拡散係数を求める際、軸方向混合を考慮した Babcock らの破過曲線近似解が適用できることを確かめた。そして、この方法により 4 種の触媒物質についてのエタンの吸着における有効拡散係数を求めた。その結果、モレキュラサイズ 5 Å と 13 Å の場合、これらの値は parallel pore モデルによる値に一致したが、活性炭とシリカ・アルミナの場合、表面拡散の効果が顕著なることを認めた。

多成分系の蒸留に関する研究 (西野晴生, 化学工学, 34, 1092~1099 (1970)) 連続蒸留塔において原料段付近にピンチポイントがある場合、原料段組成であらわした新しい q -value を用いて原料段の熱収支をとり、このときの原料段組成を与える式を導いた。この原料段組成は最小還流比に対するものである。そして、これは末端組成と還流比を与えるとき最小の理論段数と最適な原料供給位置を与えていることを数値例によって示した。

熱交換システムの最適な構成 (西村肇・平泉泰・鈴木栄二, 化学工学, 34, 1099~1107 (1970)) 化学プロセスシステムでは近年の大型化に伴って熱的操作を最経済的におこなうことが重要な意味をもってきた。本論ではこのような最適システムを構成する問題に対して、理想的熱交換システムを定義し、最適構成をうるための定理をみちびいた。これらの定理にしたがえば理想的な場合に対する最適熱交換システムの構成が簡単な判定基準と手続きによって容易に求められる。

<化学工学データ>
メチルエチルケトン、酢酸メチル~アルコール二成分系の混合熱 (長田勇、田子修、高橋武士, 化学工学, 34, 1107~1112 (1970)) メチルエチルケトンおよび、酢酸メチルとアルコールより成る 10 種の 2 成分系の過剰エンタルピーを、25° および 35°C で測定した。実測値は Redlich-Kister 式で表わされ、その定数は最小二乗法で決定された。

イソプロパノール・水・塩系の気液平衡データ (大江修造・横山公彦・中村正一, 化学工学, 34, 1111~1115 (1970)) イソプロパノール、水系の共沸点の消滅に有効な塩を見出す目的で 12 種の塩につき大気圧下で気液平衡を測定した結果、酢酸カリウムが最も効果的な塩であることがわかった。酢酸カリウムを 7.4 重量%、37.5 重量%と飽和 (室温) に溶解させた場合を測定し、 $x-y$ 曲線を得た。

<寄書>

高粘度液におけるらせん形翼の攪拌所要動力 (永田進治・西川正史・五嶋真治・中島正登, 化学工学, 34, 1115~1117 (1970)) 高粘度液に対する混合効果の優れているリボン翼のピッチおよび槽壁とのクリアランスを考慮し羽根枚数をも含めて次の相関式を得た。

$$N_p = 52.5 \{ (D-d)/d \}^{-0.5} (n_p d / S)^{0.5} Re^{-0.1}$$

また案内円筒付スクリュウ翼に対しては槽径 D のかわりに案内円筒径 D' を使用することにより上式が適用できる。

干渉計による炎の温度分布測定-濃度分布の影響について (佐藤厚・杉山幸男, 化学工学, 34, 1117~1119 (1970)) 気体の屈折率は主として温度と濃度によって変化する。炎中には両者の分布が存在しており、干渉計によって測定される屈折率からたどるに炎の温度を決定することは困難である。ここでは $CO-H_2$ -air 予混合炎について、干渉計によって屈折率分布を求めると同時に、ガスクロマトグラフによって濃度分布を実測し、気体の濃度変化によって干渉計で測定される温度がどのように影響されるかについて検討した。

気液接触多孔板塔の逆流現象 (城塚正・荒川秀夫, 化学工学, 34, 1119~1121 (1970)) 気液接触多孔板上の液が、ガス流量ステップ増加にともない、段上から溢流管内へ、インパルス的に逆流する現象をトレーサーを用いた実験で明らかにした。その応答は溢流管内へ、流量変動と同時に濃度インパルスを加えた場合と同じであった。

Vapor-Liquid Equilibrium Data of Isopropanol-Water-Salt Systems, S. Ohe, K. Yokoyama and S. Nakamura (Ishikawajima-Harima Heavy Ind. Co.)

