— 一般論文 —

異径・異型触媒粒子混合系の総括反応速度

— 総括有効係数の近似評価 —

(昭和41年5月12日受理)

笠岡 成光・阪田 祐作^{*1}

一連の触媒粒子の固有活性(速度定数: k)や粒子内有効拡散係数(D_e)が同じであっても、これらの複数をを用い、単位量(質量あるいは容積)を基準に求めた反応速度は粒径分布や形状の相違によって、かなりの差異が生じる場合がある。そこで、これらの関連性を定量的に評価するために、粒径($2R_0$)や形状(V_p/S_0 ; V_p : 粒子見かけ容積, S_0 : 粒子見かけ外部表面積)のみ異なる触媒粒子混合系 [i) 異径球, ii) 異高円柱, iii) 異径・異高球一円柱, iv) 異高, 異孔リング, など] の場合に対して、外部物質移動抵抗の存在しない条件下での全混合粒子総括有効係数の数値的検討を行なった。すなわち、等温1次反応系総括有効係数(η_0)は次式のように、

$$\eta_0 = \sum f_i \cdot \eta(\phi_i); \phi_i = R_{0i} \sqrt{k/D_{e_i}}, f_i = V_{pi}/\sum V_{pi}$$

各粒子の有効係数 [$\eta(\phi_i)$] と容積分率 (f_i) の積の和として、表示されるが、混合粒子数が10個以内では、 V_p/S_0 にほとんど無関係に、また、多くの粒子混合系では、 V_{pi}/S_0 の最大値が最小値のほぼ1.5倍以内にあれば、混合粒子の代表特性長さとして、 $\sum V_p/\sum S_0$ を、すなわち、 ϕ_i の単一粒子形状相関モジュラス $\phi_0 = (V_p/S_0) \sqrt{k/D_e}$ の代りに、 $\phi_m = (\sum V_p/\sum S_0) \sqrt{k/D_e}$ を採用し、 $\eta(\phi_m)$ を算出することによって、 $\eta(\phi_i)$ や f_i が未知であっても、総括反応速度 ($=\eta_0 k C$) に影響を与える η_0 をかなり精度よく近似評価 [$\eta_0 \approx \eta(\phi_m)$] できることを明らかにした。

1 緒言

多孔質触媒、特に成型触媒に対する活性測定、反応速度表示あるいはまた最適の粒径や成型圧の選定などに関する解析に当って、固有活性や粒子内有効拡散係数(粒子見かけ密度)が同じである場合でも、これらの粒子の複数をを用い、いろんな条件下で反応速度を実測し、触媒の単位質量あるいは単位容積などを基準に解析を進めても、もし、操作ごとに新しく触媒を入れ替え、しかも、粒径や形状が異なる場合すなわち、同一粒子数を用いても全質量に変動がある場合には、各粒子に伴う移動現象抵抗は微視的に異なるので、総括反応速度は、そのつど、変わる。したがって、各操作の触媒形状間の関連を明確に評価しなければ、かなりの誤差や誤った結論を招く場合も起こるであろう。例えば、円柱状工業触媒の多くは巨視的にも、特に高さがかなりまちまちのものが混在しており、このような触媒の扱い方や代表特性長さをどのように規定すればよいのか従来、明確ではなく、等閑視されてきたように思われる。だからといって、同径・同型粒子の複数を既存の一連の粒子の中から選出したり、あるいはまた、調整することは容易なことではない。

そこで、本報では、触媒粒子混合系の総括的な粒子内全拡散抵抗を合理的かつ簡易に評価する基準を得るために、外部物質移動抵抗の存在しない条件下での粒径や形状のみ異なる触媒粒子混合1次反応系総括有効係数の数値的検討を行ない、代表特性長さの規定ならびに総括有効係数の精度ある近似評価法を明らかにした。これらの検討、考察結果について報告する。

