反 応 を 伴 う 固 体 の 冷 却 効 果*

佐 藤 厚** ・ 半 井 潔***
架 谷 昌 信**** ・ 杉 山 幸 男**

名古屋大学工学部 化学工学科**

緒 言

高分子固体は通常加熱を受けると、まず融解し、つぎに熱分解が起こり、さらにその分解生成物が蒸発するといわれているが、それぞれの段階で潜熱または反応熱として大きな吸熱を伴う。この吸熱を、熱流を受ける固体壁の冷却および保護に利用しようとする試みが、たとえばアブレーション法などとして最近さかんに行なわれるようになってきた²⁾。化学工業の方面でも高温工学の重要性が認識されつつある現在、このような考え方は高い熱流束を受ける反応装置などにも適用しうる冷却法と考えられる。その場合、高分子固体が熱分解反応をおこすことによって、それに隣接する壁の温度上昇が抑制される過程を、伝熱の見地より検討する必要があると思われる。しかしながら、高分子固体の熱分解機構は一般に非常に複雑であり、まだ解明されるべき点が多く残されており、高分子の熱分解の研究はまだその緒についたばかりの状態といっても過言ではない。

筆者らはすでに粘土および石膏の脱水反応^{3,4)}、重曹の脱酸脱水反応^{1,5)}などに関する研究で、固体の熱分解反応と伝熱との関連を総括比熱の概念を導入することによって近似解析を行ない、試料内温度分布の実験結果とのよい一致を見ている。さらに吸熱温度域が比較的不明確な石炭の乾留の場合にも、総括比熱の概念は工学的便法としては充分適用しうるものであることを確認している⁶⁾。

したがって本研究では、高分子固体として立体規則性が高く耐熱性の高いポリプロピレンを用い、まず単一球の熱分解実験を行なって結果を総括比熱の形でまとめるとともに、得られた総括比熱をもとにしてこのような熱分解反応による固体壁の温度上昇抑制過程の解明を試み、あわせて比較的分解過程の明確な石膏の実験結果と

も比較しつつその妥当性を検討した。

1. 理 論 計 算

いま Fig. 1 のように温度の上昇を抑制したい試料(試料 I)の形状を半径 b_1 の無限円柱とし、そのまわりに厚さ b_2 の温度上昇抑制材(試料 II)を同心にまきつけ、これのある加熱条件下にさらしたとする。このような場合、試料 I および II 内における非定常熱伝導過程は、各物性値を近似的に一定、と扱うとつぎのように表わされる。

試料 I:

$$c_{p1}\rho_1 \frac{\partial \theta_1}{\partial t} = \frac{k_1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \theta_1}{\partial r} \right) \quad (1)$$

試料 II:

$$C_{p2}(\theta)\rho_2 \frac{\partial \theta_2}{\partial t} = \frac{k_2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \theta_2}{\partial r} \right) \quad (2)$$

ここに $C_{p2}(\theta)$ は分解熱を考慮に入れた総括比熱である。初期および境界条件はそれぞれつぎのようである。

$$t=0, 0 \leq r \leq b_1+b_2; \theta_1=\theta_2=\theta_0 \quad (3)$$

$$t \geq 0, r=0; \frac{\partial \theta_1}{\partial r} = 0 \quad (4)$$

$$t \geq 0, r=b_1; \theta_1=\theta_2, k_1 \frac{\partial \theta_1}{\partial r} = k_2 \frac{\partial \theta_2}{\partial r} \quad (5)$$

$$t \geq 0, r=b_1+b_2; h(\theta_w - \theta_2) = k_2 \frac{\partial \theta_2}{\partial r} \quad (6)$$

試料 II の総括比熱 $C_{p2}(\theta)$ を前報⁷⁾の場合と同様に温度の関数として m 段の階段状で変化すると仮定し、Eqs. (1)~(6) を差分法によって逐次計算すれば試料 I および II 内温度分布の経時変化を求めることができ、こ

Fig. 1 Decomposition cooling of cylindrical solid

* <A Cooling Effect of the Solid Accompanied with an Endothermic Reaction>
Received on July 6, 1972
化学工学協会第5回秋季大会(大阪, 1974年10月5日)にて研究発表

