灌液触媒充填層による重油の水素化脱硫反応の解析*

清水 吉一**・井上 敬一**
西方 宏之**・肥沼 豊**
竹村 安弘**・相沢 玲司**
小林 悟**・江木 弘三**
松本 敬信**・若尾 法昭***

資源技術試験所**

周知のように、重油の脱硫は大気汚染による公害防止のために、近時ますますその必要性が認識されている。本研究は灌液触媒充填層反応方式による重油の水素化脱硫反応について、反応工学的な解析を行なったものである。

灌液式の触媒反応は、気相または液相の接触反応とは異なり、気相と液相と固体触媒の三相が存在するために速度論的取扱いは複雑である。灌液式の水素化脱硫反応については発表論文も少ない。Hoog¹⁾は中東産の揮発油について、温度 375°C、圧力 11.51atm では脱硫反応速度が硫黄濃度の 1 次で近似されるとし、一方、大塚ら^{4,5)}はカフジ原油について温度 390~430°C、圧力 40atm では反応速度が硫黄濃度の 2 次とし、活性化エネルギー 20~23kcal/mol を報告している。また、Beuther ら¹⁾はクエート残渣油の脱硫が、35atm、69atm では硫黄濃度の 2 次反応であり、活性化エネルギーは 14kcal/mol であること、更に反応速度定数と水素圧 (20~200atm) との関係を図示しているが、水素圧が高くなれば、反応速度定数はもはやそれ程は増加しない放物線型の曲線で表わされる。なお原著者はことわっていないが、報告された速度定数は総括の反応速度定数であって真の化学反応速度定数とは異なることに注意したい。また、Frye ら²⁾は化学反応が律速であるとして速度式を導き、軽油の脱硫はコバルト・モリブデン触媒、6.8~38atm では硫黄分について 1 次、水素圧についても 1 次で表わされ、反応速度定数の活性化エネルギー 30.8kcal/mol を報告している。

さて、このように反応速度に及ぼす硫黄濃度、水素圧の影響についてはまちまちの結果が報告されている。も

しろ触媒が異なり、油の種類 (硫黄化合物の種類) が異なれば得られる結果も異なるべきであるが、少なくとも実測の総括反応速度と真の化学反応速度や物質移動過程との間の関係を明らかにした解析方法を確立することが先決である。更に装置のスケールアップに際しても、このような知識が要求されるのはもちろんである。

1. 基礎式の誘導

灌液充填層内では触媒粒子は落下油膜で掩われ、その外側に水素が流れている状態を仮定する。さて、簡単化のために、油膜内の厚さ方向は均一濃度と近似し、脱硫反応は ①水素の油膜への溶解 (油の蒸気圧のために反応器内の気相は水素と油との混合気である)、②触媒粒子内での総括反応 (細孔拡散と化学反応) との二つの寄与から成っていると考える。なお、細孔拡散で実際に問題となるのは分子量が大きくて拡散速度の遅い硫黄化合物についてである。

脱硫の化学反応速度 r (面積基準) を近似的に次式で表現する。

$$r = kC_S^m C_H^n \quad (1)$$

ここで、 C_S は硫黄濃度、 C_H は油中の水素濃度 (濃度はいずれも重量分率)、 k は化学反応速度定数である。触媒有効係数を E_f とすれば、触媒粒子 1 個あたりの反応速度 r_p は次式で表わせる。

$$r_p = E_f k C_S^m C_H^n A V_p \quad (2)$$

ここで、 A は触媒粒子単位体積あたりの内部面積、 V_p は触媒粒子 1 個の体積、 C_S 、 C_H はそれぞれ触媒粒子外面での濃度であるが、前述の仮定により単に油膜内の硫黄および水素濃度と考えてよい。

触媒充填層の断面積を A_T 、層高さを L_T 、重油の供給量を W とする。なお水素流量は実験装置の操作条件 (工業装置でも同様) では反応必要量より圧倒的に多量である。つぎに、硫黄、水素の反応成分について定常状態での収支をたてる。

* <Kinetics of Catalytic Hydrodesulfurization of Fuel Oil in Trickle Bed Reactor>
Received on May 8, 1969

** Yoshikazu Shimizu, Keiichi Inoue, Hiroyuki Nishikata, Yutaka Koenuma, Yasuhiro Takemura, Reiji Aizawa, Satoru Kobayashi, Koza Egi and Keishin Matsumoto (Resources Research Institute, Kawaguchi)

*** Noriaki Wakao (横浜国立大学 Yokohama National University)

(a) for sulfur
 $in_s = WC_s$
 $out_s = W(C_s + dC_s)$
 $reaction_s = E_f k C_s^m C_H^n A_{ep} A_T dl$

