Literature cited

- 1) Fujita, S., T. Ōtake, H. Ishii and S. Nishiyama: *Kagaku Kikai*, **14**, 309 (1950)
- 2) Haberman, W.L. and R.K. Morton: David Taylor Model Basin Report, 802 (1953)
- 3) Harmathy, T.Z.: *AIChE J.*, **6**, 281 (1960)
- 4) Kubota, M., T. Akehata and T. Shirai: *Kagaku Kōgaku*, **31**, 1074 (1967)
- 5) O'Brien, M.P. and J.E. Gosline: *Ind. Eng. Chem.*, **27**, 1436 (1935)
- 6) Peebles, F.N. and H.J. Garber: *Chem. Eng. Progr.*, **49**, 88 (1953)
- 7) Tadaki, T. and S. Maeda: *Kagaku Kōgaku (Chem. Eng. Japan)*, **25**, 254 (1961)
- 8) Tsuge, H. and S. Hibino: *ibid.*, **35**, 65 (1971)
- 9) Uno, S. and R.C. Kintner: *AIChE J.*, **2**, 420 (1956)
- 10) van Krevelen, D.W. and P.J. Hoftijzer: *Chem. Eng. Progr.*, **46**, 29 (1950)
- 11) Yip, F.C., J.E.S. Venart and G.W. Govier: *Can. J. Chem. Eng.*, **48**, 229 (1970)

流体-固体間反応における球殻状界面モデルの

円柱体およびリング体への拡張*

笠岡 成光**・笹岡 英司**

田中 憲治**

岡山大学工学部 合成化学科

緒 言

多孔体と流体間における反応や吸着などの移動速度論的解析に、従来殻状界面モデル¹⁾がしばしば適用されている。しかし、いずれも球状固体に対するもので、円柱体やリング体に対する検討報告は見あたらない。そこで、これらの形状固体の解析を検討するために、まず円柱状およびリング状多孔体 (γ - Al_2O_3 , モレキュラーシーブス) に有色液 (Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+}) を吸着あるいはイオン交換させ、断面着色部の経時変化を追跡したところ、その軸方向の断面に長方形の殻状進行が確認された。これらの実験事実に基づいて、円柱体やリング体が殻状に反応あるいは吸着などが起こる場合、これらの軸方向と半径方向 (リングの場合には、外面と内面からの両方の半径方向) の界面の進行が、たがいに独立しているとして解析式の導出を行なった。また、形状相関性に関して数値的に検討し、実験的には、上記吸着実験のほかに、シュウ酸を均等に含浸させた円柱状・リング状活

性炭からの酸の溶解抽出実験を行ない、拡張モデル解析式の適応性を明確にした。これらの実験解析の検討結果について報告する。

1. 実 験

1・1 γ - Al_2O_3 への金属イオン液の吸着

吸着剤として日揮化学 (株) 製の円柱状 γ - Al_2O_3 (直径 $2R_0=4.80$ mm, 径高比 $\gamma=1.0$) を、被吸着物質として、コバルト、銅、ニッケルの硫酸塩、硝酸塩、塩化物の計 9 種の、各 0.5 モル濃度の水溶液を用いた。すなわち、あらかじめ細孔内に水を均等に含浸させ、所定の吸着温度 ($25^\circ\sim 75^\circ\text{C}$) に保った γ - Al_2O_3 (20 個) を、金属塩水溶液 (1 l) が $240\text{ cm}^3/\text{min}$ でリサイクルしている内径 26.7 mm のガラス管製装置内に投入充填した。この時を吸着開始時 ($\theta_{\text{exp}}=0$) とし、以後、時間において γ - Al_2O_3 を 1 個ずつ取り出し、中心軸方向を素早く鋭利な刃物で切断したところ、すべての試料が Fig. 1 (写真) に示したように明確な長方形断面を示し、軸方向と半径方向の界面が互いに独立して吸着が進行することがわかった (リング体の場合には Fig. 2 のようになる)。その着色界面位置を光学顕微鏡で測定し、さらに続いて半径方向に切断し、同様に界面位置を測定して、両方向の無次元界面位置 ($y_{r,\text{exp}}=r_{01}/R_0$, $y_{z,\text{exp}}=Z_i/L_0$)

* <Extension of Spherical Unreacted Core Shrinking Model in Fluid-Solid Reactions to Cylindrical and Ringed Solids>
Received on February 21, 1973
化学工学協会第 5 回秋季大会 (大阪, 1971 年 10 月) にて研究発表
** Shigeaki Kasaoka (正会員), Eiji Sasaoka (正会員), Kenji Tanaka (学生会員) School of Eng., Okayama Univ., Okayama, Japan

Fig. 1 Photographs of longitudinal section of cylindrical alumina pellet where liquid-phase CoSO_4 is adsorbed

Fig. 2 Figure of section of ring-type alumina where liquid-phase metallic salts are adsorbed

と吸着時間 θ_{exp} の関係を追測した。これらの結果の代表例として、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -硫酸コバルト系の場合を Fig. 3 に示した。

1.2 活性炭内固態酸の溶解・抽出

活性炭としては円柱状の A ($2R_o=4.3\text{mm}$) および B ($2R_o=6.3\text{mm}$) の径高比 γ が 2, 1 および 0.5 に整型したものと、さらに B に穴をあけて作ったリング状 (開口比 $\beta=0.5$, $\gamma=1$) のもので、これらに均等にシュウ酸を含ませた試料 (3~20 個) を内径 15.0mm のガラス管製装置内に充填し、 40°C で、水を $50\text{cm}^3/\text{min}$ で通し、溶解・抽出液中のシュウ酸量を中和滴定によって、刻々追測した。なお、最初液が抽出管出口から出はじめた時を溶解開始時 ($\theta_{\text{exp}}=0$) とし、溶解率 f_{exp} と θ_{exp} の関係を Figs. 4, 5 に示した (これらのデータの殻状モデルによる適応性については後述する)。