2 総括有効係数の近似表示に対する数値的検討

2.1 総括有効係数の定義

空間座標における任意形状の単一触媒粒子(外部表面積: S_0 ,

見かけ容積: V_p) に関して、等温・定圧1次反応系に対する反応物(濃度: c) の定常物質収支式は粒子内有効拡散係数(D_e)を不変とすれば、

$$D_e \nabla^2 c = kc \quad (1)$$

$$\text{境界条件: 外部表面}(S_0) \text{ で, } c=c_0 \quad (2)$$

また、粒子外部表面から粒子内部への反応物の全移動量(反応量)は

$$D_e \int_{S_0} \nabla c dS_0 = D_e \int_{V_p} \nabla^2 c dV_p = k \int_{V_p} c dV_p \quad (3)$$

さて、粒径($2R_0$)、形状(V_p/S_0)、固有活性(k)および粒子内有効拡散係数(D_e)がそれぞれ異なる a 種の触媒粒子が a 個混合された場合の総括有効係数(η_0)は次式で定義される。

$$\eta_0 = \frac{\sum_{i=1}^a k_i \int_{V_{pi}} c_i dV_{pi}}{\sum_{i=1}^a k_i \cdot c_0 \cdot V_{pi}} = \frac{\sum_{i=1}^a k_i V_{pi} \int_{V_{pi}} (c/c_0) dV_{pi}/V_{pi}}{\sum_{i=1}^a k_i V_{pi}} \\ = \frac{\sum_{i=1}^a k_i \cdot V_{pi} \cdot \eta(\phi_i)}{\sum_{i=1}^a k_i \cdot V_{pi}}; \phi_i = R_{0i} \sqrt{k_i/D_{e_i}} \quad (4)$$

そこで、 a 個の粒子がすべて、固有活性が同じ ($k_i \equiv k$) である場合には、(4) 式は

$$\eta_0 = \frac{\sum_{i=1}^a V_{pi} \cdot \eta(\phi_i)}{\sum_{i=1}^a V_{pi}} = \sum_{i=1}^a f_i \cdot \eta(\phi_i); \phi_i = R_{0i} \sqrt{k/D_{e_i}},$$

$$f_i = V_{pi}/\sum_{i=1}^a V_{pi} \quad (5)$$

さらに、粒子内有効拡散係数も同じ ($D_{e_i} = D_e$) である場合には、

$$\eta_0 = \sum_{i=1}^a f_i \cdot \eta(\phi_i); \phi_i = R_{0i} \sqrt{k/D_e}, f_i = V_{pi}/\sum_{i=1}^a V_{pi} \quad (6)$$

すなわち、(6) 式は粒径、形状だけが相違する触媒粒子混合系に対する総括有効係数の定義式であり¹⁾、したがって、粒子混合系

1) R. Aris, *Chem. Eng. Sci.*, 6, 262 (1957).

^{*1} Shigeaki KASAOKA, Yusaku SAKATA 大阪府立大学工学部化学工学教室: 堺市百舌鳥梅町。

表1 単一触媒粒子に対する1次反応系有効係数

触媒形状	理論解析式	近似相関式	V_p/S_0
球	$\eta = \frac{3}{\phi} \left[\coth(\phi) - \frac{1}{\phi} \right]$	(7) $\eta = \frac{1}{\phi_0} \left[\coth(3\phi_0) - \frac{1}{3\phi_0} \right]$	(10) $\frac{R_0}{3}$
円柱	$\eta = 1 - 8 \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{j_m^2 \cdot k_n^2} \cdot \frac{\phi^2}{\phi^2 + j_m^2 + k_n^2 \gamma^2}, J_0(j_m) = 0$	(8) $\eta = \frac{1}{\phi_0} \left[\coth(3\phi_0) - \frac{1}{3\phi_0} \right]$	(11) $\frac{R_0}{2+\gamma}$
リング	$\eta = 1 - \frac{8}{1-\beta^2} \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{j_m^2 \cdot k_n^2} \cdot \frac{J_0(\beta j_m) - J_0(j_m)}{J_0(\beta j_m) + J_0(j_m)} \cdot \frac{\phi^2}{\phi^2 + j_m^2 + k_n^2 \gamma^2}, J_0(\beta j_m) Y_0(j_m) - J_0(j_m) Y_0(\beta j_m) = 0$	$\eta = \left\{ \frac{1}{\phi_0} \left[\coth(3\phi_0) - \frac{1}{3\phi_0} \right] + \frac{1}{\phi_0} \tanh(\phi_0) \right\} / 2$ (12)	(12) $\frac{(1-\beta)R_0}{2+(1-\beta)\gamma}$
	$\phi = R_0 \sqrt{k/D_e}, k_n = (2n-1)\pi/2, m, n = 1, 2, 3, \dots, \beta = R_i/R_0, \gamma = R_0/L$	$\phi_0 = \frac{V_p}{S_0} \sqrt{k/D_e}$	$\beta = R_i/R_0$ $\gamma = R_0/L$

