η, η_R = dimensionless variables in Eqs.(5) and (7) [—]
 ν = kinematic viscosity [cm²/sec]

ρ = density [g/cm³]
 ω = angular velocity [rad/sec]

Literature cited

- 1) Furuta, T., R. Toei and M. Okazaki: Preprints for 36th Annual Meeting of the Soc. of Chem. Engrs., Japan, I-182, Tokyo (1971)
- 2) Kitaura, Y., H. Tanaka, G. Ueda and N. Kojima: *Kagaku Kōgaku*, **33**, 175 (1969)
- 3) Meksyn, D.: "New Methods in Laminar Boundary Layer Theory", p.24, p.93, Pergamon Press (1961)
- 4) Noordsij, P. and J.W. Rotte: *Chem. Eng. Sci.*, **22**, 1475 (1967); *ibid.*, **23**, 657 (1968)
- 5) Rosenhead, L.: "Laminar Boundary Layer", p.436, Oxford (1963)
- 6) Schlichting, H.: "Boundary Layer Theory", 6th. Ed., p.234, McGraw-Hill (1968)

無機塩-水系の結晶成長における熱移動の影響*

早川 豊彦**・松岡 正邦**

東京工業大学工学部 化学工学科

緒 言

水溶液からの晶析操作の基礎的研究として、多くの無機塩-水系における結晶成長速度が測定されてきた。水溶液からの結晶の成長は物質移動過程と表面速度過程(表面反応)の2過程から成る^{4,10,11,14,19)}として実験結果が整理されてきたが、相変化に伴って結晶の表面で放出または吸収される潜熱(結晶化熱)の熱移動過程が必ず存在しており、結晶の成長速度はこれら三つの速度過程によって決まると考える方が一般的である。したがって、如何なる系および条件に対しても、熱移動過程が結晶の成長速度に影響を与えないとする従来の解析法が常に正しいとは考えにくく、実験的にどのような場合に影響があるのか、またどの程度の影響を与えるのかについて明らかにする必要がある。

そこで本研究では、溶融体からの結晶成長(分別固化)を検討したのと同様な方法⁷⁾によって、3種類の無機塩の単一結晶の水溶液からの成長速度および溶解速度を測定し、結晶の成長を表面速度過程を伴う熱と物質の同時移動現象として解析し、さらに熱移動過程の結晶成長におよぼす影響を中心にして検討を加えた。

1. 実験装置および実験方法

実験装置および方法は前報⁷⁾を参考にして貰って、その詳細は省略し要点のみを述べる。

装置本体の塔は内管の内径が2.3cm、高さ約1.2mのバイレックスガラス製で二重管になっており、環状部を恒温槽からの保温水が流れ、塔に仕込んだ母液(約500cc)を一定温度に保つ。結晶はこの母液中を自由沈降する。結晶の沈降速度から後述の方法で代表径を算出し、その変化から成長速度または溶解速度を計算した。各系について母液の濃度と温度を操作条件として変え、成長・溶解速度を測定した。また母液の温度の測定は銅-コンスタンタン熱電対によった。

用いた試薬は市販の特級または1級で、イオン交換水に溶かし適宜に汙過したものを母液とした。実験に用いた母液の濃度測定は、その数 g を採取し、重量を測定した後、乾燥器内で蒸発乾固させ、無水物として重量を測定し、これを含水塩基準の濃度単位に換算した。

種晶は、小型の攪拌槽内で母液を徐々に冷却し、核が発生した後母液の温度を少し上げ、核の一部を溶解し残りを徐々に成長させて作成した。得られた結晶はそれぞれの塩について形状は一様であったが、標準篩で分けた12~20 μ の中から、特に面がきれいに出来ており、形状の整っているものを種晶として用いた。

* <Effect of Heat Transfer on Crystal Growth for Inorganic Salt-Water Systems>
Received on July 8, 1972

** Toyohiko Hayakawa (正会員) and Masakuni Matsuoka (学生会員) Dept. of Chem. Eng., Tokyo Inst. of Tech., Tokyo, Japan

Fig. 1 Schematic explanation of surface condition of a growing crystal

Fig. 2 Phase diagram of inorganic salt-water systems used in this study

Table 1 Sources of physical properties				
Physical properties	Na ₂ S ₂ O ₃ ·5 H ₂ O	Na ₂ SO ₄ ·10 H ₂ O	CuSO ₄ ·5 H ₂ O	MgSO ₄ ·7 H ₂ O
System	A	B	C	D
Density liquid ρ_l	9*	5*	5*	5
solid ρ_s	6	12	12	12
Viscosity μ	9*	5, 17*	5, 18*	5
Phase diagram	5, 6	12, 17	5, 6, 12	5, 6, 12
Diffusivity $\mathcal{D}$	8, 16	8	8	8
Activity coeff.	13	13	13	13
Thermal conductivity κ	15	15	15	15
Specific heat C_p	5, 15	15	15	15
Heat of crystallization λ	5	12	12	12

*: Observed by the authors

2. 使用した系および各物性値

2.1 基礎的考察および系の選択理由

熱移動と物質移動、表面速度過程の各速度によって結

晶の成長が決まると考えるとき、Fig. 1に示すように過飽和状態にある母液 A (C, t) から成長しつつある結晶の表面における母液の状態 B (C_i, t_i) はやはり過飽和状態にあると考えられる。成長時の結晶表面に添って母液に濃度分布がある³⁾、または結晶の各面によって表面温度が異なる¹⁾と考えられることもあるが、ここでは B は結晶表面全体の平均値を示すものとする。