** Atsushi Sato (正会員) and Sachio Sugiyama (正会員)
Dept. of Chem. Eng., Nagoya Univ., Nagoya, Japan

*** Kiyoshi Nakarai 花王石鹼(株) Kao Co., Ltd.

**** Masanobu Hasatani (正会員) 岐阜大学工学部 Gifu Univ., Gifu, Japan

Fig. 2 Experimental apparatus

Table 1 Thermal properties of polypropylene

melting point [°C]	thermal conductivity [kcal/m·hr·°C]	specific heat [kcal/kg·°C]	density [kg/m ³]	thermal diffusivity [m ² /hr]
164—170	0.10	0.46	0.9×10^3	2.4×10^{-4}

Table 2 Thermal properties of the samples

	thermal conductivity [kcal/m·hr·°C]	specific heat [kcal/kg·°C]	density [kg/m ³]	thermal diffusivity [m ² /hr]
kaolin	0.8	0.2	1.6×10^3	2.5×10^{-3}
P.P. 20%+kaolin 80%	0.45	0.25	1.2	1.5
P.P. 40%+kaolin 60%	0.42	0.3	1.1	1.3
B-1 brick	0.14	0.24	0.63	0.9
aluminum (24S)	164	0.22	2.74	270
gypsum	0.20	0.27	1.2	0.6

れにより試料Ⅱによる試料Ⅰの温度上昇抑制過程を検討することができる。なおポリプロピレンの熱分解反応時の総括比熱のモデル化は後述する方法により行ない、また数値計算法の詳細は前報³⁾に準拠した。

2. 実験装置ならびに方法

2.1 試料

試料Ⅱの高分子固体としては、緒言でも述べたように立体規則性の高い分子構造を有し、比較的耐熱性が高くかつ取り扱いの容易なアイソタクティック・ポリプロピレン（三菱油化（株）社製商品名ノーブレン）粉末を選び篩分けにより 30 メッシュ網下分としたものを用いた。ポリプロピレン（フィルム状）の熱的物性を Table 1 に掲げる。熱分解中にポリプロピレンが溶け溶ちるのを防ぐため、および固体中のポリプロピレン濃度を変化させて温度上昇過程の違いをみるために、希釈剤として熱的に中性なカオリナイト系粘土（カオリン分 86.4% の朝

鮮カオリン）粉末を混入し、ポリプロピレン含有率で 20wt % および 40 wt % の割合の混合粉末を調製し、少量の水で捏和後試料Ⅰの芯のまわりにはりつけて円柱状の試料とする。芯の直径は 3.0cm と 2.0cm の 2 種類とし、長さはいずれも 14.0cm とした。3.0cm 径の芯にはポリプロピレン試料を 1.2cm 厚さに、2.0cm のものには 1.0cm 厚さにはりつけて、外径がそれぞれ 5.4cm, 4.0cm となるようにした。芯物質としては、その熱的物性値を変化させることにより試料内部の温度上昇過程の変化を見るために、熱拡散率の大きく異なる硅藻土レンガ（JIS-B 1）とアルミニウム（24S）の 2 種類を用いた。また石膏試料については、化学石膏（試薬特級）を上述の方法で芯のまわりに被覆したものを用いた。

また同様のポリプロピレン試料粉末を直径 5.4cm および 4.0cm の球に成型して分解の基礎データを得るための試料球とし、さらに比較のためにポリプロピレンの分解による温度抑制効果の全くない粘土のみの試料球も用意する。なお、いずれの試料も使用前 2 日間約 60°C の乾燥器中にて充分水分を除去しておく。

ポリプロピレン粘土混合試料の物性値としては、かさ密度は反応前後で空気比較式ピクノメータによって実測してその平均値をとることとし、有効熱伝導率は線熱源法により室温にて実測した値をもとに、加熱温度と初期温度の算術平均温度での値を、Loeb の式にもとづいて推定した値をあてた。また比熱は各成分の質量分率について加成性が成立するとして計算される値を用いた。