2. 解析式

多孔体と流体間の反応が $A(\text{流体})+bB(\text{固体})\rightarrow R(\text{流体})+sS(\text{固体})$ で表わされ、円柱 (直径 $2R_o$)、リング (外径 $2R_o$ 、内径 $2R_i$) の有限系 (高さ $2L_o$) の多孔体内では、上記実験 (1.1) に基づいて、軸方向と半径方向の反応界面 (本実験では、吸着界面、溶解界面) が独立に殻状に内部に向かって進行するものとし、外部物質移動、生成固体内拡散 (吸着固体層内拡散、溶解済み固体層内拡散)、界面化学反応 (界面吸着、界面溶解) の三つの過程を含んだ解析式の導出を行なう。なお、見かけ

Fig. 3 Relationship between y_{exp} and θ_{exp} , and between analytical θ^0 and θ_{exp} for liquid-phase adsorption of CoSO_4 on cylindrical Al_2O_3 ($\gamma=1.05$) at 25°C

Fig. 4 Relationship between f (fraction to be dissolved) and θ_{exp} for dissolution of oxalic acid impregnated in cylindrical activated carbon (A) by water stream, and between analytical θ^0 and θ_{exp} at 40°C

の形状・寸法、平均物質移動係数 k_f 、固体内有効拡散係数 D_e および純界面速度定数 k_i は、それぞれ終始、不変とし、界面速度は流体 A の界面濃度の 1 次で表わされるものとする。

2.1 円柱の場合

単一の有限円柱状固体の反応率 (吸着率、溶解率) f_c は、つぎのように無限円柱 (直径 $2R_o$) と無限平板 (高さ $2L_o$) の固体反応率 (吸着率、溶解率) f_{IC} と f_{IP} の関数として表わされる。

$$f_c = \frac{2\pi R_o^2 L_o - 2\pi r_{oi}^2 Z_i}{2\pi R_o^2 L_o} = 1 - \left(\frac{r_{oi}}{R_o}\right)^2 \left(\frac{Z_i}{L_o}\right) = 1 - (1 - f_{IC})(1 - f_{IP}) \quad (1)$$

$$f_{IC} = 1 - (r_{oi}/R_o)^2 = 1 - \gamma_r^2, \quad \gamma_r = r_{oi}/R_o \quad (2)$$

$$f_{IP} = 1 - (Z_i/L_o) = 1 - \gamma_z, \quad \gamma_z = Z_i/L_o \quad (3)$$

そこで、まず無限平板の場合について、操作時間 θ_{IP} ,

Fig. 5 Relationship among f , θ_{exp} and θ^0 for dissolution of oxalic acid impregnated in cylindrical or ring type activated carbon (B) by water stream

完結時間 $\theta_{\infty, IP} (= \theta_{IP} |_{f_{IP}=1})$, 無次元時間 $\theta_{IP}^0 (\theta_{IP} / \theta_{\infty, IP})$ と f_{IP} とのそれぞれの関係を、既報³⁾の球の場合と同様にして導出・整理すると、つぎようになる。

$$\theta_{IP} = \frac{(\rho_B/b)L_0^2}{D_e(C_f - C_i^*)} \left(\frac{1}{N_{mz}} f_{IP} + \frac{1}{2} f_{IP}^2 + \frac{1}{N_{Dz}} f_{IP} \right) \quad (4)$$

$$\theta_{\infty, IP} = \frac{(\rho_B/b)L_0^2}{D_e(C_f - C_i^*)} \left(\frac{1}{N_{mz}} + \frac{1}{2} + \frac{1}{N_{Dz}} \right) \quad (5)$$

$$\theta_{IP}^0 = \frac{\theta_{IP}}{\theta_{\infty, IP}} = \frac{(1/N_{mz})f_{IP} + (1/2)f_{IP}^2 + (1/N_{Dz})f_{IP}}{(1/N_{mz}) + (1/2) + (1/N_{Dz})} \quad (6)$$

$$N_{mz} = L_0 k_f / D_e, \quad N_{Dz} = L_0 k_i / D_e \quad (7)$$

つぎに、無限円柱に対する解析式は、後述のリングの場合とも関連するので、内面シールの無限リングに対する解析式(内面($r=R_i$), 断面($Z=\pm L_0$)からの反応・拡散が起こらない)から導くことにする。すなわち、内面シール無限リングの f_{ISIR} および θ_{ISIR} は、

$$f_{ISIR} = \frac{\pi R_0^2 - \pi r_{oi}^2}{\pi R_0^2 - \pi R_i^2} = \frac{1 - y_r^2}{1 - \beta^2}, \quad y_r = r_{oi} / R_0, \quad \beta = R_i / R_0 \quad (8)$$

$$\theta_{ISIR} = \frac{(\rho_B/b)(R_0^2/2)(1-\beta^2)}{D_e(C_f - C_i^*)} \left\{ \frac{1}{N_{mr}} f_{ISIR} + \frac{1}{2(1-\beta^2)} [1 - (1-\beta^2)f_{ISIR}] \ln[1 - (1-\beta^2)f_{ISIR}] + (1-\beta^2)f_{ISIR} \right\} + \frac{2}{N_{Dr}(1-\beta^2)} [1 - 1 - (1-\beta^2)f_{ISIR}]^{1/2} \quad (9)$$

$$N_{mr} = R_0 k_f / D_e, \quad N_{Dr} = R_0 k_i / D_e \quad (10)$$

そこで、無限円柱の場合の θ_{IC} などは、Eq. (9) で $\beta=0$ などと置いて、

$$\theta_{IC} = \frac{(\rho_B/b)(R_0^2/2)}{D_e(C_f - C_i^*)} \left\{ \frac{1}{N_{mr}} f_{IC} + \frac{1}{2} [(1-f_{IC}) \ln(1-f_{IC}) - f_{IC}] + f_{IC} \right\} + \frac{2}{N_{Dr}} [1 - (1-f_{IC})^{1/2}] \quad (11)$$