結晶の成長過程において熱移動速度が無視できない限り、結晶表面温度 t_i は母液本体温度 t と異なりその差は次式で与えられる⁷⁾。ここで結晶化熱 λ は結晶化が発熱のときを正とする。

$$t_i - t = \frac{K}{h} \lambda (C - C^*) \quad (1)$$

ここで K は $(C - C^*)$ を推進力とした時の総括結晶成長速度係数、 h は伝熱係数である。結晶が一成分から成りしかも表面速度過程の速度係数とみかけの物質移動係数 ka' の値が実験範囲内で等しい場合⁷⁾ には K はつぎのように表わされる。

$$K \sim \frac{ka'}{2} \sim \frac{ka}{2} \frac{1}{x_{wBM}} \quad (2)$$

本実験で用いたような方法では、 h および ka は母液の濃度や温度によってあまり変化しないと考えられるので、Eq.(1)において $(t_i - t)/(C - C^*)$ は主に λ/x_{wBM} によって変化するということができる。すなわち結晶化熱の大きな系や母液濃度（溶解度）の高い系においては熱移動速度が無視できなくなると考えられる。したがって本実験では特に熱移動過程を検討する立場から、結晶化熱の大きい系として芒硝 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)-水系 [系 B] を、溶解度の大きい系としてチオ硫酸ナトリウム-水系 [系 A] を選び結晶の成長および溶解実験を行なった。また晶析でよく用いられる硫酸銅-水系 [系 C] を用いて溶解速度のみを測定した。さらに Hixson ら⁴⁾ の得た硫酸銅-水系、硫酸マグネシウム-水系 [系 D] および谷本らの得た硫酸銅-水系¹⁹⁾、芒硝-水系²⁰⁾ の結晶成長速度の実験結果も再計算して比較に用いた。

2.2 各系の物性値

実験結果の整理に用いた各系の物性値は Table 1 に示した文献値または推算値によったが、文献に無いものは実測しそれらを表中に記号 (*) で示した。

硫酸銅の水溶液中での拡散係数については、谷本の推算値¹⁸⁾ より著者らの方法による推算値⁸⁾ を用いた方が、結果がよくまとまり、著者らの推算の方がより妥当と思われた。

Fig. 2には用いた四つの系の相平衡図を示した。芒硝は 32.48°C で無水塩に転移し、チオ硫酸ナトリウムは、48.45°C で溶融する。また、本実験で用いた塩の結晶化熱はいずれも正（発熱）である。

3. 実験結果

3・1 代表径と形状係数の算出

一定温度、一定濃度に保たれた母液中を自由沈降する結晶は成長時および溶解時においても常にその終末速度で沈降するとして、固体球の抵抗係数と Re 数との関係を用いて沈降速度から代表径 D_s を算出した⁷⁾。この代表径を基準にして各系の種品の形状係数 ϕ を求めたところ、用いた種品の範囲では D_s に関係なくつぎの結果が得られた。

System A	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\phi = 9.36$
System B	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\phi = 7.39$
System C	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\phi = 5.54$

結晶の成長または溶解の実験を通してこの値が変わらないとすれば、結晶の重量変化で表わした結晶成長速度はつぎのように線成長速度に換算される。

$$\frac{1}{A} \frac{dW}{d\theta} = \frac{3\rho_s}{\phi} \frac{dD_s}{d\theta} \quad (4)$$

3・2 線成長速度および線溶解速度

各系について得られた結晶の平均の線成長速度 ($dD_s/d\theta$) を、横軸に見かけの過冷却度 (t^*-t) をとって表わしたのが Figs. 3 (a), (b) である。実験結果からはほぼ全ての実験条件下で、線成長速度は D_s (したがって Re 数) によらずほぼ一定とみなせた* が、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ が溶解するときは Re 数によって ($dD_s/d\theta$) の値に変化が見られたので $Re=1.0$ のときの値を用いた。通常、成長速度や溶解速度は、濃度差 (過飽和度) に対して点綴されるが、本研究においては、濃度差と温度差を同時に考慮する必要があると考えられる上に、系 A においては母液濃度を $x_w=1.0$ としたときや、系 B においては伝移温度以上の母液中で結晶が溶解する場合には見かけの過飽和度 ($C-C_s$) をとることが不可能なために温度差を用いてある。これは、このような条件下での結晶の溶解および溶解速度は熱の移動過程を無視して整理することができないことを示すものであり、このことから類推して結晶の成長時においても同様に熱移動を無視し得ない場合のあることを示すものと考えられる。

4. 実験結果の解析および考察

結晶の成長速度または溶解速度に熱の移動過程が関与していると考えられることから、無機塩-水系における結晶成長を溶融体 (melt) からの結晶成長と同様に表面伝度過程を伴う熱と物質の同時移動現象として扱うことより一般的には妥当である。以下では各過程について

* h および k_d が後出の実験式 Eqs. (8), (13) で表わされるとき本実験の条件下では、特に k_d は D_s (or Re 数) による変化が少ないため、熱移動が支配的でない限り、線成長速度はほぼ直線で表わされることになる。

Fig. 3 Linear growth and dissolution rates vs. (t^*-t)