その他の試料の諸物性値には文献値をあてた。それらの数値を加熱温度 500°C の場合について Table 2 に示す。

2.2 実験装置および方法

実験に用いた熱分解炉は前報³⁾に用いたものと基本的に同一のふく射型電気炉で、Fig. 2 に示すように内径 10.0cm, 外径 10.5cm, 長さ 50.0cm のステンレス管を炉芯管とし、その周囲より容量 2kW のニクロム線にて加熱し、スライドトランスの電圧を手制御することにより所定の炉温に保持する。また炉の底部より約 2l/min の割合で乾燥窒素を送り込み試料の燃焼を防ぐ。管底部には窒素の予熱ならびに反応管の熱容量を増す目的で、直径 6~8mm の磁製球を充填した内径 3.0cm, 長さ 40.0cm のステンレス製の予熱部を設けてある。さらに反応管、予熱器とも耐火断熱レンガおよび保温レンガにて保温されている。

温度は 0.3mm ϕ アルメル・クロメル熱電対を用いて、自動温度記録計にて連続測定を行なった。試料内の測定点は Fig. 3 に示すように、球の場合は表面と中心ならびにその中間の 3 点、円柱試料の場合には表面と試料層Ⅱの中間に 1 点ずつ、試料Ⅰ（芯）とⅡの界面に 1 点、および試料Ⅰの中心に 1 点の計 4 点である。アルミ

ニウム芯の場合には界面温度の測定が困難であろうと予想されたので、界面温度は芯の表面に軸方向に溝を掘って熱電対をうめ込んで測定した。また壁温は試料挿入位置と、その前後 10 cm 間隔に 1 点ずつの合わせて 3 点で測定した。

加熱温度はポリプロピレン試料については、310°, 500°, 700°C の 3 種類とし、石膏試料については、320°, 430°, 510°C とした。

なお、試料表面における伝熱係数には、以上の実験条件にあわせてつぎのように算出したふく射と対流による伝熱係数の単純和を用いた。まず、ふく射伝熱係数は、総括吸収率 ϕ_{sw} を、

$$(1/\phi_{sw}) = (1/\epsilon_s) + (A_s/A_w) \{ (1/\epsilon_w) - 1 \}$$

で表わされるとし、 ϵ_w を 0.7、 ϵ_s を 0.8 として算出した。室素による強制対流伝熱係数の算出には、円柱試料には Eckert 式、球試料には Ranz-Marshall 式をあてた。自然対流伝熱係数については近似的に垂直平板の式を用いて算出した。

また、円柱試料については軸方向の熱流をなくすため、試料挿入部の壁温を均一に保つように配慮し、さらに試料の上下端面には厚さ約 3 cm のアスベストをはりつけた。

その結果、700°C の加熱温度にて試料 (4 cm 径、14 cm 長さ、ポリプロピレン含有率 20%，アルミニウム芯) 内の軸方向温度分布を測定したところ、温度はほとんど均一であることが認められ、端効果の影響は非常にわずかであると考えられた。

3. 実験結果および考察

3.1 石膏試料

石膏についてはすでに分解温度域およびその分解熱がかなり明確にされており、筆者らはそれにもとづいた総括比熱を用いて単一球内温度分布の解析を行なっている³⁾。したがって、ここでは円柱試料のみの温度変化をみることにし、あわせて計算した温度変化の結果との比較検討を行なうことにした。加熱温度 320°C の場合について、レンガ芯とアルミニウム芯の両者の実験および計算結果を Fig. 4 に示す。他の加熱温度 (430°C, 510°C) についてもほぼ同様の結果であったのでここでは省略する。

なお、石膏は 2 段階にわたって脱水し、それぞれの分解温度は化学石膏粉末の場合には、第 1 段 110°~120°C、第 2 段 160°~170°C で、その総括比熱の分布は Fig. 5 のごとく与えられる (ただし、第 1 段反応については 192, 第 2 段反応については 62 kcal/kg の反応熱をとった)。