Kagaku Kōgaku, 34, 1112~1115 (1970)

Salt effect in vapor-liquid equilibrium was studied on isopropanol-water system of azeotropic composition at atmospheric pressure. Among twelve kinds of salt tested, potassium acetate was found to be most effective. The x - y curves of isopropanol-water-potassium acetate system were obtained with the concentrations of 7.4 wt. %, 37.5 wt. % and saturation at the room temperature for the salt, respectively.

Power Consumption of Helical Mixer for the Mixing of Highly Viscous Liquid, S. Nagata, M. Nishikawa, S. Gotoh and M. Nakajima (Kyoto Univ.)

Kagaku Kōgaku, 34, 1115~1117 (1970)

An equation to estimate the power consumption of the ribbon mixer in the mixing of highly viscous liquids was derived.

Including the effect of pitch, clearance and number of blades, the following equation was obtained.

$$N_p = 52.5 \left(\frac{D-d}{d} \right)^{-0.8} (n_p d / s)^{0.5} Re^{-1}$$

For the screw mixer with draft tube, this equation is also applicable taking the diameter of draft tube D' , in place of the vessel diameter D .

Interferometric Measurements of Temperature Distributions of Flames. —Influence of Concentration Distributions—A. Sato and S. Sugiyama (Nagoya Univ.)

Kagaku Kōgaku, 34, 1117~1119 (1970)

The gaseous refractive index varies primarily owing to changes in temperature and in concentration. In a flame, heat and mass transfer processes occur simultaneously with chemical reactions, and the refractive index field of a flame usually is a consequence of simultaneous variation of temperature and concentration, and in quantitative work the separation of these two main interrelated variables must be considered. Therefore, interferometric measurements of gaseous refractive indices of a flame do not always provide accurate temperature records of it.

In this paper, refractive index fields of CO-H₂-air premixed flames were measured by a Mach-Zehnder interferometer, and, at the same time, concentration fields of them were also determined by means of a gas chromatograph. The dependence of interferometrically determined temperatures on the variation of concentrations for various flames was discussed.

The Backward Flow in Gas Liquid Contact Perforated Plate Column, T. Shiotsuka and H. Arai (Waseda Univ.)

Kagaku Kōgaku, 34, 1119~1121 (1970)

The response of the tracer concentration in the downcomer shows that the liquid hold-up flows backward from the plate to the downcomer like an impulse when the step increases in gas flow rate. The result expresses the response such as the change of impulse concentration into the downcomer.

Research on Gaseous Diffusion Phenomena in Various Porous Catalysts —Measurement of Effective Diffusion Coefficient by Frontal Chromatography—S. Hamai and M. Mitani (Kogakuin Univ.)

Kagaku Kōgaku, 34, 1086~1092 (1970)

Frontal chromatographic method was used to measure adsorption equilibrium constant, axial dispersion coefficient and intraparticle diffusion coefficient for ethane on various porous catalyst materials at atmospheric pressure and at temperature range from -50 to +50°C. Then, approximate solution for breakthrough curves obtained by Babcock and coworkers was effectively applied to analyze chromatographic curves.

The intraparticle diffusion coefficients for ethane on molecular sieves 5A and 13X obtained, were compared and found approximately agreed with those predicted by parallel pore model; and macro-pore volume diffusion plays a significant role in these systems. In the cases of activated carbon and silica-alumina catalyst, however, surface migration effect was found remarkable. In these systems surface diffusivities were determined.

Studies on Multi-Component Distillation, Haruo Nishino (Chiyoda Chem. Eng. & Const. Co., Ltd.)

Kagaku Kōgaku, 34, 1092~1099 (1970)

In case of a pinch point being near the feed plate in a continuous distillation column, equations were obtained to calculate the composition of the feed plate at the condition of the minimum reflux ratio by applying a new q -value defined by that composition which satisfied the heat balance of the feed plate.

It was shown by examples that the composition of the feed plate gave the minimum number of plates and the optimum number of the feed plate when the compositions of top and bottom products were specified as a design condition.