検討する。

4・1 熱移動速度

結晶内部に温度分布がないと仮定して、潜熱および顕熱の移動速度が次式で表わされるとする。

Fig. 4 Correlation of heat and mass transfer data for $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -water system

$$\left[\lambda + \int_{t_i}^t C_{pif} dt \right] \frac{dW}{d\theta} = \{ \lambda + C_{pif}(t - t_i) \} \frac{dW}{d\theta} \\ = hA(t_i - t) \quad (5)$$

ここで h は伝熱係数, C_{pif} は結晶化成分の $t \sim t_i$ 間の平均の比熱である。塩-水系においては多くの場合顕熱の項は潜熱に比べて十分に小さく無視できるから, Eq. (5) はつぎのように表わされる。

$$\lambda \frac{dW}{d\theta} = hA(t_i - t) \quad (5')$$

ところで、一成分系における結晶の溶融速度は、熱移動速度によって支配されており、結晶表面温度は融点に等しいと考えられる⁷⁾。チオ硫酸ナトリウムの五水塩は融点をもつので五水塩を一成分とすると、その溶融速度を測定することによって Eq. (5) から伝熱係数が算出される。その結果は Fig. 4 に (○) で示した様に単一球からの強制対流時における熱移動の実験式と同じ形をした次式にて整理された*。

$$\text{System A} \quad Nu = 2.0 + 0.5 Re^{1/2} \cdot Pr^{1/3} \quad (6)$$

このことは含水塩を一成分と考え、その溶融速度が熱移動速度に支配されていると考えることが妥当であることを示している。本式が系 A における結晶の成長および溶解時の熱移動速度をも表わすとなると、そのときの結晶表面温度が算出され、次節で述べる様に溶解速度から、物質移動係数が算出される。その結果、系 A については物質移動係数の実験式として Eq. (6) と全く類似した式が得られ、しかも結晶の成長および溶解に与える熱移動速度の影響をタイラインの傾斜によって表わすと Fig. 5 (a) に示したように母液が高濃度ほど影響が大きいという結果が得られた。

他の無機塩-水系は、この方法で直接熱移動速度を求めることはできなかったが、系 A および溶融体の系で認められた熱移動と物質移動のアナロジーが成り立つように試行錯誤法によって実験定数を決め熱移動速度の実験

式を得た。芒硝の系については次式が得られた。

$$\text{System B} \quad Nu = 1.5 + 0.5 Re^{1/2} \cdot Pr^{1/3} \quad (7)$$

系 B では、熱移動の結晶成長に与える影響をやはりタイラインによって表わすと、Fig. 5 (b) に示したように母液が高濃度のときには現われたが、低濃度 ($x_w = 0.2875$) では現われなかった。

また硫酸銅-水系については、 $x_w = 0.2590$ の母液中で溶解実験のみを行なったが熱移動の影響は現われなかった。

したがって、単一結晶の自由沈降時の熱移動の実験式は、系 A, B および溶融体の系の結果をまとめて一般的に次式にて表わすことができる。

$$\left. \begin{aligned} Nu &= Nu_0 + 0.5 Re^{1/2} Pr^{1/3} \\ \text{ただし,} \\ Nu_0 (\equiv Nu \text{ at } Re \rightarrow 0) &= 1.0 \sim 2.0 \\ 0.03 &\leq Re \leq 59.1 \\ 11 &\leq Pr \leq 146 \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

また、結晶の成長に及ぼす熱移動の影響は系 A および溶融体の系については用いた母液の全濃度域で、系 B については、低濃度を除いた領域で現われ、系 B の低濃度および系 C では見出されなかった。これらのことから、水溶液からの晶析においても、溶融体からの結晶成長と全く同様に特に母液濃度が高く結晶化熱が大きい場合には熱移動速度を無視することはできず、したがって一概に $t_i = t$ と仮定することは妥当でないことが明らかとなった。熱移動の影響の有無を簡単に判定する基準については後述する。

4.2 物質移動速度

晶析における物質移動速度の表わし方は、速度式や濃度単位など研究者によって異なっていることが多く、特に含水塩の場合には一層まちまちであって、他の系との比較が困難となっている。

前節においては、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を一成分として扱うことが妥当と認められたが、他の塩についても同様に結

* 以下の検討では自然対流の影響は無視できた。

Fig. 5 (a) Effect of heat transfer rate on crystal growth rate

晶化成分を純成分として扱うことができると思われる。さらに、溶液中にもその温度で平衡な固体の構造と類似した局所的な秩序が存在すると考えられる¹⁷⁾ことから物質移動速度については、含水塩を単位とした濃度 C [g-hydrate salt/cm³-solution] をとり、一方拡散として表わすのが妥当と思われる。したがって次式で定義される物質移動係数 k_d を用い 2 成分系の溶解速度を整理する。

$$\frac{dW}{d\theta} = k_d' A (C - C_i) = k_d \frac{C_f}{C_{BM}} A (C - C_i) \quad (9)$$

溶解時であるから C_i は熱移動速度で決まる t_i に平衡な母液濃度である。

その結果、各系についてそれぞれつぎの実験式が得られた (Figs. 4, 6)。

$$\text{System A} \quad Sh = 2.0 + 0.5 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (10)$$

$$\text{System B} \quad Sh = 1.5 + 0.5 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (11)$$

$$\text{System C} \quad Sh = 2.0 + 0.5 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (12)$$