(b) for hydrogen
 $in_H = WC_H$
 $out_H = W(C_H + dC_H)$
 $abs_H = K_L(C_H^* - C_H) a_w A_T dl$
 $reaction_H = b E_f k C_s^m C_H^n A_{ep} A_T dl$

Fig. 1 Material balance in oil phase

Fig. 1 (a) に示すように、微小層高 dl で硫黄収支をたてると

$$-WdC_s = E_f k C_s^m C_H^n A_{ep} A_T dl \quad (3)$$

つぎに Fig. 1 (b) に示すように、油相中の水素について物質収支をたてると

$$-WdC_H = (b E_f k A_{ep} C_s^m C_H^n - K_L a_w (C_H^* - C_H)) A_T dl \quad (4)$$

ここで、 ε_p は層単位体積あたりの触媒粒子体積、 K_L は吸収の物質移動係数、 a_w は層単位体積あたりの触媒粒子上の油膜面積である。なお、気相中の水素分圧を P_H 、気液平衡のヘンリー定数を h_H とするとき、 C_H^* は次式で定義される平衡濃度（重量分率）である。

$$C_H^* = P_H / h_H \quad (5)$$

また、 b は硫黄 1kg との反応に要せられる水素 kg 数であり、硫黄化合物の種類によって異なる。たとえばアルキル硫化物の脱硫反応では

$b = 2/32$ であり、チオフェンの脱硫反応では

$b = 8/32$ となる。

2. 律速段階と速度式

Eqs. (3), (4) は非線型のため一般的な場合について解析解を求めることはできないが、特殊な場合には解くことができる。

触媒粒子内の総括反応律速

水素の吸収が十分に速く、触媒粒子内の総括反応（細孔拡散と化学反応）が律速の場合には、触媒粒子を掩う油膜内の水素は気相中の水素分圧と平衡濃度にあると近似できる。

$$C_H = C_H^* \quad (6)$$

これを Eq. (3) に代入し (C_H^* は反応器内一定)、供給原油中の硫黄濃度を C_{s1} 、出口濃度を C_{s2} として積分すれば、 $m=1$ の場合には

$$-\ln(1-f) = \frac{E_f k A (C_H^*)^n \varepsilon_p}{\rho} \times \frac{1}{LHSV} \quad (7)$$

ここで ρ は重油密度、LHSV は重油の液空間速度、 f は次式で定義される脱硫率である。

$$f = 1 - \frac{C_{s2}}{C_{s1}} \quad (8)$$

$m \neq 1$ の場合には

$$\left(\frac{1}{1-f} \right)^{m-1} - 1 = (m-1) \frac{C_{s1}^{m-1} E_f k A (C_H^*)^n \varepsilon_p}{\rho} \times \frac{1}{LHSV} \quad (9)$$

水素の溶解律速

Eqs. (3), (4) をまとめれば次式が得られる。

$$-bWdC_s + WdC_H = K_L a_w (C_H^* - C_H) A_T dl \quad (10)$$

上式は定常状態では、水素ガスの溶解量（右辺）が、反応に消費される水素量（左辺第1項）と油膜中の水素濃度の増加量（左辺第2項）との和に等しいことを意味する。

さて、水素の溶解が律速であり、かつ、油の滞留時間が小さい（LHSV が大、したがって f が小さい）域では反応器内はどこでも

$$C_H \ll C_H^*$$

である。したがって、Eq. (10) はつぎのようになり

$$-bWdC_s + WdC_H = K_L a_w C_H^* A_T dl \quad (11)$$

積分すれば

$$f = \frac{K_L a_w C_H^*}{C_{s1} b \rho} \times \frac{1}{LHSV} - \frac{C_{H2} - C_{H1}}{b C_{s1}} \quad (12)$$

for small values of f

ここで C_{H1} , C_{H2} は層入口（供給原油）、出口での水素濃度である。

両律速段階の比較

脱硫率 f と D_p , k , K_L などとの間の関数関係を各律速段階について比較したのが Table 1 である。

化学反応律速では Eqs. (7), (9) で $E_f = 1$ とすれば、 $-\ln(1-f)$ あるいは $(1-f)^{1-m} - 1$ は kA に比例し、 D_p には無関係である。

一方、細孔内の（硫黄化合物の）拡散が律速の場合には $E_f \propto 1/(D_p \sqrt{kA})$ であるから、 $-\ln(1-f)$ あるいは

Table 1 Controlling steps and correlations for hydrodesulfurization reaction rate