$$\theta_{\infty, IC} = \theta_{IC} |_{f_{IC}=1} = \frac{(\rho_B/b)(R_0^2/2)}{D_e(C_f - C_i^*)} \left\{ \frac{1}{N_{mr}} + \frac{1}{2} + \frac{2}{N_{Dr}} \right\} \quad (12)$$

$$\theta_{IC}^0 = \frac{\theta_{IC}}{\theta_{\infty, IC}} = \left\{ (1/N_{mr})f_{IC} + (1/2)[(1-f_{IC}) \ln(1-f_{IC}) + f_{IC}] + (2/N_{Dr})[1 - (1-f_{IC})^{1/2}] \right\} / \left\{ (1/N_{mr}) + (1/2) + (2/N_{Dr}) \right\} \quad (13)$$

したがって、有限円柱の場合の θ_C は、Eq. (4) あるいは Eq. (11) で、 $\theta_{\infty, C}$ は Eq. (5) の N_{mz} を N_{mr} に変形した Eq. (14)

$$\theta_{IP} = \frac{(\rho_B/b)(R_0^2/\gamma^2)}{D_e(C_f - C_i^*)} \left(\frac{\gamma}{N_{mr}} f_{IP} + \frac{1}{2} f_{IP}^2 + \frac{\gamma}{N_{Dr}} f_{IP} \right), \quad \gamma = R_0 / L_0 \quad (14)$$

あるいは Eq. (12) で、また、 θ_C^0 は、Eq. (6) あるいは Eq. (13) で表わされることになる。

換言すれば、Eq. (1) からわかるように、 $f_C=1$ になる $\theta_{\infty, C}$ は、 f_{IC} あるいは f_{IP} のいずれがさきに1に達するか、すなわち、半径方向と軸方向がいずれがさきに完結するかによって決定されることになる。そこで、両方向が同時に完結する固体の臨界形状(径高比 $\gamma_{cr, C}$)を知るために、Eqs. (11), (14) で、 $f_{IC}=f_{IP}=1$ とし、両式を等置すると、つぎの関係式が得られる。

$$\gamma_{cr, C} = \left\{ [(1/N_{mr}) + (1/N_{Dr}) + \{[(1/N_{mr}) + (1/N_{Dr})]^2 + (1/N_{mr}) + (1/2) + (2/N_{Dr})\}^{1/2}] / [(1/N_{mr}) + (1/2) + (2/N_{Dr})] \right\} \quad (15)$$

すなわち、 $\gamma_{cr, C}$ を境にして、Eqs. (11), (14) から、つぎようになる。

$$\text{軸方向がさきに完結する場合:} \quad \gamma > \gamma_{cr, C}; \quad \theta_{\infty, C} = \theta_{\infty, IP} \quad (16)$$

$$\text{半径方向がさきに完結する場合:} \quad \gamma < \gamma_{cr, C}; \quad \theta_{\infty, C} = \theta_{\infty, IC} \quad (17)$$

さて、Eq. (15) から、外部物質移動、固体内拡散および界面速度が、それぞれ支配となる場合の $\gamma_{cr, C}$ を求め、 f_C 対 θ_C^0 などの関係式を導くと、Table 1 の Eqs. (I)~(XII) のようになる。

2.2 リングの場合

単一の有限リング状固体の反応率(吸着率、溶解率) f_R は、つぎのように、無限リングの f_{IR} (=内面シールの無限リングの f_{ISIR} + 外面シールの無限リングの f_{OSIR}) および無限平板の f_{IP} の関数として表わされる。

$$f_R = \frac{(2\pi R_0^2 L_0 - 2\pi R_i^2 L_0) - (2\pi r_{oi}^2 Z_i - 2\pi r_{ii}^2 Z_i)}{2\pi R_0^2 L_0 - 2\pi R_i^2 L_0} = 1 - \left(\frac{r_{oi}^2 - r_{ii}^2}{R_0^2 - R_i^2} \right) \left(\frac{Z_i}{L_0} \right) = 1 - [1 - (f_{ISIR} + f_{OSIR})] \left(\frac{Z_i}{L_0} \right) \quad (18)$$

- ① External mass transfer controlling
- ② Intraparticle diffusion controlling
- ③ Interfacial chemical reaction controlling

Fig. 6 Relationship between f and θ° for finite solids

Fig. 7 Relationship between f and θ_m° for intraparticle diffusion controlling ($N_m \rightarrow \infty$, $N_0 \rightarrow \infty$)

$$+f_{OSIR}](1-f_{IP}) \quad (18)$$

$$f_{IR} = 1 - \left(\frac{r_{ot}^2 - r_{it}^2}{R_o^2 - R_i^2} \right) = \frac{R_o^2 - r_{ot}^2}{R_o^2 - R_i^2} + \frac{R_i^2 - r_{it}^2}{R_o^2 - R_i^2} \quad (19)$$

$$= f_{ISIR} + f_{OSIR}$$

そこで、有限リングの解析にさきだち、まず、外面シール無限リングの場合について、同様に関係式を導出すると、

$$\theta_{OSIR} = \frac{(\rho_B/b)(R_o^2/2)}{D_e(C_f - C_i^*)} \left\{ \frac{1}{N_{mr}} \frac{(1-\beta^2)}{\beta} f_{OSIR} + \frac{\beta^2}{2} \left[\frac{1}{\beta^2} f_{OSIR} \ln \left(\frac{1}{\beta^2} f_{OSIR} \right) - \frac{(1-\beta^2)}{\beta^2} f_{OSIR} \right] + \frac{2\beta}{N_{Dr}} \left(\frac{1}{\beta} f_{OSIR}^{1/2} - 1 \right) \right\} \quad (20)$$