このことから、無機塩-水系においても、熱の移動過程を考慮した上で溶解速度を Eq.(9) の速度式および濃度単位 C を用いて整理できることが明らかになった。

Eqs.(10)~(12) および熔融体の系の結果を整理すると、単一結晶の自由沈降時における物質移動係数の実験

Fig. 5 (b) Effect of heat transfer rate on crystal growth rate

Fig. 6 Correlation of mass transfer data for Na₂SO₄·10H₂O-water system

式は一般的につぎのように表わすことができる。

$$Sh = Sh_0 + 0.5 Re^{1/2} Sc^{1/3}$$

ただし、

$$Sh_0 (\equiv Sh \text{ at } Re \rightarrow 0) = 1.0 \sim 2.0$$

$$0.03 \leq Re \leq 59.1$$

$$1,330 \leq Sc \leq 10,940$$

$$x_w \leq 0.87$$

(13)

おのおのの系については、 $Sh_0 = Nu_0$ である。この値は、結晶の形状によって決まると考えられるが、単に形状係数 ϕ だけの関数ではないようである。

4.3 表面速度過程

結晶の成長時には結晶表面における母液の過飽和度を推進力として表面速度過程が起ると考えられているが、この速度過程の物理的な意味や表わし方は未だに明確ではない。ここでは、次式にて表わされるとして整理する。

$$\frac{dW}{d\theta} = k_s A (C_i - C^*) \quad (14)$$

前節までの結果を用いて結晶成長速度の測定値から C_i , t_i , C^* を計算し、Eq.(14) から k_s を算出し Arrhenius

Fig. 7 Arrhenius plot of k_s for $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -water system

Fig. 8 Arrhenius plot of k_s for $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ -water system

式で表わすと系 A, B について Figs. 7, 8 に示したようにつぎの各式が得られた。

System A

$$k_s = 8.023 \times 10^{13} \exp(-21.7 \times 10^3 / RT) \quad (15)$$

System B

$$k_s = 6.607 \times 10^{17} \exp(-27.1 \times 10^3 / RT) \quad (16)$$

Hixson ら⁴⁾ は硫酸銅-水系 (系 C), 硫酸マグネシウ

Fig. 9 Arrhenius plot of k_s for $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -water system

Fig. 10 Arrhenius plot of k_s for $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -water system

ム-水系 (系 D) を用いて、母液の流れの中においた単一結晶の成長速度を測定した。実験方法が類似しているので、本研究で得た熱移動および物質移動の実験式を用いて k_s を算出することができる。計算結果は Figs. 9, 10 に示したように、パラッキはかなり大きい、つぎの各式で表わすことができた。

System C

$$k_s = 3.691 \times 10^4 \exp(-10.8 \times 10^3/RT) \quad (17)$$

System D

$$k_s = 1.286 \times 10^7 \exp(-13.5 \times 10^3/RT) \quad (18)$$

硫酸銅-水系は他に谷本¹⁹⁾, McCabe¹⁰⁾も実験しており, Fig. 9には谷本らの攪拌槽における実験結果も示してあるが, Hixson¹⁾らの値とは多少異なっている。これは実験方法や種品の差によるものと思われる。また, Hixson¹⁾らの整理では系Cの表面速度過程は表面での過飽和度の2乗に比例する(2次)としたが, 再計算の結果はむしろ1次であり, 他にBrice¹¹⁾の次数決定法で2次とされたMcCabeのデータを同法で再整理するとむしろ1次と考えられること, および, 谷本らも1次であると述べていることなどから, 硫酸銅-水系の表面速度過程は1次であるとして実験結果を整理することが適当であると思われる。

系Dについて, Hixson¹⁾らは彼らの提出した物質移動係数の実験式から求めた物質移動速度より結晶の成長速度の方が速くなった($1/k_s < 0$)のために k_s を求めている場合があるが, 著者らがEq.(13)を用いて再計算したところ全域で k_s が求められた。

このように, 無機塩-水系の結晶成長においても熱移動を考慮した上で物質移動と表面速度過程に分離できることが明らかとなった。

4.4 表面速度過程の活性化エネルギー

Fig. 1から明らかな様に, 熱移動過程が結晶の成長速度に影響を与える条件下で, 熱移動を無視すると, 表面速度過程の推進力が増し, k_s の値は減少する。熱移動の影響は母液濃度, したがって平衡関係から高温ほど大きいから k_s の減少の割合も大きくなっていく。一例として, 系Bにおいて熱移動過程を無視して k_s を算出した結果をFig. 8に(●)で示した。図のように熱移動を無視すると, 特に活性化エネルギーの値に大きく影響が現われることがわかる。同図に破線で示した谷本²⁰⁾のデータは攪拌槽における結果で, 温度域が狭いので十分な検討はできないが, 熱移動を考慮していないために活性化エネルギーが小さく出たものと考えられる。

したがって k_s を求めるに際しては熱移動過程の影響をよく考慮し, さらに物質移動の速度式や濃度単位を正しく用いなければならない。このようにして算出された k_s について比較検討をすることは意味があると言えよう。Eqs.(15)~(18)および溶融体に関する k_s の実験式から, 活性化エネルギーは結晶化熱の大きな系ほど大きいことがわかった(Fig. 11)。この理由は表面速度過程の物理的な意味が明らかになっていない以上単なる推定の域を出ないが, Eyring²¹⁾が液体の粘性について, 移動分子の液体中のホール(hole)への蒸発・凝縮のモデルを立てて粘性係数の活性化エネルギーと蒸発潜熱とを