Fig. 4 中の記号 θ_s , θ_m , θ_i , θ_c はそれぞれ、試料層 II

Fig. 3 Samples (sphere and cylinder)

Fig. 4 Temperature distributions of cylindrical solids (gypsum, $\theta_w = 320^\circ\text{C}$)

Fig. 5 Overall specific heat of gypsum

の表面およびその中間点、試料 I と II の界面、および試料 I の芯の中心の各点における温度を示している。

この図に示されるように、試料層 II の表面および中間点の温度 θ_s , θ_m は計算値と実験値の一致はあまりよくないが、試料 I 中の温度 θ_i , θ_c とくに中心温度 θ_c の計算結果は、反応が終了して温度が上昇しはじめるあたりの実験結果の傾向をよく説明していることが認められる。また、試料 I の熱拡散率の相違 (B 1 レンガ; $\alpha = 0.9 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{hr}$, アルミニウム; $\alpha = 270 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{hr}$) によって試料 I 内部の温度上昇のようすがどのように違っているかをみると、アルミニウム芯の場合はレンガ芯の場合よりも温度上昇が遅くなることが (θ_i , θ_c ともに) 実験、計算ともに認められ、またアルミニウム芯中の温度は高い熱拡散率のために界面温度 θ_i と中心温度 θ_c がほとんど同一になってしまい、図中には一本の曲線で示されている。

Fig. 6 Temperature distributions of spherical solids (polypropylene, $\theta_w = 310^\circ\text{C}$)

Fig. 7 Temperature distributions of spherical solids (polypropylene, $\theta_w = 500^\circ\text{C}$)

Fig. 8 Temperature distributions of spherical solids (polypropylene, $\theta_w = 700^\circ\text{C}$)

3・2 ポリプロピレン試料

ポリプロピレンについては熱分解の基礎的データが明

Fig. 9 Overall specific heat of polypropylene

らかにされていない状態なので、まず単一球試料について熱分解実験を行なって総括比熱を求めた後、円柱試料について実験を行ない、解析値との比較検討を行なうことにした。

各加熱温度における単一球（直径5.4cm）内温度分布の経時変化の実験結果を Figs. 6～8 に示す。いずれの場合も、ポリプロピレン含有率が0%（粘土球、実線で示される）から20%（破線）、40%（点線）と増加させるにしたがい、温度上昇の抑制効果が顕著になってゆくことが認められる。

加熱温度 θ_w が 500°C と 700°C の場合、反応の完結温度は白煙の発生が止まる時点の球中心温度とした。その結果反応完結温度は $400^\circ\sim 450^\circ\text{C}$ の間であることが判明した。またこれは発生気体を3分間隔でサンプリングし、ガスクロマトグラフ（カラム充填剤 SE 30）によって分析した結果によってもほぼ同様の反応完結温度を得た。

ただし、加熱温度 310°C の場合は中心温度が加熱温度に等しくなっても白煙の発生は止まらず、直径5.4cmの球の場合227min経過した時点で白煙が止まり反応の終了を示した。

以上の事柄から総括比熱 $C_{p2}(\theta)$ のモデル化を行なうわけであるが、ここではつぎのような方法を採用した。まず、加熱温度 500°C 、ポリプロピレン含有率20%の温度分布曲線をもとにして、前報³⁾における単一球に関する解析がこの曲線に一致するように総括比熱を試行錯誤法によって近似させる。その結果、Fig. 9 に示すような値（ただし、破線は反応熱の加成性を仮定してポリプロピレン含有率40%の場合について求めた値）が得られた。

これにもとづいて他の実験条件、すなわち 310°C 20% および 40%、 500°C 40%、 700°C 20% および 40% の各場合について温度分布の経時変化を計算し、その結果をそれぞれの実験結果と対応させて示すと Figs. 6～8 の一点および2点鎖線のようになるが、ポリプロピレン濃度および加熱温度が異なってもこのような比較的簡単

Fig. 10 Temperature distributions of cylindrical solids (polypropylene, $\theta_w=310^\circ\text{C}$, P.P. 20%)