したがって、無限リングにおける θ_{IR} は、Eq. (18) の関係において、内面シール無限リングの Eq. (9) あるいは外面シール無限リングの Eq. (20) で表わされる。す

Fig. 8 Relationship between f and θ_m° for interfacial chemical reaction controlling

なわち、有限リングにおける f_R は Eq. (18) で与えられるので、 f_R と θ_R の関係は、Eqs. (9), (14), (20) によって求められる。また、 $\theta_{\infty, R}$ は有限円柱の場合と同じように、 f_{IP} あるいは $f_{IR} (=f_{ISIR} + f_{OSIR})$ のいずれがさきに1に達するか、すなわち、軸方向あるいは半径方向のいずれがさきに完結するかによって決定される。また、両方向が同時に完結する固体の臨界形状（径高比 $\gamma_{cr, R}$ 、開口比 $\beta_{cr, R}$ ）を示す関係式は、 $\theta_{IP} = \theta_{IR}$ と等置することによって導かれるが、既述の三つの過程の抵抗が共存する場合はきわめて煩雑になるので、各過程のそれぞれが支配的な場合について導くと、Table 1 の Eqs. (XIII)~(XXV) のようになる。

なお、Table 1 に球状固体の場合³⁾ も併示した。

3. 形状相関性に対する数値的検討

既述の三つの過程が、それぞれ支配的な場合 (Table 1) の各形状円 (柱, リング, 球) の有限固体の f と θ° の関係を Fig. 6 に示した。すなわち、ノモグラフは形状と支配過程により大きく相違する。そこで、異型固体の相関性を検討するために、固体の代表寸法として、ちなみに、固体の見かけ容積 V_p と見かけ外部表面積 S_o の比 (V_p/S_o) を採り、他方、操作時間は既述の解析式からわかるように、外部物質移動、固体内拡散および界面速度のそれぞれが支配的な場合、それぞれ、固体寸法 (R_o あるいは L_o ; 球の V_p/S_o は $R_o/3$) の1乗、2乗および1乗に比例することになるので、球を基準につぎに示すような修正時間 θ_m を定義し、この θ_m に対する無次元時間 $\theta_m^\circ (= \theta/\theta_m)$ と f の関係を、たとえば固体内拡散支配および界面速度支配の場合について示すと、Figs. 7, 8 のようになる。

外部物質移動支配の場合:

$$\theta_m = (\rho_B/b)(V_p/S_o)/k_f(C_f - C_i^*) \quad (21)$$

固体内拡散支配の場合:

$$\theta_m = (\rho_B/b)(V_p/S_0)^2/D_s(C_f - C_i^*) \quad (22)$$

界面速度支配の場合:

$$\theta_m = (\rho_B/b)(V_p/S_0)/k_i(C_f - C_i^*) \quad (23)$$

すなわち、 f 対 θ° の曲線は、Fig. 6 の f 対 θ° の曲線と対比すると、リングを除いては、かなり近似し、とくに固体内拡散支配では、径高比 γ が $1 \leq \gamma \leq 2$ 円柱は、 $\gamma=1$ の円柱で近似されるものの、球による近似は、かなりの誤差を伴い、 γ が大きくなるに従い、無限平板に近づく。また、界面速度支配では、 $\gamma=1$ の円柱は球の解析値と同一になり、 $0.5 \leq \gamma \leq 2$ の円柱は球で精度よく近似されることがわかった。なお、さらにちなみに V_p/S_0 値が同一になる形状固体間の $\theta_\infty/\theta_{\infty,S}$ を求め、これらの数値を、 d_{ps} (球表面積基準相当径)/ $2R_0$ 、 V_p/V_{ps} 、 S_0/S_{0s} などの数値と併せて、数値的検討対比を試みたが、既述のように、円柱およびリングでは臨界形状 (β_{cr} 、 γ_{cr}) を境にして、寸法が相違しても θ_∞ が一定値を示すことになるので、上述のような特定の形状・寸法や支配過程でない限り、殻状界面モデルにおける一般的な形状・寸法因子を見いだすことは不可能のようである。

4. 拡張モデルの実験結果に対する検討 ならびに考察

4.1 反応(吸着)界面位置の測定結果(1.1)の 解析

既述のように、円柱体についていえば、半径方向は無限円柱、軸方向は無限平板として考えることができるので、その無次元界面位置 ($y_r = r_{oi}/R_0$ 、 $y_z = z_i/L_0$) と無次元操作時間 ($\theta_r^\circ = \theta_{IC}^\circ$ 、 $\theta_z^\circ = \theta_{IP}^\circ$) の関係は、Eqs. (2)~(4)、(11) から、つぎのように導出される。

$$\begin{aligned} \theta_r^\circ = \theta_{IC}^\circ &= \frac{\theta}{\theta_{\infty,IC}} \\ &= \frac{[(1-y_r^2)/N_{mr}] + [(1-y_r^2 + y_r^2 \ln y_r^2)/2] + [2(1-y_r)/N_{Dr}]}{(1/N_{mr}) + (1/2) + (2/N_{Dr})} \end{aligned} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} \theta_z^\circ = \theta_{IP}^\circ &= \frac{\theta}{\theta_{\infty,IP}} \\ &= \frac{[(1-y_z)/N_{mz}] + [(1-y_z)^2/2] + [(1-y_z)/N_{Dz}]}{(1/N_{mz}) + (1/2) + (1/N_{Dz})} \end{aligned} \quad (25)$$

Fig. 9 に、Eqs. (24)、(25) で、 $N_m \rightarrow \infty$ 、 $N_D \rightarrow \infty$ すなわち、固体内拡散支配の場合の θ° 対 y のノモグラフを球の場合 ($\theta^\circ = 1 + 2y_r^3 - 3y_r^2$) と併せて示した。