による総括反応速度 ($=\eta_0 kc$) の変動を定量的に知るには、 η_0 すなわち、各粒子の有効係数 $[\eta(\phi_i)]$ と容積分率 (f_i) を知る必要があることになり、異径・異型粒子の混在数が増加するほど、これらの $\eta(\phi_i)$ や f_i を求めることは、かなり手数がかかり、合理的ではない。そこで、(6)式の近似評価に対する数値的検討を行った。

2・2 総括有効係数の近似表示

異種あるいは同種の異径・異型触媒粒子がどのように混在してようと、外部物質移動抵抗が存在しない条件下では、総括有効係数は表1に示した各粒子の有効係数の解析式^{2,3)} (7)~(9)式を用い、(4)式から厳密に算出されるが、既述のように実用的ではない。

さて、(6)式の近似評価の検討に当り、粒子混合系の代表特性長さとして、 $\sum V_p / \sum S_0$ を採用し、すなわち、表1に併示した単一触媒粒子の有効係数の解析式 (7)~(9) の近似相関式⁴⁾ である (10)~(12) 式 (もっとも、球状粒子に対する場合は近似式でなく、モジュラス ϕ を形状相関因子^{1,4)} V_p/S_0 を含むモジュラス ϕ_0 に変換したに過ぎない) の ϕ_0 の代りに、修正モジュラス ϕ_m を入れての算出値 $\eta(\phi_m)$ 、さらに、ちなみに、単一粒子に対する V_p/S_0 の算術平均値 (球状粒子に対しては平均粒径に 1/6 を乗じたものになる) を採用し、すなわち、 ϕ_0 の代りに、 $\bar{\phi}_0$ を入れての算出値 $\eta(\bar{\phi}_0)$ のそれぞれを (10)~(12) 式を用いた (6)

$$\phi_m = \left(\sum_{i=1}^n V_{pi} / \sum_{i=1}^n S_{0i} \right) \sqrt{k/D_e} \quad (13)$$

$$\bar{\phi}_0 = \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (V_p/S_0)_i \right] \sqrt{k/D_e} \quad (14)$$

式による算出値 η_0' ならびに (7)~(9) 式を用いた (6) 式に

$$\phi_0 = (V_p/S_0) \sqrt{k/D_e}, \phi_m = (\sum V_p / \sum S_0) \sqrt{k/D_e} [-]$$

図1 等温1次反応系触媒有効係数 (解析式と近似相関式の対比)

よる厳密解析値 η_0 と対比した。

さて、表1の単一触媒粒子に対する有効係数の解析式と近似相関式の対比の一例を図1に示した^{*2)}。

なお、以下に示した数値的検討結果^{*3)}の各表中の ϕ_0 はすべて各単一粒子に対するものであり、また、 β^* は ϕ_0 の比 ϕ_{0j}/ϕ_{0i} ($\phi_{0i} > \phi_{0j}$, $0 < \beta^* < 1$) を示す。