* $\rho_s = 2.0 \text{ g/cm}^3$ の結晶が自由沈降している場合に相当する。

Fig. 11 ΔE vs. ΔH

結びつけたのと同様に, 結晶の表面での速度過程を結晶化分子の溶解・固化のプロセスと考えるとき結晶化熱の大きな系ほど活性化エネルギーも大きくなることが説明できよう。この点についてはさらに今後の研究が必要である。

4.5 熱移動の影響の簡単な計算例

以上のように母液濃度が高く, または結晶化熱が大きな系では結晶成長速度に与える熱移動の影響が無視できないことが明らかになったが, この二つの因子から熱移動の影響の有無を推定する判定法について考える。

芒硝の系では熱移動の影響がないと仮定したことによりFig. 8にみるような k_s の誤差を生じた。この系では $dt/dx_w \approx 5$ (19)

のとき k_s は約100%の誤差を生じた。溶解度の温度変化や操作条件によって多少異なるとは思われるが, 熱移動の影響が無視できるためにはつぎの条件を満たす必要がある。

$$\frac{1}{5} \frac{dt}{dx_w} \ll 1 \quad (20)$$

つぎに $k_d' \approx k_s$ とすると, Eqs.(1), (2)から

$$\begin{aligned} \frac{dt}{dx_w} &\approx \frac{k_d' \lambda}{2h} \\ &= \frac{Sh \Delta \lambda}{2 Nu \cdot \kappa \cdot x_{wBM}} \end{aligned} \quad (21)$$

の関係があるが, 通常用いられる水溶液においては,

$$\begin{aligned} Sh &\approx 0.5 Re^{1/2} Sc^{1/3} \\ Nu &\approx a Nu_0 \quad a \approx 1 \sim 3 \\ x_{wBM} &\approx 1 - x_w \end{aligned}$$

とすることができる。ここで約1mmの結晶が液との相対速度2cm/sec*の条件下におかれている水溶液からの晶析について考えてみると, 一般的な値として $\rho_l = 1.2 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 0.02 \text{ p}$, $\mathcal{D} = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$, $\kappa = 10^{-3} \text{ cal/cm} \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ を用いて

$$\frac{dt}{dx_w} \approx \frac{0.12}{a Nu_0} \frac{\lambda}{1 - x_w}$$

さらに, $a Nu_0 \approx 4$ とすれば

$$\frac{\Delta t}{4x_w} \approx 0.03 \frac{\lambda}{1-x_w} \quad (22)$$

したがって Eqs. (20), (22) から上記のような条件下での実験においては

$$\frac{3}{500} \frac{\lambda}{1-x_w} \ll 1 \quad (23)$$

の条件を満たす場合に限り熱移動の影響を無視して成長速度を解析することができることになる。

ちなみに、硫酸銅-水系では、

$$\lambda = 11.4 \text{ cal/g}, \quad x_w \approx 0.4$$

$$\frac{3}{500} \frac{\lambda}{1-x_w} \approx 0.11 < 1$$

となり熱移動の影響は無視小であるが、(Hixson らの実験結果で Δt の一番大きな値は 0.006°C 、平均的には大体 0.002°C くらいであって実際に影響は現われない) 芒硝では、

$$\lambda = 58.2 \text{ cal/g}, \quad x_w = 0.2 \sim 0.75$$

$$\frac{3}{500} \frac{\lambda}{1-x_w} \approx 0.4 \sim 1.4$$

となり、特に高濃度域では熱移動の影響を考慮する必要がある (実験結果から高濃度域では $\Delta t \sim 0.13^\circ\text{C}$ 、低濃度域では $\Delta t \sim 0.009^\circ\text{C}$ となり低濃度では影響は殆どない) という実験結果をよく表わしている。したがって通常用いられるような一般的な系における晶析の実験結果の解析に当って熱移動の影響を考慮する必要があるか否

かを Eq. (23) で簡便に判定できると思われる。

結 論

無機塩-水系を用いて単一結晶の成長速度および溶解速度を測定し熱の移動の影響について検討を加え、つぎの結論を得た。

- 1) 無機塩-水系における結晶の成長は、溶融体からの結晶の成長過程と同様に、表面速度過程を伴う熱と物質の同時移動現象として解析することが一般的には正しいことがわかった。
- 2) 無機塩-水系においても母液濃度が高いときや結晶化熱が大きいとき熱移動の影響が現われ無視することはできない。
- 3) 無機塩-水系の晶析操作で、含水塩を作る系では、含水塩を移動成分とした濃度単位 C を用い、一方拡散の Eq. (9) を用いて物質移動速度を解析する方が妥当である。
- 4) 表面速度過程を1次として求めた k_s の活性化エネルギーの値は、結晶化熱の大きな系ほど大きいことがわかった。

[付 記] 本研究は一部、文部省科学研究費によったことを記して感謝の意を表します。

Nomenclature

A	= surface area of a crystal	[cm ²]
a	= constant	[—]
C	= concentration	[g-hydrate salt/cm ³ -solution]
C_{pl}	= specific heat of crystallizing component in liquid state	[cal/g·°C]
$\mathcal{D}$	= diffusivity	[cm ² /sec]
D_s	= characteristic diameter of a crystal	[cm]
ΔE	= activation energy for surface rate process	[cal/mol]
h	= heat transfer coefficient	[cal/cm ² ·sec·°C]
K	= overall crystal growth rate coefficient	[cm/sec]
k_d	= mass transfer coefficient	[cm/sec]
k_d'	= apparent mass transfer coefficient	[cm/sec]
k_s	= surface rate process constant	[cm/sec]
R	= gas constant	[cal/mol·°K]
T	= absolute temperature	[°K]
t	= temperature	[°C]
x_w	= weight fraction of hydrate salt	[—]
W	= weight of a crystal	[g]
Nu	= Nusselt number	
Pr	= Prandtl number	