な近似によってかなりよく実験結果の傾向を説明しているといえる。とくに加熱温度 310°C の場合、加熱温度が反応完結温度に達していないにもかかわらず、中心温度が 310°C に達するまでの温度分布の時間変化をよく説明することができることが認められる。また加熱温度 500°C の場合、ポリプロピレン含有率 20% および 40% の両者について直径 4.0 cm の球の実験、計算を行なった結果も Fig. 7 と同様、よい一致がみられたがここでは省略する。なお、加熱温度 700°C の場合、粘土は 550°C 付近から結晶水の脱水反応が起こりはじめ吸熱を伴うが、ポリプロピレンはすでに 450°C で反応を終了しているので大過ないと考えられる。

このようにして得られた Fig. 9 の総括比熱から求められるポリプロピレン分解の総反応熱は約 650 kcal/kg polypropylene となり、これはポリプロピレンモノマー 1 モルあたりに直すと約 27 kcal/mol となる。また、 160°C 付近の吸熱ピークは融解熱によるものと考えられ、その値は約 50 kcal/kg polypropylene となる。

以上のグラフから、加熱温度が高くなるにしたがい、計算結果の方がとくに高温の領域で早く温度が上昇して反応が終了する傾向が認められるようになるが、これについては後述する。

つぎに円柱試料についての温度分布の経時変化の結果を Figs. 10~13 に示す。ポリプロピレン含有率 20% の試料については、加熱温度 310°C 直径 5.4 cm のものおよび加熱温度 500°C と 700°C については直径 4.0 cm のもの、含有率 40% については加熱温度 500°C 直径 4.0 cm の試料についての実験結果を示すが、そのいずれについても、B 1 レンガ芯とアルミニウム芯の 2 種類の結果がそれぞれ実線と破線で示されている。

また上述の球試料の実験結果より求められた総括比熱にもとづいて Eqs. (1)~(6) により計算した温度分布もそれぞれの実験結果と対応させて一点鎖線（レンガ芯）と 2 点鎖線（アルミニウム芯）で示されているが、それぞれ球の場合とほぼ同様の傾向が示されている。ポリプロピレンの濃度が 20%、40% と高くなるにしたがい、

Fig. 11 Temperature distributions of cylindrical solids (polypropylene, $\theta_w=500^\circ\text{C}$, P.P. 20%)

Fig. 12 Temperature distributions of cylindrical solids (polypropylene, $\theta_w=500^\circ\text{C}$, P.P. 40%)

Fig. 13 Temperature distributions of cylindrical solids (polypropylene, $\theta_w=700^\circ\text{C}$, P.P. 20%)

芯の中心温度 θ_c の上昇が遅れてゆくことがはっきりと認められる。また、すでに石膏試料でみてきたように、レンガ芯に比べアルミニウム芯では、芯内の温度分布が

認められず θ_i と θ_o とが一致し、さらに反応の後半にはいってからアルミニウム芯の温度上昇が鈍てくることが認められる。また 500°C 以下の加熱温度では実験結果の方が僅かに早く温度が上昇する傾向が認められるのに反し、700°C の結果では実験結果の方が若干上昇が遅くなる傾向が認められるが、これは球試料についてすに見られた傾向である。

これについては、ポリプロピレンのような有機重合物の熱分解機構は一般に複雑であって、分解温度のみならず伝熱速度によっても反応機構が変化することが知られており、さらにまた高温においては、分解生成物が2次分解を起こしたり、融解物の物質移動効果および分解生成ガスの拡散抵抗などの影響のために、総括比熱の値が若干高温側で増大するためと考えられる。

ところで伝熱速度の影響については、すでに筆者らの石炭の熱分解に関する研究で、炉壁温度を徐々に上昇させてゆくような緩慢な加熱条件と、本実験のような一定壁温の炉内へ急に試料を挿入したような比較的過酷な加熱条件のときとでは、総括比熱の値が若干異なってくる事が認められており⁶⁾、本実験のようなポリマーの場合でもそのようなことは充分に考えられることである。