Controlling step	Assumption of chemical reaction rate $r = kC_S^m C_H^n$	$f = \text{func}(k, K_L, D_p, \text{LHSV})$
Overall reaction in catalyst pellet	$m=1$	$-\ln(1-f) \propto \frac{(kA)r}{D_p^2} \times \frac{1}{\text{LHSV}}$ $q=0$ and $r=1$ for intrinsic chem. reaction controlling
	$m \neq 1$	$\left(\frac{1}{1-f}\right)^{m-1} - 1 \propto \frac{(kA)r}{D_p^2} \times \frac{1}{\text{LHSV}}$ $q=1$ and $r=1/2$ for pore diffusion controlling
Dissolution of hydrogen	for any m values	$f = \frac{K_L a_p C_H^*}{C_{S1} b p} \times \frac{1}{\text{LHSV}} - \frac{C_{H2} - C_{H1}}{b C_{S1}}$ for small f values

$(1-f)^{1-m}-1$ は $\sqrt{kA}$ に比例し、 D_p には逆比例する。この関係を Table 1 ではべき数 q, r を用いて一般的に表わした。

したがって実測結果から $-\ln(1-f)$ あるいは $(1-f)^{1-m}-1$ が $1/\text{LHSV}$ に比例するときは粒子内の総括反応律速であること、更にそのどちらかで化学反応速度の硫黄濃度に関する次数 m を知ることができる。

3. 実験装置と実験方法

実験装置は内径 8mm, 長さ約 3m のステンレス管で、管内には触媒 P-36 (コバルト・モリブデン・シリカアルミナ, $D_p=0.8\text{mm}$ の球粒子, 粒子密度 $=1.05\text{g/cc}$), あるいは触媒 R26-2 (コバルト・モリブデン・アルミナ, $D_p=0.8\text{mm}$ の球粒子, 粒子密度 $=1.25\text{g/cc}$) を高さ約 2m に充填する。ステンレス管は非常に長い環状電気炉内に挿入しており、管長さ方向に加熱量を調節することができる。

操作条件は下記のごとくである。

重油: カフジ残渣油 (性状は Table 2)

重油流量: 92~195g/hr

水素流量: 体積流量 (NTP) 比として重油の 600~1200 倍の水素を流す (この量は反応必要量より圧倒的に多量である)

反応温度: 370, 400, 420°C (予備実験によれば触媒層内の温度制御は $\pm 2^\circ\text{C}$ である)

反応圧力: 51, 81, 101, 131atm absolute

硫黄分の分析: 原料油の硫黄分析はポンプ法⁹⁾で行なう。処理油の場合ははじめ H_2S を含んでいるので、恒温槽中で N_2 ガスを流し、酢酸鉛試験紙で検出がみとめられなくなるまで溶存 H_2S を追い出してからポンプ法で分析する。

なお、反応開始後は触媒に多少の劣化がみられるが、20~50 時間経過すれば活性はほぼ一定に落ちつく (Fig. 2 参照)。後節に示す反応速度の解析は、活性が一定になってからの測定値に基づいて行なったものである。

4. 実験結果と考察

実験結果の代表例を Table 3 に示す。Figs. 3(a), (b) は脱硫率 f の測定結果を液空間速度 LHSV について描

Table 2 Properties of Khafji residual oil

	Oil S-2	Oil S-3
Specific gravity, 15/4°C	0.9692	0.9710
Kinematic viscosity at 50°C, cm^2/sec	8.92	4.50
Sulfur content, wt %	4.18	3.99
Elements, wt %		
Carbon		83.96
Hydrogen		11.14
Nitrogen		0.23
Metals, wt ppm		
Vanadium	86.8	79.7
Nickel	30	24
Carbon residue, wt %		12.05
Average molecular weight	507	
Initial distillation point, °C	290~300	86
Flash point, °C		140

Fig. 2 Typical illustrations of catalyst fouling

いたものである。前者は化学反応速度が硫黄濃度の 1 次であるとしたとき、後者は 2 次で表わされるとしたときの比較である。実測値は 400°C, 420°C 共に Fig. 3 (b) で直線によくのり、この操作範囲では粒子内の総括反応が律速であること、かつ、化学反応は硫黄濃度に関して 2 次であることが結論される。

$$r = kC_S^2 C_H^n \quad (13)$$

$$\frac{f}{1-f} = C_{S1} \frac{E_f k A (C_H^*)^{n_{\text{eff}}}}{\rho} \times \frac{1}{\text{LHSV}} \quad (14)$$

硫黄濃度の 2 次反応は、硫黄化合物が単一でなく脱硫速度に難易があるのに、あたかも一種類のように取扱ったことによって生じた現象であろう。Beuther ら¹⁾ もク

Table 3 Summary of experimental data

Run No.	Catalyst	Khafji resid. oil	Temp. °C	Press. atm. absol.	Flow rate		LHSV hr ⁻¹	Sulfur removal %
					Oil g/hr	H ₂ l-NTP/hr		
1	R 26-2 (Co-Mo-Al ₂ O ₃)	S-3	400	81	98.3	98.5	0.98	81.8
2			400	131	102	120	1.02	87.5
3			400	101	99.0	100	0.99	84.2
4			400	101	192	200	1.92	72.2
5			370	101	100	100	1.00	69.3
6			420	101	97.0	100	0.97	91.8
11	P-36 (Co-Mo-SiO ₂ -Al ₂ O ₃)	S-2	400	51	102	105	1.02	52.9
12			400	51	195	200	1.95	37.8
13			420	51	92.0	112	0.92	63.2
14			420	51	185	114	1.85	51.0