さて、実測界面位置 (y_r 、 y_z) に相当する θ° を Fig. 9 から読み取り、この θ° 対 θ_{exp} の点綴が直線関係 [Eqs. (24)、(25) から、 $\theta^\circ = (1/\theta_\infty)\theta$; $\theta_\infty = \text{一定}$] を示せば、固体内拡散支配となり、かつ、拡張モデルに適合することになる。

Fig. 9 Relationship between θ° and y for intraparticle diffusion controlling; S: $\theta^\circ = 1 + 2y_r^3 - 3y_r^2$, IC: $\theta^\circ = 1 - y_r^2 + y_r^2 \ln y_r^2$, IP: $\theta^\circ = (1 - y_z)^2$

Fig. 10 Relationship between $y_{r,exp}$ and $y_{z,exp}$ for liquid-phase adsorption of CoSO_4 on cylindrical Al_2O_3 ($\gamma=1.0$)

他方、Eq. (11) と Eq. (14) を等置 ($\theta_{IC} = \theta_{IP}$) し、Eqs. (2)、(3) から、次式が導出される。

$$\begin{aligned} &\frac{1}{N_{mr}} \left[\left(\frac{r}{2} \right) (1 - y_r^2) - (1 - y_z) \right] \\ &+ \frac{R_0}{2} \left[\left(\frac{r}{2} \right) (1 - y_r^2 + y_r^2 \ln y_r^2) - \left(\frac{1}{r} \right) (1 - y_z)^2 \right] \\ &+ \frac{1}{N_{Dr}} \left[\left(\frac{1}{r} \right) (1 - y_r) - (1 - y_z) \right] = 0 \end{aligned} \quad (26)$$

すなわち、実測界面位置 (y_r 、 y_z) が Eq. (26) を満足すれば、拡張モデルに適合することになる。

そこで、Fig. 3 に、吸着実験 (1.1) に対する Eqs. (24)、(25) (Fig. 9 参照) による解析線を併示し、また、Fig. 10 に y_z 対 y_r の実測データを、Eq. (26) の理論解析線 ($N_{mr} \rightarrow \infty$ 、 $N_{Dr} \rightarrow \infty$) と対比して示したが、いずれの解析線も、殻状界面拡張モデルの固体内拡散支配式に良好に適合することが確認された。これらのことは、実

Table 2 Calculated results from the experimental data on liquid-phase adsorption of metallic salts by cylindrical Al_2O_3 ($2R_0=4.77$ mm) by liquid-flow method

Solute	Temp [°C]	$2L_0$ [mm]	$r=R_0/L_0$ [—]	$\theta_{\infty,z}$ [min]	$\theta_{\infty,r}$ [min]	D_{er}/D_{ez} [—]
CuCl_2	25	4.63	1.03	583	303	0.94
	50	4.61	1.03	484	246	1.05
	75	4.61	1.03	464	218	1.14
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	25	4.61	1.03	636	320	1.06
	50	4.61	1.03	364	192	1.02
	75	4.61	1.03	268	148	0.97
CuSO_4	25	4.63	1.03	1224	724	0.90
	50	4.63	1.03	896	476	1.01
	75	4.62	1.03	1036	508	1.09
NiCl_2	25	4.57	1.04	675	350	1.05
	50	4.55	1.05	500	252	1.09
	75	4.56	1.05	394	188	1.16
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	25	4.63	1.03	580	276	1.11
	50	4.54	1.05	360	167	1.19
	75	4.54	1.05	512	235	1.20
NiSO_4	25	4.55	1.05	1700	820	1.14
	50	4.56	1.05	1150	632	1.00
	75	5.57	1.04	1300	568	1.25
CoCl_2	25	4.57	1.04	580	283	1.11
	50	4.55	1.05	392	199	1.08
	75	4.56	1.05	372	194	1.05
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	25	4.55	1.05	434	238	1.00
	50	4.55	1.05	318	174	1.00
	75	4.56	1.05	416	204	1.07
CoSO_4	25	4.55	1.05	1300	660	1.08
	50	4.54	1.05	844	420	1.11
	75	4.54	1.05	668	323	1.14

験に用いた、すべての金属塩について同様に認められた。

つぎに Eqs. (5), (12) における固体内拡散支配 ($N_m \rightarrow \infty$, $N_D \rightarrow \infty$) の場合の円柱体内の軸方向、および半径方向の有効拡散係数を、それぞれ D_{ez} および D_{er} として、吸着完結時間 θ_{∞} の比を求めると、

$$\frac{\theta_{\infty,z}}{\theta_{\infty,r}} = \frac{\theta_{\infty,zP}}{\theta_{\infty,rC}} = \frac{(\rho_B/b)L_0^2/[2D_{ez}(C_f - C_i^*)]}{(\rho_B/b)(R_0^2/2)/[2D_{er}(C_f - C_i^*)]} = 2r^2 \frac{D_{er}}{D_{ez}}, \quad r=R_0/L_0 \quad (27)$$

そこで、Fig. 3 に相当する直線の勾配 ($=1/\theta_{\infty}$) から、それぞれ、 $\theta_{\infty,z}$ および $\theta_{\infty,r}$ を求め、Eq. (27) から D_{er}/D_{ez} を求め、Table 2 に示した。すなわち、 D_{er} と D_{ez} は、大略的には等しい数値が得られ、本 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 試料は、巨視的には均質であることが知られる。

なお、Figs. 9, 10 および Table 2 の θ_{∞} 値からも、半径方向の界面進行速度の方が、軸方向のそれよりも大(吸着層厚さが大)であることが、理論解析結果ならびに実験解析結果からも定量的に知られる。