Re	= Reynolds number	
Sc	= Schmidt number	
Sh	= Sherwood number	
<Greek>		
θ	= time	[sec]
κ	= thermal conductivity	[cal/cm·sec·°C]
λ	= heat of crystallization	[cal/g]
μ	= viscosity	[g/cm·sec]
ρ	= density	[g/cm ³]
ϕ	= shape factor	[—]
<Subscripts>		
BM	= refer to logarithmic mean	
f	= refer to film mean	
i	= refer to crystal surface state	
s	= refer to solid or saturated solution	
<Superscript>		
*	= refer to equilibrium state	

Literature cited

- 1) Brice, J.C.: *J. Crystal Growth*, 1, 161 (1967)
- 2) Glasstone, S., K.J. Laidler and H. Eyring: "The Theory of Rate Processes", p.477, McGraw-Hill Book Co. Inc., New York (1941)
- 3) Goldsztaub, S., R. Itti and F. Mussard: *J. Crystal Growth*, 6, 130 (1970)
- 4) Hixson, A.W. and K.L. Knox: *Ind. Eng. Chem.*, 43, 2144 (1951)
- 5) "International Critical Tables", McGraw-Hill Book Co. Inc., New York (1928)
- 6) "Kagaku binran", Nippon Kagaku Kai, Maruzen, Tokyo (1966)
- 7) Matsuoka, M., T. Hayakawa and S. Fujita: *Kagaku Kōgaku*, 35, 754 (1971)
- 8) Hayakawa, T. and M. Matsuoka: *ibid.*, to be published
- 9) Maynihan, C.T.: *J. Phys. Chem.*, 70, 3399 (1966)
- 10) McCabe, W.L. and R.P. Stevens: *Chem. Eng. Progr.*, 47, 168 (1951)
- 11) Pa ermo, J.A. and C.S. Grove, Jr.: *A. I. Ch. E. Journal*, 10, 351 (1964)
- 12) Perry, J.H.: "Chemical Engineer's Handbook", 4th. ed., McGraw-Hill Book Co. Inc., New York (1963)
- 13) Robinson, R.A. and R.H. Stokes: "Electrolyte Solution", Butterworth Scientific Pub., London (1955)
- 14) Rumford, F. and J. Bain: *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, 38, 10 (1960)
- 15) Sato, K.: "Bussei Josu Suizanho" Maruzen, Tokyo (1954)
- 16) Scheffer, J.D.R.: *Ber. deutsch. chemi. Gesellschaft*, 16, 1903 (1883)
- 17) Tanaka, M.: *Nippon Kagaku Zasshi*, 3, 645 (1962)
- 18) Tanimoto, A.: *Kagaku Kōgaku (Chem. Eng., Japan)*, 27, 93 (1963)
- 19) Tanimoto, A., K. Kobayashi and S. Fujita: *ibid.*, 27, 424 (1963)
- 20) Tanimoto, A., S. Mori and M. Yuzawa: Preprints for the 36th Annual Meeting of The Soc. of Chem. Engrs., Japan, Tokyo, B-111 (1971)

ルテニウム-シリカ系触媒体によるシクロヘキサンの

脱水素反応における水素分圧依存性の内容*

小林 正 弘**・白 崎 高 保**

東京工業大学 資源化学研究所

緒 言

不均一系触媒による反応は、しばしば Langmuir-Hinshelwood (L. H.) 機構により進行すると考えられ、L. H. 型速度表式、もしくはその近似式であるベキ数型速度表式がよくあてはまる。この場合、速度を支配する項として、反応を促進するポテンシャル項 (逆反応ポテンシャルを含める)、反応を阻害する吸着項、触媒の本質的な活性を表わす動力学項、の三つに分けて考え、これらのうちポテンシャル項、吸着項の二つの項は気相中の観測し得る、分圧の関数として表わされるのが普通である。このとき他の成分ガスの影響により、吸着量が可

逆的に変化するような一時被毒現象があれば、当然吸着項に影響が現われるべきである。しかし被毒成分とその吸着量を支配する成分が異なる時には、本質的には吸着項でなく動力学項がその影響をうけると考えるべきであり、動力学項が支配成分ガス分圧の関数として表わされるようになる。その結果、L. H. 型速度理論は適合できなくなり、実験的に、ベキ数型表式で整理せねばならなくなる。このような一時被毒成分の吸着量を支配する成分が、反応の原系または生成系のそれと同一であるときには、この支配成分は本質的には動力学項とポテンシャル項、別々に作用しているにもかかわらず、ベキ数型速度表式では一括してポテンシャル項の関数として取扱われるため、反応機構のおおよその傾向を示さないばかりか、全く矛盾した結果をもたらす、反応操作設計の際に留意すべき重要な問題となることがある。

前報において、ルテニウム-シリカ触媒体¹⁾によるシクロヘキサンの脱水素反応のうち、シクロヘキセン生成についての検討結果を報告した¹⁾が、その中でベンゼン生成反応については通常の L. H. 機構に基づく説明が困難