In all experiments the volumetric flow ratio (at NTP) of H₂/oil was kept in the range of 600~1200

(a)

(b)

Fig. 3 (a) Plot for first order reaction with respect to sulfur concentration

(b) Plot for second order reaction with respect to sulfur concentration

エート残渣油の脱硫が $r \propto C_s^2$ であることをとめ

$$\frac{f}{1-f} = \frac{K}{LHSV} \quad (15)$$

によって反応速度定数 K を定義している。しかるに Eq. (14) との比較から

$$\left. \begin{aligned} K &= \frac{C_{s1} E_f k A (C_H^*)^n \varepsilon_p}{\rho} \\ &= \frac{C_{s1} E_f k A P_H^n \varepsilon_p}{\rho h_H^n} \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

このように Eq. (15) の定義による K はあくまで触媒粒子内の総括反応速度が律速時の総括速度定数であって、

Fig. 4 Effect of total pressure

Fig. 5 Arrhenius plot of $K/(C_{s1} P_T)$ vs. $1/T$

真の化学反応速度定数 k とは異なる。

つぎに、脱硫率と圧力との関係をみたのが Fig. 4 である。本来は水素分圧 P_H との関係をみるべきであるが、重油の蒸気圧が正確には推定できないことと実用上は全圧との関係がわかればよいので、 K と P_T との関係を描いたのである。図より、全圧 $P_T = 80 \sim 130 \text{ atm}$ の範囲では

$$K \propto P_T \quad (17)$$

と表わされることがわかる。

したがって Eq. (16) で $P_H \approx P_T$ と近似すれば

$$K = \frac{C_{S_2} E_f k A \epsilon_p}{\rho h_H} P_T \quad (18)$$

Table 3 の全データについて $K/(C_{S_2} P_T)$ と $1/T$ の関係をアルレニウス・プロットしたのが Fig. 5 であり、触媒 R 26-2 については活性化エネルギーは 28 kcal/mol 、触媒 P-36 については温度域が狭いが、やはり同程度かこれより若干小さな活性化エネルギーと考えられる。この活性化エネルギーは Frye ら²⁾ の 30.8 kcal/mol 、大塚ら⁵⁾ の $20 \sim 23 \text{ kcal/mol}$ との間にある。もしこの反応が細孔拡散律速であれば、みかけの活性化エネルギーはもっと小さくなると予想されるから、本実験では触媒内は恐らく化学反応律速、またはこれに近い状態であり、触媒有効係数は $E_f \approx 1$ と考えられる。

Nomenclature

a_s	= surface area of oil film per unit volume of packed beds	$[\text{m}^2/\text{m}^3]$	K	= overall reaction rate constant defined by Eq. (15)	$[\text{hr}^{-1}]$
A	= internal surface area per unit volume of catalyst pellet	$[\text{m}^2/\text{m}^3]$	K_L	= mass transfer coefficient for absorption of hydrogen	$[\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}]$
A_T	= cross sectional area of packed beds	$[\text{m}^2]$	l	= axial distance variable	$[\text{m}]$
b	= mass of hydrogen to be consumed per unit mass of sulfur reacted		L_T	= height of packed beds	$[\text{m}]$
C_H, C_{H1}, C_{H2}	= hydrogen weight concentrations in oil, feed and product, respectively		LHSV	= $(W/\rho)/(A_T L_T)$, liquid hourly space velocity of oil in reactor	$[\text{hr}^{-1}]$
C_H^*	= P_H/h_H		P_H	= partial pressure of hydrogen	$[\text{atm}]$
C_S, C_{S1}, C_{S2}	= sulfur weight concentrations in oil, feed and product, respectively		P_T	= total pressure	$[\text{atm}]$
D_p	= diameter of catalyst pellet	$[\text{m}]$	r	= intrinsic chemical reaction rate	$[\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}]$
E_f	= catalyst effectiveness factor		r_p	= reaction rate for a catalyst pellet	$[\text{kg}/\text{hr}]$
f	= sulfur removal, $1 - (C_{S2}/C_{S1})$		V_p	= volume of a catalyst pellet	$[\text{m}^3]$
h_H	= Henry constant for hydrogen	$[\text{atm}]$	W	= oil feed rate	$[\text{kg}/\text{hr}]$
k	= intrinsic chemical reaction rate constant	$[\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}]$	ϵ_p	= volume fraction of catalyst pellets in packed beds	
			ρ	= density of oil	$[\text{kg}/\text{m}^3]$