しかしながら、以上の結果をみると、本実験のような壁温一定ならびにそれに類似した比較的過酷な加熱条件

下では、310°~700°C の温度範囲、ならびに 20~40% の濃度範囲で、Fig. 9 に示した総括比熱の値を用いて、ポリプロピレンの熱分解による吸熱の過程ならびに隣接固体の温度抑制過程をあらわすことができるものと思われる。

以上のように、加熱速度による熱分解反応の機構の変化、融解したポリマーの物質移動効果あるいは反応時の物性値の信頼性など今後の詳細な検討を要する因子は数多いが、このような吸熱を伴う固体の熱分解反応によって、温度上昇の抑制に充分効果があることが認められ、総括比熱の概念を用いてその過程を説明することができた。

結 言

熱分解反応を受けている高分子固体のように、吸熱反応を伴う固体層により、内部の壁の温度上昇が抑制される過程を調べるため、ポリプロピレン球および複合円柱を試料として、310~700°C の範囲の一定温度で加熱するという加熱条件のもとで熱分解実験を行なうと共に、総括比熱の概念を用いて解析を行なった。その結果、試料内温度分布を比較的よく説明することができ、吸熱反応による冷却の効果が確かめられた。

Nomenclature

A_s	= area of solid	[m ²]	θ	= temperature	[°C]
A_w	= area of furnace wall	[m ²]	θ_w	= temperature of furnace wall	[°C]
b_1	= radius of core (I)	[m]	ρ	= density	[kg/m ³]
b_2	= thickness of coolant (II)	[m]	<Subscripts>		
c_p	= specific heat of solid	[kcal/kg·°C]	0	= initial condition	
$C_{p2}(\theta)$	= overall specific heat of coolant (II)	[kcal/kg·°C]	1	= sample (I)	
h	= heat transfer coefficient	[kcal/m ² ·hr·°C]	2	= coolant (II)	
k	= thermal conductivity	[kcal/m·hr·°C]	c	= at center	
t	= time	[hr]	i	= at interface	
α	= thermal diffusivity	[m ² /hr]	m	= at middle plane of coolant (II)	
ϵ_s	= emissivity of solid	[—]	s	= at surface	
ϵ_w	= emissivity of furnace wall	[—]	w	= at furnace wall	

Literature cited

- 1) Kito, M. and S. Sugiyama: *Kagaku Kōgaku*, **30**, 904 (1965)
- 2) Ross, G.: *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, **47**, 299 (1969)
- 3) Sugiyama, S. and M. Hasatani: *Kagaku Kōgaku (Chem. Eng., Japan)*, **28**, 355 (1964)
- 4) Sugiyama, S. and M. Hasatani: *ibid.*, **30**, 734 (1966)
- 5) Sugiyama, S. and M. Kito: *ibid.*, **28**, 810 (1964)
- 6) Sugiyama, S., K. Nagasaka, M. Hasatani, T. Fukuhara and K. Takahashi: *ibid.*, **30**, 165 (1966)

モル分率による3成分系液液平衡の相関（井口昭洋，化学工学，37，47～50（1973））

先に提出した相関法を，濃度をモル分率であらわした3成分系について検討した。

溶質濃度が10 mol%以下の範囲に対しては，液液平衡比 (y/x) の対数と有機溶媒相内の溶質モル分率 (x) とのプロットまたは水相内の溶質モル分率 (y) とのプロットがほぼ良好な直線となった。重量分率による相関とくらべると，モル分率による方がより広い濃度範囲で成り立った。

分配曲線上に最大値のある系については，そのタイラインデータが Raoult 型の式であらわされた。しかし相関関係を示す線はわずかに上方に曲がった。

ブレイトポイント近くの濃度範囲では，筆者の相関が重量分率の場合と同じくモル分率でもほぼ直線となった。

これらの相関は有機物質の3成分系にも適用できる。

反応を伴う固体の冷却効果（佐藤 厚・半井 潔・架谷昌信・杉山幸男，化学工学，37，51～56（1973））

高分子固体が加熱を受け熱分解を起こすことによって，それに隣接する壁の温度上昇が抑制される過程を伝熱的見地より検討するために，ポリプロピレン-粘土混合試料について，球および2種の芯（レンガおよびアルミニウム）のまわりに試料を被覆した複合円柱について，310～700°Cの加熱温度範囲で熱分解実験を行なうとともに，総括比熱の概念を用いて解析を行なった。その結果，試料内温度分布を比較よく説明することができ，吸熱反応による冷却の効果が確かめられた。