2・2・1 異径球状粒子混合系 2個の異径粒子混合系に対する結果を表2に、3個以上の異径粒子混合系に対する代表例を表3に示したが、粒径 ($V_p/S_0 = R_0/3$) だけが異なる粒子がそれぞれ1個ずつ混合されているような場合には、 ϕ_m を採用することによって、 ϕ_0 の値に無関係に (粒子内拡散抵抗あるいは粒径の大小にかかわらず)、 η_0 と良好な近似の得られることが知られる。また、表2からわかるように、 β^* が 0.8 付近以上になると (粒径差が接近してくると)、 $\bar{\phi}_0$ を採用しても、ほとんど η_0 と誤差を生じないが、表3からわかるように、混在粒子に粒径差が大きいものがあると、 $\bar{\phi}_0$ の採用はまったく望まれない。

つぎに、容積分率 (f_i) の影響を検討するために、表4に2種の粒径のものが、それぞれ複数個混合されている場合の結果を示したが、 β^* が小さくなってくると、 ϕ_m 相関でさえも η_0 との誤差がかなり顕著になる。そこで、 β^* の大きな範囲で検討を行ない、表5にその代表例を示したように、既述の検討結果とも併察すると、混合系中の粒径の最大値が最小値のほぼ 1.5 倍以内にあ

2) 笠岡成光, 阪田祐作, 三崎一男, 化学工学, 30, 153(1966).

3) 笠岡成光, “最近の化学工学”, 丸善 (1965) p. 21.

4) 笠岡成光, 阪田祐作, 化学工学協会第5回反応工学シンポジウム講演集, p. 37 (1965); 化学工学, 30, 650 (1966).

*2 図1からわかるように、リング状粒子の場合には解析式 (9) 式 [当図は (9) 式の ϕ を ϕ_0 で相関した解析値である] と近似相関式 (12) 式の両式はまったく一致しているが、これは開孔比 $\beta = R_i/R_0 = 1/2$ 、径高比 $\gamma = R_0/L = 1$ の最も良好な場合 ($V_p/S_0 = R_0/5$) であり、一般に β や γ によってかなり η は変動するので、(12) 式に併記した β や γ の領域外では、近似相関式はかなりの誤差を生ずる場合がある。したがって、図1の近似曲線はすべてのリング状粒子に対する有効係数の代表相関曲線とはならない。これに反して、円柱状粒子に対しては $\gamma = 1$ ($V_p/S_0 = R_0/3$ 、球状粒子の場合と同じ) の場合を示したが、見かけ上、当図のリング状粒子の場合よりも誤差があるようであるが、ほかのいろいろな γ に対してもきわめて精度よく ($1/2 \leq \gamma \leq 2$ では特に良好である) 球状粒子に対する解析式, (7), (11) 式で近似相関できる⁴⁾。

*3 以下の各表の数値は、双曲線関数の関係式は、すべて小数点以下7桁あるいは6桁までの計算値を小数点5桁目あるいは4桁目を4捨5入したもの、また、級数解の解析式は η 対 ϕ 中の計算値 (ノモグラフ⁴⁾ から、各 ϕ_m などに対応するものに換算あるいは読み取ったものを示した。