Literature cited

- 1) Beuther, H. and B. K. Schmid: The Sixth World Petroleum Congress, Section III-Paper 20 PD 7 (1963)
- 2) Frye, C. G. and J. F. Mosby: *Chem. Eng. Prog.*, **63**, No. 9, 66 (1967)
- 3) Hoog, H.: *J. of Inst. Petroleum*, **38**, 738 (1950)
- 4) Ohtsuka, T., Y. Hasegawa, M. Koizumi and T. Ono: *Bull. Japan Petrol. Inst.*, **9**, 1 (1967)
- 5) Ohtsuka, T., Y. Hasegawa and N. Takanari: *Ibid.*, **10**, 14 (1968)
- 6) JIS (Jap. Ind. Standard) K 2263

境界説の適用による分子蒸留の液側物質移動の解析 (上) 羽羽・萩原豊, 化学工学, 34, 165~169 (1970)) 境界膜の観点より, 分子蒸留の液相での物質移動を考察し, 次の結果を得た。1) 蒸発速度 (N) は次式に示す如く与えられる。 $N=1/(1+\frac{C}{\beta B} + \frac{D}{\beta B})$ 。ここで, B は境界膜の厚さ; C は液濃度; β は最大蒸発速度; r は換算係数; ϕ は蒸発係数。2) $1/(1+\frac{C}{\beta B} + \frac{D}{\beta B})$ を大蒸発速度係数 (E) と名づけた。 E は液表面温度が低下すると大蒸発速度係数 (E) と名づけた。 E は液表面温度が低下すると増加する。3) 境界物質移動係数は $E^{0.45}$ に比例する。

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——有効拡散係数についての検討—— (浜井専蔵・三谷晋肆, 化学工学, 34, 170~175 (1970)) 市販触媒について, 数種の気体系に対する有効拡散係数を常温から -65°C 範囲内で得た。そしてこれを 2, 3 の細孔拡散モデルによる値と比較した結果, 吸着気体を含む系を除いて, これらの一致は極めて良好であった。吸着度を求めた結果, 吸着を伴う系では, 非吸着系での値より 20% 以上小さい値が得られた。そしてこれは単なる表面拡散だけによるものとは考えられなかった。

吸着度の評価に当り, 2, 3 の検討を加えた。

非理想多成分系の平衡蒸留計算 (広瀬泰雄・飯野正, 化学工学, 34, 175~180 (1970)) 今までは比揮発度が圧力と温度と組成の関数である非理想系の平衡蒸留計算はできなかった。本論文はこの計算に対して新しい汎用的な方法を提出した。計算は 2 つの試算ループから成る。第 1 は仮定した液量に対して気液平衡を満足する物質収支を求める。第 2 は計算された温度が与えた温度に等しくなるように液量を修正する。液量の修正式の物理的意味は計算された温度が与えた温度より高ければ液量を増し, 逆の場合は減らす方向に修正する。さらに収束速度と精度の関係を検討した。本方法は次の系に適用できる。1) 非理想系 2) 常圧, 高圧の系 3) 共沸を有する系 4) 気液比 α が与えられて平衡蒸留温度を求める場合。本方法は 2, 3, 4, 10 成分系に適用して, すべての場合に良好な結果を得た。

スチレンの懸濁重合における液滴の成長と集塊現象について (広瀬道郎・大島栄次, 化学工学, 34, 181~186 (1970)) スチレンの懸濁重合における液滴の挙動を実験的に研究し, 合一が主である範囲において液滴径, およびその分布の時間的な変化を攪拌速度, 相比率, 安定剤濃度の異なる条件で測定した。集塊現象, 必要安定剤量などについても検討を加えた。その結果, 安定剤濃度がある限界以上であると, 液滴の成長はほとんど起らないこと, 合一支配の条件では平均径の増大速度が平均径の 2 乗に比例することなどの知見が得られた。

亜硫酸ソーダ水溶液の酸素ガスによる酸化反応 (恩田格三郎・佐田栄三・小林猛・藤根道彦, 化学工学, 34, 187~192 (1970)) 亜硫酸ソーダ水溶液の酸化反応速度に及ぼす酸素イオン濃度の影響について研究した。亜硫酸ソーダの濃度が 0.23 mol/l 以上では反応速度は亜硫酸ソーダ濃度には殆んど無関係であることを確かめ, 更にこの領域において pH を $6.5 \sim 10.2$, 硫酸コバルトの濃度を $3 \times 10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ mol/l}$ と変えて反応速度定数を求めた。その結果 pH が $7.5 \sim 8.5$ にては $\log k$ は pH に対して直線で近似できることを見出し Eq. (14) でまとめた。更に温度による影響についても考察し既往の研究と比較しよく合った。また酸素の吸収機構を合理的に説明し得る反応機構を提案し考察した。