以上の拡張モデルは、たとえば、活性触媒物質を、 Al_2O_3 などの担体に、浸漬法によって付着させる担持触

Table 3 Calculated results from the experimental data on dissolution of oxalic acid impregnated in cylindrical or ring type activated carbons by water-flow method at 40°C

Activated carbon	$2R_0$ [mm]	$r=R_0/L_0$ [—]	No. of solid [—]	$\theta_{\infty} \times 10^{-4}$ [sec]	D_0 [cm ² /sec]
A	4.29	2	20	0.56	1.93×10^{-6}
	"	0.5	10	1.08	1.74×10^{-6}
	"	1	10	1.02	1.90×10^{-6}
B	6.26	2.0	5	0.63	3.88×10^{-6}
	"	0.50	5	1.23	2.97×10^{-6}
	"	1.0	5	1.32	3.37×10^{-6}
	"	1.0	3	0.26	2.95×10^{-6}
(Ring, $\beta=0.50$)					

媒の合理的な調製法に対する一指針を提供するものである。

4・2 固体反応率(溶解率)と操作時間の測定結果 (1・2)の解析

f_{exp} と θ_{exp} の関係を実測し、Fig. 6 のノモグラフから、この f_{exp} に対応する θ° を読み取り、この θ° 対 θ_{exp} の点綴が、直線関係 [$\theta^{\circ}=(1/\theta_{\infty})\theta$; $\theta_{\infty}=\text{一定}$] を示せば、それぞれの対応モデルに適合することになる。さらに、直線の勾配 ($=1/\theta_{\infty}$) から $\theta_{\infty,\text{exp}}$ が求められ、固体の形状・寸法のみを変えた場合の $\theta_{\infty,\text{exp}}$ が、既述の解析式の関係を満足しているかどうかを検討することによっても、モデルの適合性を知ることができる。

さて、Figs. 4, 5 に、固体溶解実験(1・2)に対する、上述の方法による解析線を併示した。すなわち、いずれの解析線も、固体内拡散支配式に良好に適合することが確認された。

なお、Figs. 4, 5 の解析直線の勾配 ($=1/\theta_{\infty}$) から、 $\theta_{\infty,\text{exp}}$ を求め、固体内拡散支配式で C_i^* (界面における平衡濃度) を飽和濃度 [$1.694 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3 (40^{\circ}\text{C})$] に等しいとして、有効拡散係数 D_0 を算出すると、Table 3 のようになり、それぞれ大同小異の値が得られ、このことも本モデルの妥当性を支持するものである。

結 言

球状固体-流体間の反応(あるいは吸着など)における、一つのモデルである外部物質移動、生成固体(あるいは吸着層など)内拡散、界面化学反応(あるいは界面吸着など)の三つの過程を含んだ等温糸球殻状界面進行モデルを、円柱体およびリング体に対する実験的検討などを行なって、これらの形状固体に対して拡張し、解析式を導出した。すなわち、円柱体やリング体の反応(あるいは吸着など)が殻状に進行する場合、固体の軸方向と半径方向の界面進行が、たがいに独立であることができることを明確にした。

Nomenclature

A	= fluid reactant	V_p	= apparent volume of solid [cm ³ /particle]
B	= solid reactant	y	= dimensionless distance of unreacted (unadsorbed or undissolved) core interface of solid:
b	= stoichiometric coefficient		$y_r = r_{oi}/R_o, y_z = Z_i/L_o$ [—]
C_f	= concentration of A in bulk phase [mol/cm ³]	Z	= axial length coordinate of solid [cm]
C_i	= concentration of A at interface [mol/cm ³]	Z_i	= axial distance of unreacted (unadsorbed or undissolved) core interface of solid [cm]
C_i^*	= equilibrium concentration of A at interface [mol/cm ³]	<Greek>	
C_o	= concentration of A at external surface [mol/cm ³]	β	= ratio of inner to outer diameter of ring = R_i/R_o [—]
D_e	= effective intraparticle diffusivity of A [cm ² /sec]	β_{cr}	= critical value of β at $\theta_{IR} = \theta_{IP}$ of ring [—]
d_{ps}	= equivalent diameter based on surface area of sphere = $(S_o/\pi)^{1/2}$ [cm]	r	= ratio of outer diameter to length of cylinder or ring = R_o/L_o [—]
f	= fraction of solid reacted or dissolved, fraction to be adsorbed [—]	r_{cr}	= critical value of r at $\theta_{IC} = \theta_{IP}$ (cylinder) or $\theta_{IR} = \theta_{IP}$ (ring) [—]
k_f	= external mass transfer coefficient of A [cm/sec]	θ	= reaction (adsorption or dissolution) time [sec]
k_i	= chemical reaction (adsorption or dissolution) rate constant at interface [cm/sec]	θ_{exp}	= experimental operation time [sec]
L_o	= half length of cylinder, ring or flat plate [cm]	θ_m	= modified operation time [sec]
N_o	= ratio of intraparticle diffusion resistance to chemical reaction (adsorption or dissolution) resistance (Damköhler number), = $R_o k_i / D_e, L_o k_i / D_e$ [—]	θ_m°	= modified dimensionless time = θ / θ_m [—]
N_m	= ratio of intraparticle diffusion resistance to external mass transfer resistance = $R_o k_f / D_e, L_o k_f / D_e$ [—]	θ_∞	= time required for complete reaction (adsorption or dissolution) [sec]
R_i	= inner radius of empty sphere or ring [cm]	θ°	= dimensionless operation time = θ / θ_∞ [—]
R_o	= outer radius of solid [cm]	ρ_B	= molar density of solid reactant, B [mol/cm ³]
r	= radial length coordinate of solid [cm]	<Subscripts>	
r_{ii}, r_{oi}	= radius of unreacted (unadsorbed or undissolved) core of solid [cm]	c	= finite cylinder
S	= solid product	exp	= experimental value
S_o	= apparent external surface area of solid [cm ² /particle]	IC	= infinite cylinder
s	= stoichiometric coefficient	IP	= infinite flat plate
		IR	= infinite ring
		$ISIR$	= inner surface ($r = R_i$) sealed-infinite ring
		$OSIR$	= outer surface ($r = R_o$) sealed-infinite ring
		R	= finite ring
		s	= sphere