表2 異径球状粒子2個の混合系

	$\phi_{01}=0.5$ $\beta^*=0.6$	$\phi_{02}=0.3$ $\beta^*=0.6$	$\phi_{01}=1$ $\beta^*=0.6$	$\phi_{02}=0.6$ $\beta^*=0.6$	$\phi_{01}=2$ $\beta^*=0.6$	$\phi_{02}=1.2$ $\beta^*=0.6$	$\phi_{01}=5$ $\beta^*=0.6$	$\phi_{02}=3$ $\beta^*=0.6$	$\phi_{01}=0.5$ $\beta^*=0.7$	$\phi_{02}=0.35$ $\beta^*=0.7$	$\phi_{01}=1$ $\beta^*=0.7$	$\phi_{02}=0.7$ $\beta^*=0.7$	$\phi_{01}=2$ $\beta^*=0.7$	$\phi_{02}=1.4$ $\beta^*=0.7$	$\phi_{01}=5$ $\beta^*=0.7$	$\phi_{02}=3.5$ $\beta^*=0.7$
η_0	0.8893	η/η_0	0.7005	η/η_0	0.4498	η/η_0	0.2060	η/η_0	0.8909	η/η_0	0.7005	η/η_0	0.4493	η/η_0	0.2050	η/η_0
$\eta(\phi_m)$	0.8983	1.010	0.7120	1.016	0.4550	1.012	0.2070	1.004	0.8961	1.006	0.6981	0.996	0.4522	1.006	0.2055	1.002
$\eta(\phi_0)$	0.9131	1.029	0.7499	1.070	0.4949	1.100	0.2292	1.112	0.9061	1.017	0.7300	1.041	0.4729	1.053	0.2168	1.058
	$\phi_{01}=0.5$ $\beta^*=0.8$	$\phi_{02}=0.4$ $\beta^*=0.8$	$\phi_{01}=1$ $\beta^*=0.8$	$\phi_{02}=0.8$ $\beta^*=0.8$	$\phi_{01}=2$ $\beta^*=0.8$	$\phi_{02}=1.6$ $\beta^*=0.8$	$\phi_{01}=5$ $\beta^*=0.8$	$\phi_{02}=4$ $\beta^*=0.8$	$\phi_{01}=0.5$ $\beta^*=0.85$	$\phi_{02}=0.425$ $\beta^*=0.85$	$\phi_{01}=1$ $\beta^*=0.85$	$\phi_{02}=0.85$ $\beta^*=0.85$	$\phi_{01}=2$ $\beta^*=0.85$	$\phi_{02}=1.7$ $\beta^*=0.85$	$\phi_{01}=5$ $\beta^*=0.85$	$\phi_{02}=4.25$ $\beta^*=0.85$
η_0	0.8906	η/η_0	0.6981	η/η_0	0.4432	η/η_0	0.2011	η/η_0	0.8876	η/η_0	0.6937	η/η_0	0.4381	η/η_0	0.1981	η/η_0
$\eta(\phi_m)$	0.8920	1.002	0.7011	1.004	0.4443	1.003	0.2012	1.001	0.8890	1.002	0.6953	1.002	0.4387	1.001	0.1982	1.001
$\eta(\phi_0)$	0.8963	1.006	0.7097	1.017	0.4527	1.022	0.2058	1.023	0.8914	1.004	0.6999	1.009	0.4432	1.012	0.2006	1.013

表3 異径球状粒子3個以上の混合系

ϕ_0	1, 2, 3 (3個)		2, 3, 4 (3個)		3, 4, 5 (3個)		1, 2, 10 (3個)		2, 3, 4, 5 (4個)	
η_0	0.3335	η/η_0	0.2626	η/η_0	0.2130	η/η_0	0.0998	η/η_0	0.2202	η/η_0
$\eta(\phi_m)$	0.3385	1.015	0.2643	1.006	0.2136	1.003	0.1005	1.007	0.2217	1.007
$\eta(\phi_0)$	0.4167	1.249	0.3140	1.196	0.2292	1.076	0.2130	2.135	0.2585	1.174
ϕ_0	0.5, 1, 1.2, 1.25, 1.5 (5個)		2, 3, 4, 5, 10 (5個)		1, 1.2, 1.25, 1.5, 2, 3, 4, 5 (8個)		0.5, 1, 1.2, 1.25, 1.5, 2, 3, 4, 5, 10 (10個)			
η_0	0.5711	η/η_0	0.1193	η/η_0	0.2325	η/η_0	0.1223	η/η_0		
$\eta(\phi_m)$	0.5851	1.014	0.1205	1.011	0.2372	1.020	0.1246	1.019		
$\eta(\phi_0)$	0.6395	1.108	0.1939	1.625	0.3628	1.560	0.3011	2.462		

表4 異径球状粒子混合系に対する容積分率の影響 (1)