灌液触媒充填層による重油の水素化脱硫反応の解析 (清水吉一・井上敬一・西方宏之・肥沼豊・竹村安弘・相沢玲司・小林梧・江木弘三・松本敬信・若尾法昭, 化学工学, 34, 193~197 (1970)) 灌液充填層方式による重油の水素化脱硫反応について, 水素の油への溶解, 細孔拡散, 真の化学反応などの過程を考慮して速度式を導いた。温度 $370 \sim 420^{\circ}\text{C}$, 圧力 $51 \sim 131 \text{ ata}$ でカフジ残渣油の脱硫実験を行ない, 脱硫の化学反応は油中の硫黄濃度に関して 2 次であることをまとめ, 全圧の影響についても検討を行なった。

微粉体発塵現象に対する空気湿度の影響 (森芳郎・菅沼彰・岡光二・改田義雄, 化学工学, 34, 198~203 (1970)) 流動層, 噴流層, 回転混合機を使用して Al_2O_3 , SiO_2 微粉末の発塵 (空気中への飛散) 現象と空気湿度の関係をしらべた。発塵速度は湿度によって 2 倍以上の変化を示し, 高湿度領域では湿度の低下にともない発塵速度が顕著な増加をみせるが, 極端な低湿度になると静電気の影響で発塵速度の増加傾向は飽和する。発生する浮遊粉塵中には多くの凝集体が含まれており, 湿度が高くなると発塵速度が抑制されるだけでなく, 粉塵の凝集度も高くなる。

Hollow cone nozzle によるスプレートの粒径特性について (松本史朗・高島洋一・堺信幸・田子嘉俊, 化学工学, 34, 204~210 (1970)) スプレートの局所的な粒径分布, 並びに平均粒径, 標準偏差が操作条件, 液体の物性値およびノズルの大きさによっていかなる影響を受けるかを実験的に検討した。

局所的な粒径分布は, 対数正規分布で近似せられ, スプレー全体の粒径分布は, 流量が最大となる位置での分布で代表できる。対数正規分布を特徴づける幾何平均径, 対数標準偏差は, 操作条件, 物性値, ノズルの大きさによって変化し, 理論的考察を加えた実験式として整理できた。

常速荷重下における単粒子の破碎 (八嶋三郎・諸橋昭一・栗野修・神田良照, 化学工学, 34, 210~219 (1970)) 人工と天然産試料 8 種類につき球形単粒子破碎実験を行ない, 1) 荷重速度が破壊強度に及ぼす影響, 2) 破碎の状況, 3) 破碎産物の粒度分布, 4) 球圧壊強度の体積依存性, 5) 圧縮破碎におけるひずみエネルギーの体積依存性, 6) 単一粒子の破碎に対する Rittinger 則の適合性, 7) 単一粒子の破碎におけるひずみエネルギーと球圧壊強度並びに粒径の関係を調べた。

分散相反応器の安定性と合一再分散の影響 (山崎博・市川淳信, 化学工学, 34, 219~225 (1970)) 分散滴内で発熱反応が進行する場合の分散相反応器の安定性を考察した。まず, 分散滴内の蓄熱による反応の暴走の安定条件および分散滴の最高温度を基礎式中の無次元パラメータと相関づけ, さらに, 反応器の温度制御の安定性に与える合一再分散の影響を基礎式を局所線形化して得られる安定限界をもちいて検討し, 反応次数が一次からはずれる程その影響が大きいこと, 影響の方向が一次反応を境として反転することを確認した。

<寄書>

化学衝撃波管による n -ブタンの高温熱分解 (城塚正・平田彰・趙木根・川崎勝敏, 化学工学, 34, 226~227 (1970)) 単一パルス型の化学衝撃波管を用いて温度範囲 $1200 \sim 3400^{\circ}\text{K}$ における n -ブタンの高温熱分解を行なった。アーレンニウス式の活性化エネルギーは 1200°K 以上では高温になるに従い低下する傾向を示した。前報で, 熱分解反応速度定数を相関するために提出した実験式の形は n -ブタンの場合にも 600°K 以上の全温度領域にわたり適用し得ることが判った。

Single Particle Crushing Under Slow Rate of Loading. Saburō Yashima, Shōichi Morohashi, Osamu Awano and Yoshiteru Kanda (Yamagata Univ.)