Literature cited

- 1) Ishida, M.: Doctor Thesis of Tokyo Inst. of Tech. (1969)
- 2) Kasaoka, S. and Y. Sakata: *Kogyo Kagaku Zasshi*, **68**, 75 (1965)
- 3) Kasaoka, S. and E. Sasaoka: *ibid.*, **74**, 2213 (1971)
- 4) Yagi, S. and D. Kunii: *ibid.*, **56**, 131 (1953)

粒子層内における2流体の置換現象 (鈴木 睦・大谷茂盛・前田四郎, 化学工学, 37, 1103~1109 (1973))

粒子層中の空隙の網目構造内で起こる2流体の確率的な置換現象をモンテカルロ法で模擬し、置換率とせき止め確率との関係を数値的に求めた。その結果、あるせき止め確率で急激に置換が進行することがわかった。この急激な置換は、capillary suction pressure 曲線における breakthrough pressure に対応すると思われる。これらの臨界せき止め確率の値を種々の網目構造に対して求めた。ガラス球のランダム充填層内の細孔分布を直接測定し、suction pressure の実測値と比較した。その結果、急激な置換は、せき止め確率が、0.7~0.75 の所で起こることが明らかになった。この値は、立方格子型および最密構造に充填された粒子層内の空隙の網目構造について数値的に求めた値に一致した。

異形管内の稀薄気体流れ (山崎 勇・唐崎隆範・瀬々 満・河村祐治・品川秀夫, 化学工学, 37, 1119~1124 (1973))

多孔質物体内の流れの基礎的研究として、流路が拡大・縮小を繰り返す管内の稀薄気体の流れについて、モンテカルロ法による解析と実験を行なった。形状・構成の違った管に対して、分子流域における通気係数や局所見掛流速を求めた。

解析結果は実験値とよい一致を示し、本解析法が複雑な流路に対する稀薄気体流れの一般的解析に用いることが認められた。また得られた結果から分子流域における流れの様子は見掛上ポアズー流れに類似しているが、複雑な管路の流動問題を単純円管モデルに置き換えることは本質的に妥当でないことが見いだされた。

希薄気体の流れ (神吉達夫・井内 哲, 化学工学, 37, 1110~1118 (1973))

Maxwell-moment 法に基づく希薄気体流れの解析において、Liu による4局所定平衡速度分布関数、

$$f_i^* = n_i (m/2\pi kT)^{3/2} \exp[-m(\xi - q_i)^2/2kT], \quad (i=1,2)$$

を用いた解析解によると、流量は $1/K_n < 10$ の中間真空域から自由分子流域にかけて実測値より高い値を示し、 $1/K_n \rightarrow 0$ の極限において無限に発散する。

著者らは分子相互衝突と分子壁面衝突との関係を考慮して定めた仮想的な分子の平均自由行程を導入することにより高真空域側における解の発散を修正した。円管に対して得られた修正局所平衡速度分布関数および流量はそれぞれ次式で表わされる。

$$f_i^* = n(1 \pm \bar{z}_i) \cdot (m/2kT)^{3/2} \cdot \exp[-m(\xi - q_z)^2/2kT], \quad (i=1,2)$$

$$\bar{z}_1 + \bar{z}_2 = 2C^* (1/2 + R/\lambda),$$

$$\bar{Q} = \frac{C^* \pi^{1/2}}{1/2 + 1/K_n} + \frac{\pi^{3/2}}{16} \left(\frac{1}{K_n} \right) + \frac{\pi^{3/2}}{4} C^*, \quad \left(C^* = \frac{2}{3} - \frac{\pi}{8} \right)$$

本解析解は $1/K_n \rightarrow \infty$ および $1/K_n \rightarrow 0$ において、それぞれ Poiseuille の式および Knudsen の式に収束し、全圧力範囲にわたって実測値とよく一致する。

さらに本修正法の妥当性を調べるため形状の異なる流路に適用した。その結果二重円管内の流れの解は中間真空域において実測値とかなりの偏差を示し、平行平板間の流れの解は実測値と良好な一致を示した。

液中を上昇する気泡の運動に及ぼす管壁の影響 (拓植秀樹・日比野真一, 化学工学, 37, 1125~1130 (1973))

液中を上昇する気泡の上昇速度に及ぼす管壁の影響を実験的に求め、まず単一気泡の上昇速度に及ぼす管壁の影響を広範囲な物性について無次元相関式で表わし、つぎに単一孔より生成する連続気泡の上昇速度に及ぼす管径、発生頻度、気泡径などの影響を単一気泡の場合の相関式を考慮し、次元式で表わした。

液体-固体間反応における球殻状界面モデルの円柱体およびリング体への拡張 (笠岡成光・笹岡英司・田中憲治, 化学工学, 37, 1130~1137 (1973))

球状固体-液体間の反応 $A(\text{流体}) + bB(\text{流体}) \rightarrow sS(\text{固体})$ に対する殻状界面モデル(未反応固体)と反応生成物(生成固体)の円柱状およびリング状固体に拡張した。

外部物質移動、生成固体層内の拡散、反応過程を考慮した速度式を、固体の軸方向および半径方向の物質移動が独立に内部に向かって進行し、かつ、反応中、内部から外部へ物質移動しないものとして導出した。

金属塩 (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) の円柱状多孔アルミナへの液相での浸漬反応による、円柱状あるいはリング状活性体内に浸漬包含させた硫酸の溶解・抽出実験に対する速度は、上記拡張モデルの生成固体層(吸着層あるいは溶解層)内の拡散支配の解析式と、きわめてよく適合した。

Rarefied Gas Flow in Divergent-Convergent Tube, Mitsuru Sese, Yuji Kawamura, Hideo Shinagawa (Hiroshima Univ.), Isamu Yamasaki (Hisaka Works Ltd.) and Mutsuki Karasaki (Mitsubishi Heavy Ind. Co., Ltd.)