$f_1=0.75$ $f_2=0.25$	$\phi_{01}=2$	$\phi_{02}=1$	$\phi_{01}=3$	$\phi_{02}=1$	$\phi_{01}=5$	$\phi_{02}=1$	$\phi_{01}=10$	$\phi_{02}=1$
η_0	0.4804	η/η_0	0.3901	η/η_0	0.3079	η/η_0	0.2404	η/η_0
$\eta(\phi_m)$	0.4949	1.030	0.4167	1.068	0.3467	1.126	0.2898	1.205
$\eta(\phi_0)$	0.5807	1.209	0.6031	1.546	0.6359	2.065	0.6618	2.753
$f_1=0.5$ $f_2=0.5$	$\phi_{01}=2$	$\phi_{02}=1$	$\phi_{01}=3$	$\phi_{02}=1$	$\phi_{01}=5$	$\phi_{02}=1$	$\phi_{01}=10$	$\phi_{02}=1$
η_0	0.5442	η/η_0	0.4840	η/η_0	0.4292	η/η_0	0.3842	η/η_0
$\eta(\phi_m)$	0.5631	1.035	0.5187	1.072	0.4801	1.119	0.4492	1.169
$\eta(\phi_0)$	0.6323	1.162	0.6460	1.335	0.6601	1.538	0.6683	1.740
$f_1=0.25$ $f_2=0.75$	$\phi_{01}=2$	$\phi_{02}=1$	$\phi_{01}=3$	$\phi_{02}=1$	$\phi_{01}=5$	$\phi_{02}=1$	$\phi_{01}=10$	$\phi_{02}=1$
η_0	0.6079	η/η_0	0.5778	η/η_0	0.5504	η/η_0	0.5279	η/η_0
$\eta(\phi_m)$	0.6216	1.023	0.6031	1.044	0.5876	1.068	0.5755	1.090
$\eta(\phi_0)$	0.6572	1.081	0.6627	1.147	0.6677	1.213	0.6705	1.270

表5 異径球状粒子混合系に対する容積分率の影響 (2)

$\phi_{01}=1.5$ $\phi_{02}=1$	$f_1=0.9$	$f_2=0.1$	$f_1=0.75$	$f_2=0.25$	$f_1=0.50$	$f_2=0.50$	$f_1=0.25$	$f_2=0.75$	$f_1=0.1$	$f_2=0.9$
η_0	0.5340	η/η_0	0.5569	η/η_0	0.5952	η/η_0	0.6334	η/η_0	0.6563	η/η_0
$\eta(\phi_m)$	0.5369	1.006	0.5630	1.011	0.6031	1.013	0.6392	1.009	0.6591	1.004
$\eta(\phi_0)$	0.5545	1.038	0.5921	1.063	0.6312	1.061	0.6553	1.035	0.6658	1.014
$\phi_{01}=3$ $\phi_{02}=2$	$f_1=0.9$	$f_2=0.1$	$f_1=0.75$	$f_2=0.25$	$f_1=0.50$	$f_2=0.50$	$f_1=0.25$	$f_2=0.75$	$f_1=0.1$	$f_2=0.9$
η_0	0.3083	η/η_0	0.3264	η/η_0	0.3565	η/η_0	0.3866	η/η_0	0.4046	η/η_0
$\eta(\phi_m)$	0.3092	1.003	0.3281	1.005	0.3588	1.006	0.3883	1.005	0.4055	1.002
$\eta(\phi_0)$	0.3219	1.044	0.3502	1.073	0.3833	1.075	0.4022	1.040	0.4114	1.017
$\phi_{01}=4.5$ $\phi_{02}=3$	$f_1=0.9$	$f_2=0.1$	$f_1=0.75$	$f_2=0.25$	$f_1=0.50$	$f_2=0.50$	$f_1=0.25$	$f_2=0.75$	$f_1=0.1$	$f_2=0.9$
η_0	0.2148	η/η_0	0.2284	η/η_0	0.2510	η/η_0	0.2737	η/η_0	0.2872	η/η_0
$\eta(\phi_m)$	0.2152	1.002	0.2292	1.003	0.2521	1.004	0.2744	1.003	0.2876	1.001
$\eta(\phi_0)$	0.2245	1.045	0.2456	1.075	0.2693	1.073	0.2851	1.042	0.2922	1.017
$\phi_{01}=7.5$ $\phi_{02}=5$	$f_1=0.9$	$f_2=0.1$	$f_1=0.75$	$f_2=0.25$	$f_1=0.50$	$f_2=0.50$	$f_1=0.25$	$f_2=0.75$	$f_1=0.1$	$f_2=0.9$
η_0	0.1333	η/η_0	0.1422	η/η_0	0.1570	η/η_0	0.1719	η/η_0	0.1807	η/η_0
$\eta(\phi_m)$	0.1335	1.001	0.1425	1.002	0.1574	1.002	0.1721	1.002	0.1809	1.001
$\eta(\phi_0)$	0.1395	1.046	0.1532	1.077	0.1687	1.075	0.1792	1.043	0.1839	1.018