Kagaku Kōgaku, **34**, 210~219 (1970)

An experimental study of single-particle crushing under slow rate of compression was carried out by using spheres made of silica glass, borosilica glass and 6 kinds of minerals. The sphere diameters ranged from 0.5 to 3.0 cm and the rate of loading was 3 ton/min for silica and borosilica glass specimens and 0.3 ton/min for 6 kinds of minerals. A summary of experimental results is as follows, 1) compressive strength of spheres was increased with decrease of their volumes, 2) the status of fracture was mainly transcrystalline type, 3) in case of hard material experimental values of strain energy agreed very well with theoretical values, 4) the strain energy was proportional to the $(1-5/3m)$ power of volume of specimen, where m is the Weibull's coefficient of uniformity, 5) in the coarse-size range the energy rule of single-particle crushing was according to Rittinger's law, 6) the reciprocal of size modulus of fractured product was proportional to the $(5/3)$ power of the strength of specimen, 7) percentage of strain energy to industrial mill power obtained by work index was 2.71~42.0%.

Stability of a Dispersed-Phase Chemical Reactor and Effect of Coalescence and Redispersion of Dispersed Drops. Hiroshi Yamazaki and Atsunobu Ichikawa (Tokyo Institute of Technology)

Kagaku Kōgaku, **34**, 219~225 (1970)

Stability of a dispersed-phase continuous stirred-tank reactor in which an exothermic reaction occurs within dispersed drops is investigated and the effect of the coalescence and the redispersion of dispersed drops on reactor stability is discussed analytically.

Temperature of the dispersed drops is first estimated and then the maximum temperature and the run-away stability criterion are obtained in correlation with the dimensionless parameters appearing in the fundamental equations.

Stability of temperature control system of the reactor is analysed through an approach of the local linearization of the fundamental equations. The analysis indicates that the effect of coalescence and redispersion becomes greater to the extent as the reaction order deviates from 1-st order, and that the effect is in opposite direction depending upon whether the reaction order is greater or smaller than 1-st.

High Temperature Thermal Decomposition of *n*-Butane in Chemical Shock Tube. Tadashi Shiotsuka, Akira Hirata, Mu-Ken Chao & Katsutoshi Kawasaki (Waseda University)

Kagaku Kōgaku, **34**, 226~227 (1970)

The pyrolysis of *n*-Butane has been studied over the temperature range from 1200°K to 3400°K with a single-pulse chemical shock tube. The values of activation energy in the Arrhenius equation tend to decrease with increasing temperature above 1200°K. The form of experimental equations for the correlation between thermal decomposition rate constants and reaction temperature, proposed in the previous report, are applicable to *n*-Butane decomposition over the whole temperature range above 600°K.

The Rate of Oxidation of Sodium Sulphite Solution by the Wetted-Wall Column. Kakusaburo Onda, Eizo Sada, Takeshi Kobayashi and Michihiko Fujine (Nagoya University)

Kagaku Kōgaku, **34**, 187~192 (1970)

The kinetics of the absorption of oxygen by sodium sulphite solution was investigated for the effects of the pH and concentration of cobaltous sulphate as the catalyst by the wetted wall column. In the ranges of sulphite concentration greater than 0.23 mol/l and pH less than 9.2, the reaction rate was promoted by the concentration of oxygen within solution, cobaltous catalyst and hydroxyl ion, and these promoting effects were expressed with the equation for pH 7.5~8.5. A reaction mechanism has been proposed and the derived rate equation was in good agreement with the experimental results.

Kinetics of Catalytic Hydrodesulfurization of Fuel Oil in Trickling Packed-Bed Reactor. Yoshikazu Shimizu, Keiichi Inoue, Hiroyuki Nishikata, Yutaka Koenuma, Yasuhiro Takemura, Reiji Aizawa, Satoru Kobayashi, Kozo Egi, Keishin Matsumoto and Noriaki Wakao (Yokohama National University)

Kagaku Kōgaku, **34**, 193~197 (1970)

For catalytic hydrodesulfurization of fuel oil in trickling packed-bed reactor, kinetic equations were derived, taking into account the processes of hydrogen dissolution into oil, diffusion in pores and intrinsic chemical reaction. Experiments under the condition of 370~420°C in temperature and 51~131 atm in absolute pressure indicated that the desulfurization reaction of the Khafji residual oil was second-order with respect to sulfur concentration in oil. The effect of total pressure on reaction rate was also examined.

Influence of Air Humidity on Airborne Dust Generation Phenomena. Yoshirō Mori, Akira Suganuma, Mitsui Oka and Yoshio Kaida (University of Tokyo)

Kagaku Kōgaku, **34**, 198~203 (1970)

Influence of air humidity on airborne dust generation was experimentally investigated with a fluidized bed, a spouted bed and a rotation mixer. White alundum (Al_2O_3) powder was used for a fluidized bed and ground *Sōma* silica sand (SiO_2) was used for a spouted bed and a rotation mixer.