* <The Dependence of the Reaction Rate of Dehydrogenation of Cyclohexane by Ruthenium Silica Catalyst on the Partial Pressure of Hydrogen>
Received on July 8, 1972

化学工学協会第5回秋季大会 (大阪, 1971年10月5日) にて研究発表

** Masahiro Kobayashi and Takayasu Shirasaki (正会員)
Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Inst. of Tech., Tokyo, Japan

¹⁾ 触媒, 12, (3) 88 (1970) 参照

気流中の回転球からの物質移動（田中久弥・田子 修，化学工学，37，151～157（1973））

回転する樟脳球の昇華速度について物質移動係数の測定を行なった。測定結果には回転軸に平行および直角方向の二つの気流に対して著しい差異がみられた。これらの二つの流れのパターンの相違は明らかに回転の二次流にたいする気流による加速ないし減速によって生ずる境界層内のこれらの流れにたいして，前方岐点付近では二つの流量関数の加減近似が成立するものとして，それぞれの場合に物質移動を左右する速度分布を求めた。この成分を用いて，局所物質移動速度に対する相似性の解析を行ない，シャーウッド数 Sh_r ，気流レイノルズ数 Re_0 および $(r\omega/u_0)^{3/2}$ などの項よりなる無次元相関式を二つの気流方向に対して得た。これらの相関より，実測の球全体に対する物質移動速度の表現式を導き，確かめた。直角気流の場合 $(r\omega/u_0)^{2/3} \approx 3.55$ に $Sh_r/Re_0^{1/2}$ の極小値を見出した。ここで r は球半径， ω は角速度，さらに u_0 は気流速度である。

無機塩-水系の結晶成長における熱移動の影響（早川豊彦・松岡正邦，化学工学，37，157～165（1973））

既往の研究者のデータも含めて四つの無機塩-水系における単一結晶の成長速度を，表面速度過程を伴う熱と物質の同時移動現象として解析した。熱移動と物質移動に関するそれぞれの実験式を Ranz-Marshall または Frössling 形で得た。その際物質移動は含水塩分子を結晶化成分とする一方拡散とした物質移動係数で表わされた。母液濃度が高い場合や結晶化熱の大きな系ほど，溶液からの結晶成長における熱移動の影響は大きく，無視できないことがわかった。熱移動を無視すると表面速度過程の速度定数に誤差が生じる結果となり，熱移動の影響を考慮した表面速度過程の速度定数の活性化エネルギーは，結晶化熱の大きな系ほど大きいことがわかった。

ルテニウム-シリカ系触媒体によるシクロヘキサンの脱水素反応における水素分圧依存性の内容（小林正弘・白崎高保，化学工学，37，165～171（1973））

不均一系触媒プロセスにおいては，コークの生成による経時劣化後の定常活性触媒体について得た反応速度の成分分圧依存性が，直ちに反応機構に結びつかない場合がある。ルテニウム-シリカ系触媒体によるシクロヘキサンの脱水素反応速度は，水素分圧の正の次数に比例するが，これは水素がその分圧に応じて，堆積コークを化学的に除去し，速度式の動力学項を増大するためであって，このような事例はプロセス設計上，注意を要する問題である。

溶液共重合反応における分子量分布（幡手泰雄・中塩文行，化学工学，37，171～180（1973））

ジメチルホルムアミド中でスチレン-アクリロニトリル共重合反応を回分式反応器及び流通式撹拌槽反応器で行ない，得られた共重合体の分子量分布をゲルパーミューションクロマトグラフィーで測定した。

共重合反応の分子量分布をあらわす理論式を単一重合反応とほぼ同様の方法で導出し，実験的に得られた分子量分布と比較した。

実験値と理論計算値は良い一致を示した。

振動場における非反発性物体および反発性物体集合体の上下方向の運動——振動ミルの粉砕機構の基礎的研究——（向阪保雄・牧 教雄・吉田哲夫，化学工学，37，180～187，（1973））

上下方向に単調振動を水平面上におかれた非反発性物体の運動解析を振動加速度の大きい範囲に対してまず行なった。次にこれの延長として個々のものは反発性である鋼球で形成された層の運動について検討した。この場合には，衝撃を受けて鋼球群の充填構造が変化することおよび反発によってランダムに運動をする層上部の鋼球群が下部層の運動を抑制するという働きによって，層の大部分は規則正しい運動をすることが認められた。そこでこれに対する上下方向の運動方程式として非反発性物体の場合をも包含したかたちの式を提示し，実験によりこれを確かめた。このような検討結果は主として振動ミルによる粉砕現象を検討するさいの基礎として役立つものと思われる。

振動ミルにおける粉砕媒体の循環運動および被粉砕物の運動（向阪保雄・阪口栄二・吉田哲夫，化学工学，37，187～193（1973））

振動ミル内で粉砕媒体が循環運動をするメカニズムについて検討し，循環速度を与える式を得た。振動ミル内の被粉砕物の運動に関しては，この媒体の循環運動との関連において，またミル内に発生する気流との関連において検討し，その結果前者は被粉砕物の対流混合に後者は拡散混合に寄与していることを示した。また被粉砕物の流体抵抗の影響を受ける運動と関連づけて，湿式振動ミルにおける媒体の上下方向の運動を考察し，湿式粉砕においてはスラリー濃度に最適値が存在することを指摘した。

Molecular Weight Distribution of Copolymer in Solution Copolymerization, Yasuo Hatate and Fumiyuki Nakashio (Kyushu Univ.)