れば、 f_i に関係なく、 ϕ_m 相関で η_0 と良好な近似の得られることが知られる。

2・2・2 異高円柱状粒子混合系ならびに異径・異高円柱・球状粒子混合系 V_p/S_0 のいろいろ異なる円柱状粒子に対する有効係数の解析式 (8) 式は球状粒子に対する有効係数の解析式 (7) 式

とは ϕ の代りに、 ϕ_0 の変換を行なうことによって、きわめて、精度よく、相関される。すなわち、(8) 式は近似相関式 (11) 式で代用できる*2) ので、異径球状粒子に対する 2・2・1 の検討結果は、異径・異高の円柱状粒子混合系のみならず球状粒子・円柱状粒子混合系に対してもそのまま適用されることになる。

さて、実用の円柱状触媒のほとんどは、その径高比 r が 1/2 と 3/2 の間にあり、また、一連の同種成型触媒では高さだけが異なるものが混在している場合が多い。そこで、表6に、代表例として、粒径が同じで、径高比 r が 1/2 と 3/2 である2個の円柱状粒子混合系ならびに各粒子に対応する ϕ_0 に対する球状粒子混合系の場合を、(8) 式を用いた (6) 式による解析値 η_0 ならびに (10) 式を用いた (6) 式による解析値 η_0 (円柱状粒子に対しては、(10) 式すなわち、(11) 式による近似相関値 η_0') の算出値とあわせて示したが、この場合にも既述のように、 ϕ_m 相関で、 η_0 を近似評価できる。

なお、ちなみに、表6の下欄に、球状粒子系に対する解析値 η_0 の円柱状粒子系に対する解析値 η_0 との誤差を示したが、2% 以内でよく近似されることが知られるであろう。

2・2・3 異高、異孔リング状粒子混合系

単一リング状粒子に対する有効係数の解析式 (9) 式の近似相関式は (12) 式で、すなわち、 $1/4 \leq \beta \leq 5/6$ 、 $4/5 \leq r \leq 6/5$ の形状範囲では、球状粒子有効係数 (10) 式と無限平板状粒子有効係数 [= $\tanh(\phi_0)/\phi_0$] の両解析式の平均値で表わされる⁴⁾。さて、図1の (9) 式と (12) 式の一致性*2) ならびに (10) 式と (12) 式のノモグラフの傾向から明らかなように、この場合にも、2・2・1 の検討結果がほぼ、適用されることが示唆される。そこで、表7に異高リング状粒子混合系の場合を示したが、 β^* が比較的大きい範囲では、既述の場合と同様に、 ϕ_m のみならず、 ϕ_0 相関でも良好な近似が得られる。また、表8に異孔リング状粒子混合系に対する代表例を示したが、 ϕ_m 相関よ