The Optimal System Pattern of Heat Exchanger System, H. Nishimura, Y. Hiraizumi and E. Suzuki (Univ. of Tokyo)

Kagaku Kōgaku, 34, 1099~1107 (1970)

The complete heat recovery by complex heat exchanger system is the tendency of modern large-scale plant. This paper discusses the method to find out optimal system pattern of such heat exchanger system when the various demands for heating and cooling are known within a process. The criteria for optimality is the cost for heat transfer area and external utility.

Introducing various new concepts, the problem was formulated as that of calculus of variation, and applying the maximum principle several important theorems were derived on the optimal heat exchanger system, use of which enables to easily construct optimal systems.

Heat of Mixing for Binary Ethyl Ketone, Methyl Acetate-Alcohol Systems, I. Nagata, O. Tago and T. Takahashi (Kanazawa Univ.)

Kagaku Kōgaku, 34, 1107~1112 (1970)

Excess enthalpies of the 10 binary systems formed by mixing methyl ethyl ketone and methyl acetate with alcohols were measured at 25°C and 35°C.

Experimental data were represented by the Redlich-Kister equation with coefficients determined by a least squares method.

Investigation of Heated Jet by Mach-Zehnder Interferometer, Choji Horikoshi (Ibaragi Univ.)

Kagaku Kōgaku, 34, 1067~1071 (1970)

Experimental research was performed for heated jet, exhausting from the horizontal nozzle of rectangular cross-section. Interferograms of heated jets were photographed by Mach-Zehnder Interferometer by the light from the monochromatic source.

We consider the pattern of the refractive index, which is symmetric about the jet-axis, and in this case Abel's integral equation stands for the fringe shifts and the refractive index.

By the approximate solution of the integral equation, the exact values of the refractive index on the jet-axis were obtained.

The distribution of density and the temperature on the jet-axis were got from the refractive index.

As respects obtaining the temperature at many points on the nozzle axis simultaneously, the method by the fringe shifts could be found to be superior to measure directly by the thermistor probe.

Extraction from Porous Plates in Packed Beds, T. Shiotsuka, T. Togami and M. Hirota (Waseda Univ.)

Kagaku Kōgaku, 34, 1072~1079 (1970)

The mechanism of solid-liquid extraction was studied both theoretically and experimentally not only in some model systems consisting of porous plates, a single solute and a solvent, but also in a practical case using sugar beet. The effective diffusivities inside the model plates and pretreated sugar beet pellets were determined through extraction tests using stirred vessels and a shaker. Each observed diffusivity can be regarded as a constant at a certain temperature, and the dependence of the effective diffusivities on temperature was found to be the same as in the case of molecular diffusivity. An equation for expressing the effluent concentration in extraction of a solute from a packed bed of porous plates was derived and the effluent concentrations were numerically calculated. The obstruction ratio of extraction due to adherence of packed plates was experimentally determined and a method for correcting the above solution was suggested. The analytical relationship between the concentration and time was found to agree well with the experimental results of packed beds of the model plates as well as the sugar beet pellet. This indicates that it will be possible to handle theoretically solid-liquid extraction from porous plates in a column.

Effective Diffusivities in Porous Media, T. Shiotsuka, T. Togami and I. Yokoyama (Waseda Univ.)

Kagaku Kōgaku, 34, 1079~1086 (1970)

Since the Parallel Pore Model involves the tortuosity which can not be estimated theoretically, the use of the model requires an experimental determination of the tortuosity for each porous medium. The objective of the present study is to interpret the tortuosity by dividing it into two conceivable factors; (1) convergence factor and (2) tortuosity factor, and to propose a method for predicting the effective diffusivities as a function of the physical properties of porous media.

The convergence factor which represents the contribution of convergence and divergence of pore radii to the effective diffusivity was evaluated for two models, Monodisperse and Bidisperse Model, by using pore-size distribution data of porous media. The tortuosity factor which represents the effect of the geometrical tortuosity of pore path on the effective diffusivity was correlated with the porosity of porous medium as to proposed three models by means of Monte Carlo simulation in which a structure of the porous medium was expressed as a three-dimensional matrix consisting of 0 (solid) and 1 (pore) and the average pore path length was calculated.

The model in which the above two factors are taken into consideration was found to agree well with the experimental data in liquid-solid system, which were obtained for particle beds of glass and soils and porous solids, as well as available data in gas-solid system.