回転乾燥機横断面内における粒体の挙動（広末英晴，篠原久，化学工学，37，57～63（1973））

回転乾燥機または冷却機横断面内における粒体の挙動を正確に把握することを試みた。まず，撹上板上の粒体層上面の粒子のすべり運動，撹上板を離れたのちの落下運動などを考慮して，粒体の見かけの落下軌跡を求めた。これと実測値とを比較したところ，両者はよい一致を示した。

つぎに，粒体の落下終了回転角についても検討を加えた。さらに，粒子の真の落下軌跡と，撹上板上の落下すべき粒体層容積対回転角との関係を用いて，設計基準保有率を求め，実測値と比較したところよい一致が得られた。

球状物充填層での中和反応を伴う固液抽出（佐藤修一，杉田治八郎，化学工学，37，64～68（1973））

球状物充填層での中和反応を伴う固液抽出において，反応面，および固液界面の移動を，同時に考慮することによって，抽出の理論解 E_{calc} を導いた。これを単一細孔内に安息香酸を注入した樹脂球と，水酸化ナトリウム水溶液との低層高での抽出実験に適用した結果， N_{Re} 4.1 では理論解 E_{calc} とかなり良い一致が見られた。

連続培養による酵母の代謝反応の解析（井上一郎・達藤 勲，化学工学，37，69～75（1973））

酵母による好気醗酵の代謝機構を操作変数との関係を検討する目的で，信号線図により生体内の代謝反応を簡単に表現し，実験値との関係を考慮した。また，グルコースを唯一の炭素源として連続培養を行ない，種々の稀釈率に対して定常状態を実現し，実験的にも検討を行なった。その結果，生体内の代謝と細胞群全体が示す反応を関連づける実験整理法を得た。稀釈率が小さい範囲では好氣的代謝が，大きい範囲では嫌氣的代謝が主となることを代謝構造と稀釈率の関係から明らかにした。

円筒戸面上圧縮性ケーキの定圧戸過の解析（白戸紋平・小林一正・谷村正健，化学工学，37，76～82（1973））

圧縮性ケーキ内における濾液流速変化および粒子移動を考慮した一般的な非一次元濾過の基礎式を求め，その基礎式から出発して，円筒濾面上2次元定圧濾過におけるケーキ内の濾液流速分布式・粒子移動速度分布式・液圧分布式などを導くとともに，それらの数値解析を行ない実測値との比較検討を試みた。静止土圧係数を1として，従来の圧縮透過実験データをそのまま使って得られた理論値は全体として実測値と良好な一致を示した。

Solid-Liquid Extraction Accompanied by Neutralization Reaction in Fixed Bed of Spheres, Shuichi Sato and Jihachiro Sugita (Muroran Inst. of Tech.) *Kagaku Kōgaku*, 37, 64~68 (1973))

In the solid-liquid extraction accompanied by neutralization reaction in fixed bed of spheres, reaction plane and solid-liquid interface would be considered to move simultaneously.

In this paper, the theoretical ratio of extraction, E_{cate} , has been derived in assuming those movement, and some experiments have been undertaken for extraction in packed bed of spheres to prove the validity of E_{cate} .

The system used is benzoic acid buried in a single pore in each resin sphere and aqueous solution of sodium hydroxide.

It was shown that the experimental results for N_{Re} 4.1 were in good agreement with the theoretical values, E_{cate} .

An Analysis of Yeast Metabolisms in Continuous Culture, Isao Endo (The Inst. of Phys. and Chem. Research) and Ichiro Inoue (Tokyo Inst. of Tech.) *Kagaku Kōgaku*, 37, 69~75 (1973))

In the continuous culture of yeast organisms, stable steady states are difficult to attain in the range of lower dilution rates because of our lack of knowledge about metabolic activities of organisms and their relations to the operational conditions of a reactor.