In the high-humidity region, the airborne dust generation rate increased rapidly with decrease of air humidity. In the low humidity region, the increasing tendency of the rate slowed down. In this region, such phenomena as electrostatic charging of apparatus and adhesion of powder to wall surface were observed. Settling velocity distribution of airborne dust particles generated by a rotation mixer was measured by a fractional settling airborne dust analyzer after Boose, C. and variation owing to air humidity was detected. Settling velocities of dust particles increased with air humidity. This might suggest the influence of humidity on the degree of agglomeration of dust particles. According to photo- and electron-microscopic observation, most of the particles settling in the fractional analyzer were agglomerated particles. On the surface of a single particle and in the void of an agglomerated particle, a large amount of ultra-fine particles was observed.

Studies on Droplet Size Sprayed from Hollow Cone Nozzles. Shiro Matsumoto, Yoichi Takashima, Nobuyuki Sakai and Yoshitoshi Tago (Tokyo Inst. of Tech.)

Kagaku Kōgaku, **34**, 204~210 (1970)

The droplet size distribution and its variance sprayed from hollow-cone nozzles have been studied.

The size distribution of droplet collected in any local spraying place was approximately logarithmic-normal. The total droplet size distribution was representable by the distribution at the maximum spray flux.

A semi-theoretical expression of the geometric mean diameter of droplets was introduced as a function of the injection pressure, the viscosity and the surface tension, considering the wave length and the sheet thickness at the break-up point of moving liquid sheet.

An Application of Film Theory to Analysis of Mass Transfer in Liquid-Phase Molecular Distillation. H. Ueyeha, Y. Hagihara (Doshisha University)

Kagaku Kōgaku, **34**, 165~169 (1970)

From the viewpoint of film theory, mass transfer in liquid-phase molecular distillation is considered. The following results were obtained. 1) Evaporation rate (N) is given as shown in the following equation.

$$N = 1 / (1 + \varphi \tau \beta B / D) C_s \varphi \tau \beta$$

where B is thickness of stagnant surface film; C is concentration of liquid; D is diffusion coefficient; β is maximum evaporation rate; τ is conversion factor; φ is evaporation coefficient. 2) $1 / (1 + \varphi \tau \beta B / D)$ is defined as film coefficient of evaporation rate (E). E is increased as the liquid surface temperature is lowered. 3) Film coefficient of mass transfer is proportional to $E^{0.45}$.

Research on Gaseous Diffusion Phenomena in Various Porous Catalysts.—Effective Diffusivity— Senzo Hamai and Masashi Mitani (Kogakuin Univ.)

Kagaku Kōgaku, **34**, 170~175 (1970)

Experimental data were obtained for diffusion of gases in porous catalysts at 1 atm. and temperature range from 25°C to -65°C. Effective diffusivity predicted by a few pore diffusion model were in good agreement with experimental values, except for two gas systems and lower temperature condition in which adsorption is significant. In a system with adsorbed gas, experimental diffusivities were found larger than predicted values. This is, however, not due only to surface diffusion effect because diffusivity was obtained from the non-adsorbed gas side, for example H_2 in H_2 - C_2H_4 system.

Tortuosity factors were also obtained for non-adsorbed and adsorbed gas systems. Tortuosities measured in latter system were found about 20% less than those in former system.

Equilibrium Distillation Calculation for Non-ideal Multicomponent Systems. Yasuo Hirose and Tadashi Iino (Tokyo Metropolitan University)

Kagaku Kōgaku, **34**, 175~180 (1970)

There has been no equilibrium distillation calculation available for non-ideal system, say for the system the relative volatility of whose components depends upon total pressure, temperature and liquid compositions. To solve this problem, a new general method is presented here. The principle of this iterative method consists of two material calculation loops. The first is a material balance satisfying vapor-liquid equilibrium relationship for assumed liquid amount. The second is finding the liquid amount for which the calculated temperature is equal to the given one. The equation to correct the assumed liquid amount has a physical meaning. If the calculated temperature is higher than the given one, the liquid amount is corrected so as to increase and vice versa.

The relation between speed and precision of convergence is also discussed. The present method is available for the following systems: 1) non-ideal system 2) system at any temperature and under any pressure 3) system having azeotrope 4) when vapor-liquid amount ratio q is given. To test this method, numerical examples for 2, 3, 4, and 10 components systems were successfully carried out.

Growth and Agglomeration of Droplets in Suspension Polymerization of Styrene. Michio Hirose and Eiji O'Shima (University of Tokyo)

Kagaku Kōgaku, **34**, 181~186 (1970)

An attempt was made to make an experimental investigation of the behavior of liquid droplets in the suspension polymerization of styrene. The change of average droplet diameter and its distribution were measured at various conditions of agitating speeds, dispersed phase fractions and stabilizer concentrations in the range of supposed coalescence control. A discussion of agglomeration and minimum concentration of stabilizer required is also included.

Consequently, it was found that the growth of the droplets is not significant when the concentration of stabilizer is more than the critical value, and that in the coalescence controlling region the rate of increase in average diameter is proportional to the square of the average diameter.