Kagaku Kōgaku, 37, 1119~1124 (1973)

As a fundamental study of flow in porous media, the mechanism of rarefied gas flow through tubes with periodically divergent-convergent cross section were analyzed by Monte-Carlo method and the conductances for the tubes were obtained experimentally.

Conductances and local superficial flow velocities for several test tubes having various shapes and constitutions of conduit units in the molecular flow regime were determined.

Calculated values for the conductances agree well with the experimental ones and it might be considered that this analytical method was found to be valid in the analysis of general flow problems of rarefied gas for complicated conduits. As a consequence of this investigation, it was revealed that the superficial flow pattern in the molecular flow region is analogous to that of Poiseuille flow, but it does not seem satisfactory essentially to reduce the problems of these complex-shaped conduits to a simple round-tube model.

Effect of Wall Proximity on the Rising Velocity of Gas Bubbles in Various Liquids, Hideki Tsuge and Shin-ichi Hibino (Keio Gijyuku Univ.)

Kagaku Kōgaku, 37, 1125~1130 (1973)

The effect of boundary proximity on the rising velocity of bubbles rising in liquids was investigated experimentally. The wall effect on the rising velocity of a single bubble was expressed by a dimensionless correlation for a wide range of physical properties.

The effects of column diameter, generation frequency and bubble diameter on the rising velocity of successive bubbles generated from a single orifice were correlated by dimensional equations on referring to the dimensionless correlation of a single bubble rising to zero generation frequency.

Extension of Spherical Unreacted Core Shrinking Model in Fluid-Solid Reactions to Cylindrical and Ringed Solids, Shigeaki Kasaoka, Eiji Sasaoka and Kenji Tanaka (Okayama Univ.)

Kagaku Kōgaku, 37, 1130~1137 (1973)

The shrinking unreacted core model originally developed for spherical solid-fluid reactions was extended for both cylindrical and ringed solids.

The rate expressions including external mass transfer, diffusion within solid product layer and interfacial chemical reaction were derived on the assumptions that the axial and radial reaction interfaces proceed independently inward toward the center and that there is no volume change of solids by reaction.

The rates measured experimentally for liquid-phase adsorption of metallic salts (CO_3^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+}) by cylindrical porous alumina as well as for dissolution-extraction of oxalic acid impregnated in the pores of cylindrical or ringed pellets of activated carbon were quite well described by the analytical expressions for the product layer (adsorbed layer or dissolved layer) diffusion controlling regime based on the above extended model.

Displacement of Fluids in Granular Beds, Mutsumi Suzuki, Shigemori Ohtani and Siro Maeda (Tohoku Univ.)

Kagaku Kōgaku, 37, 1103~1109 (1973)

Stochastic displacement of fluids within various networks of pore structure in granular beds are simulated by Monte Carlo method and relationships between ratio of displacement and blocking probability are obtained numerically. It is shown that sudden displacement occurs at certain blocking probability. This sudden displacement is considered to correspond to breakthrough pressure in capillary suction pressure curve. Values of these critical blocking probabilities are obtained numerically for various structures of network of pores. True pore size distributions within random packed beds of glass spheres are measured directly and are compared with capillary suction pressure curves. It is shown that the sudden displacement occurs when the blocking probability becomes 0.7~0.75. These values coincide with the numerically predicted values for a network structure of pores in cubic and close-packed beds of spheres.

Flow of a Rarefied Gas, Tatsuo Kanki and Satoru Iuchi (Himeji Inst. of Tech.)

Kagaku Kōgaku, 37, 1110~1118 (1973)

An analytical solution for a rarefied gas flow problem on the basis of the Maxwell-moment method by use of Liu's four-sided Maxwellian distribution functions, which take the form

$$f_i^* = n_i (m/2\pi kT)^{3/2} \exp[-m(\xi - q_*)^2/2kT], \quad (i=1,2)$$

leads to a value higher than the experimental data in the transition flow region, becomes less exact as the inverse Knudsen number $1/K_n$ approaches zero, and diverges infinitely when $1/K_n \rightarrow 0$. In this paper, we tried to correct the previous solution for cylindrical rarefied gas channel flow in the free molecular flow range by introducing a modified mean free path of gas molecules λ^* which is obtained by taking the relation between molecular-wall collisions and the intermolecular collisions into account. As a result, we obtained the distribution functions in the form

$$f_i^* = n(1 \pm \bar{z}_i) \cdot (m/2kT)^{3/2} \cdot \exp[-m(\xi - q_*)^2/2kT], \quad (i=1,2)$$

where $\bar{z}_1 + \bar{z}_2 = 2C^*\lambda^*$ with $\lambda^* = (1/2 - R/\lambda)^{-1}$, and the volume flow rate in the form

$$\bar{Q} = \frac{C^*\pi^{1/2}}{1/2 + 1/K_n} + \frac{\pi^{3/2}}{16} \left(\frac{1}{K_n} \right) + \frac{\pi^{3/2}}{4}, \quad \left(C^* = \frac{2}{3} - \frac{\pi}{8} \right)$$

which converges to Knudsen's asymptotic formula when $1/K_n \rightarrow 0$, to the continuum-Poiseuille formula when $1/K_n \rightarrow \infty$, and gives results in fair agreement with the experimental data in the whole range of $1/K_n$.

The present approach was also applied to channels of different cross section; the solution for an annulus shows a few percent error in the transition region in comparison with the data, and that for infinite, parallel plates gives good results in the whole pressure range.