Kagaku Kōgaku, 37, 171~180 (1973)

The styrene-acrylonitrile copolymerization in dimethyl-formamide solution was carried out in a batch and a continuous stirred tank reactor. The molecular weight distribution (MWD) of the copolymer was measured with gel permeation chromatography.

The theoretical equations of MWD in the case of copolymerization were derived by the almost same method as in the case of homopolymerization. MWD and average molecular weight predicted by these equations showed a good agreement with the experimental results respectively.

Vertical Motion of a Non-Repulsive Body and a Bed Composed of Repulsive Bodies in Vibration Field—Fundamental study on grinding mechanism of vibration mill—, Yasuo Kousaka, Tetsuo Yoshida (Univ. of Osaka Pref.) and Norio Maki Kurashiki Boseki Co., Ltd.)

Kagaku Kōgaku, 37, 180~187 (1973)

The vertical motion of a non-repulsive body on a sinusoidally vibrating plate was first studied over the wide range of acceleration of vibration.

The motion of a bed of steel balls, each of which is repulsive, was next discussed. In this case, because rearrangement of packing occurred at undergoing impact and because the upper layers, of which motions were random owing to repulsion, suppressed the motion of the lower layers, the motion of large mass of the lower bed was found to be regular. The equation of motion in vertical direction, which included a non-repulsive one as a special case, was proposed, and it was verified by experiments.

The results of a series of the studies will be useful for the study of vibration milling.

Circulating Motion of Grinding Media and Motion of Particles in Vibration Mill, Yasuo Kousaka, Tetsuo Yoshida (Univ. of Osaka Pref.) and Eiji Sakaguchi (Suminoe Orimono Co., Ltd.)

Kagaku Kōgaku, 37, 187~193 (1973)

The mechanism of the circulating motion of media in a vibration mill was studied and an equation of circulating velocity was obtained.

The motion of particles charged in the mill was first discussed in connection with the circulating motion of media and second with the air flow in the mill, and it was found that the former contributed to convective mixing and the latter to diffusive mixing of particles in the mill. Accounting for drag force by fluid, as it was applied in the case of particles, the vertical motion of media in a wet mill was examined, and the result indicated that some optimum slurry concentration existed.

Mass Transfer from a Rotating Sphere in Air Stream, Hisaya Tanaka and Osamu Tago (Toyama Univ.)

Kagaku Kōgaku, 37, 151~157 (1973)

Mass transfer coefficients were obtained from the sublimation rate measurements of a rotating camphor sphere. Data showed that significant differences arise between the two stream directions which are parallel and normal to an axis of a rotating sphere, respectively. The differences of flow patterns for these two cases bring about due to the acceleration or deceleration of rotational secondary flow by the air stream. For these flows in the boundary layer, two stream functions are additive and non-negative, and therefore the velocity components to determine the mass transfer rate were derived. With these velocity components, the similarity analysis for local mass transfer rate was developed, and the dimensionless correlations in terms of Sherwood number, Sh_r , stream Reynolds number, Re_0 , and $(r\omega/u_0)^{3/2}$ were obtained for these two stream directions. Based on these correlations, relationships correlating the measured gas phase mass transfer results were obtained. For the normal air stream, a minimum value of $Sh_r/Re_0^{1/2}$ was found at $(r\omega/u_0)^{3/2} \approx 3.55$, where r is sphere radius, ω angular velocity and u_0 air velocity.

Effect of Heat Transfer on Crystal Growth for Inorganic Salt-Water Systems, Toyohiko Hayakawa and Masakuni Matsuoka (Tokyo Inst. of Tech.)

Kagaku Kōgaku, 37, 157~165 (1973)

The growth rates of a single crystal for four different inorganic salt-water systems including the previous investigators' data were analyzed as a simultaneous heat and mass transfer phenomenon accompanied by a surface rate process. The empirical correlations of the heat and mass transfer rates respectively were obtained in Ranz-Marshall or Frössling formula, where the mass transfer process was expressed by means of the mass transfer coefficients for the unidirectional diffusion of hydrate salt molecule as the crystallizing components in this study.

The effects of heat transfer on the crystal growth rates from a solution were large and not negligible for the case of a high concentration of the crystallizing components and/or the systems having a large value of heat of crystallization. Neglecting the effects of heat transfer in such a case led to noticeable error in the surface rate process constants. The correctly evaluated value of the activation energy for the surface rate process constant was large for the system having a large heat of crystallization.

The Dependence of the Reaction Rate of Dehydrogenation of Cyclohexane by Ruthenium-Silica Catalysts on the Partial Pressure of Hydrogen, Masahiro Kobayashi and Takayasu Shirasaki (Tokyo Inst. of Tech.)

Kagaku Kōgaku, 37, 165~171 (1973)

In a heterogeneous catalytic process, it sometimes becomes impossible to consider the reaction mechanism directly by the dependence of the reaction rate on the partial pressure which is measured at the stationary state after deterioration of the catalyst by coke formation. We have found, that the reaction rate of dehydrogenation of cyclohexane over the Ru-SiO₂ catalyst was in proportion to a positive order of the partial pressure of hydrogen, by reason that hydrogen chemically removed the poisoning coke which was deposited on the catalysts according to its partial pressure, and increased the rate constant of the reaction.