With a glucose-limited chemostat culture of *Saccharomyces cerevisiae* Hakken 1-go, the metabolic reaction mechanisms are related quantitatively to the dilution rate D by the signal flow diagram marking the flow of materials and energies in the organisms.

Those deduced metabolic matrices are checked up experimentally and led to confirm the oxidative growth is dominant in the region of lower dilution rates ($D \leq 0.23 \text{ hr}^{-1}$), the fermentative growth is dominant in the region of higher dilution rates ($D > 0.23 \text{ hr}^{-1}$).

Analysis of Constant Pressure Filtration of Compressible Cakes on Cylindrical Surface, Monpei Shirato (Nagoya Univ.), Kazumasa Kobayashi (Gunma Univ.) and Masayasu Tanimura (Mitsubishi Chem. Ind., Ltd.)

Kagaku Kōgaku, 37, 76~82 (1973))

A general flow equation through non uni-dimensional filter cake in which the flow variations of both liquid and solids are taken into account is presented. Starting from the basic equations—the mass balance equations of filtrate and solids, the flow equation, and the force balance equation for liquid pressure and cake compressive pressure, the distributions of filtrate flow, solids migration, liquid and solid pressure on a cylindrical filter surface are derived mathematically under the constant pressure condition. When the coefficient of earth pressure at rest is assumed to be unity, the calculated values by using the compression permeability cell data show good agreements with the experimental values as a whole.

Correlation of Liquid-Liquid Equilibrium by Mole Fraction for Ternary System, Akihiro Iguchi (Mushashi Inst. of Tech.)

Kagaku Kōgaku, 37, 47~50 (1973))

The previously proposed correlations were examined for ternary systems represented the unit of concentration in mole fractions.

In the region of solute concentration below about 10 mol%, an almost straight line was obtained by the plots on logarithmic coordinate of liquid-liquid equilibrium ratio (y/x) against mole fraction of solute in organic layer (x) or in water layer (y). As compared with the proposed correlation in weight fraction, the correlation in mole fraction was hold wider concentration region.

For the system showed maximum value on the distribution curve the tie-line data was expressed by the Raoult-type equation. But the correlation line was slightly curved upward.

In the region of solute concentration near plait point, the author's correlation by mole fraction show nearly straight line as well as by weight fraction.

These correlations may be applied for ternary organic system.

A Cooling Effect of the Solid Accompanied with an Endothermic Reaction, Atsushi Sato, Sachio Sugiyama (Nagoya Univ.), Kiyoshi Nakarai (Kao Co., Ltd.) and Masanobu Hasatani (Gifu Univ.)

Kagaku Kōgaku, 37, 51~56 (1973))

The cooling process of a wall adjacent to the polymer undergoing a pyrolysis was investigated from the viewpoint of heat transfer.

The polymer sample was made of polypropylene-kaoline mixture and castered into spheres and the composite cylinders of which cores were made both of bricks and of aluminums. These samples were pyrolyzed in the range of 310~700°C and the temperature distributions were measured. The temperature distributions were agreed fairly well with the theoretical values based on the concept of an overall specific heat and the cooling effect of the solid accompanied with an endothermic reaction was verified.

The Behavior of Particles in the Cross Section of the Rotary Dryers, Hideharu Hirose (Gov. Ind., Research Inst.) and Hisashi Shinohara (Kyushu Univ.)

Kagaku Kōgaku, 37, 57~63 (1973))

The authors tried to analyze in detail the behavior of the particles in the cross section of the rotary dryers and coolers.

Firstly, the sliding motion of a particle on the particles layer in the flight and the falling motion in a dryer cross section were analyzed, and the apparent falling locus of the particles was calculated. The calculated loci fairly agreed with the experimental results.

Nextly, the critical rotational angle at which the last particle on the flight falled off the flight was also examined analytically and experimentally.

Lastly, the design load were obtained analytically, using the true falling locus of a particle and the relation between the particles volume being about to fall and the rotational angle. The calculated values of the design load fairly agreed with the experimental values.