表6 異高円柱状粒子ならびに異高円柱-異径球状粒子各混合系

$$\beta^* = 0.625 \text{ (円柱: } \gamma_1 = 0.5, \gamma_2 = 2 \text{)}$$

	$\phi_{01} = 0.8$ 円柱		$\phi_{02} = 0.5$ 球		$\phi_{01} = 1.2$ 円柱		$\phi_{02} = 0.75$ 球		$\phi_{01} = 4$ 円柱		$\phi_{02} = 0.25$ 球	
η_0	0.770	η/η_0	0.7752	η/η_0	0.633	η/η_0	0.6366	η/η_0	0.258	η/η_0	0.2527	η/η_0
$\eta(\phi_m)$	0.775	1.01	0.7857	1.014	0.636	1.01	0.6460	1.015	0.256	0.99	0.2539	1.01
$\eta(\phi_0)$	0.800	1.04	0.8131	1.049	0.670	1.05	0.6809	1.070	0.278	1.08	0.2761	1.09
$(\eta_0)_{\text{球}}/(\eta_0)_{\text{円柱}}$	1.010				1.010				0.980			

表7 異高リング状粒子混合系

$$\beta_1 = 1/4, \gamma_1 = 4/5; \beta_2 = 1/4, \gamma_2 = 6/5 \text{ (}\beta^* = 0.8966\text{)}$$

	$\phi_{01} = 0.5$	$\phi_{02} = 0.4483$	$\phi_{01} = 1$	$\phi_{02} = 0.8966$	$\phi_{01} = 2$	$\phi_{02} = 1.7931$	$\phi_{01} = 5$	$\phi_{02} = 4.4828$
η_0'	0.9072	η/η_0'	0.7316	η/η_0'	0.4659	η/η_0'	0.2019	η/η_0'
$\eta(\phi_m)$	0.9077	1.001	0.7324	1.001	0.4663	1.001	0.2020	1.000
$\eta(\phi_0)$	0.9090	1.002	0.7352	1.005	0.4693	1.007	0.2035	1.008
η_0	0.8984		0.7166		0.4544		—	
η_0'/η_0	1.010		1.021		1.025		—	

$$\beta_1 = 1/2, \gamma_1 = 4/5; \beta_2 = 1/2, \gamma_2 = 6/5 \text{ (}\beta^* = 0.9231\text{)}$$

	$\phi_{01} = 0.5$	$\phi_{02} = 0.4615$	$\phi_{01} = 1$	$\phi_{02} = 0.9231$	$\phi_{01} = 2$	$\phi_{02} = 1.8462$	$\phi_{01} = 5$	$\phi_{02} = 4.6154$
η_0'	0.9054	η/η_0'	0.7277	η/η_0'	0.4615	η/η_0'	0.1995	η/η_0'
$\eta(\phi_m)$	0.9057	1.000	0.7281	1.001	0.4616	1.001	0.1995	1.000
$\eta(\phi_0)$	0.9068	1.002	0.7304	1.004	0.4641	1.004	0.2001	1.006
η_0	0.9084		0.7292		0.4586		—	
η_0'/η_0	0.997		0.998		1.006		—	

$$\beta_1 = 2/3, \gamma_1 = 4/5; \beta_2 = 2/3, \gamma_2 = 6/5 \text{ (}\beta^* = 0.9444\text{)}$$

	$\phi_{01} = 0.5$	$\phi_{02} = 0.4722$	$\phi_{01} = 1$	$\phi_{02} = 0.9444$	$\phi_{01} = 2$	$\phi_{02} = 1.8889$	$\phi_{01} = 5$	$\phi_{02} = 4.7222$
η_0'	0.9040	η/η_0'	0.7246	η/η_0'	0.4580	η/η_0'	0.1977	η/η_0'
$\eta(\phi_m)$	0.9042	1.000	0.7248	1.000	0.4580	1.000	0.1977	1.000
$\eta(\phi_0)$	0.9050	1.001	0.7265	1.003	0.4599	1.004	0.1986	1.005
η_0	0.9138		0.7348		—		—	
η_0'/η_0	0.989		0.986		—		—	

$$\beta_1 = 1/2, \gamma_1 = 3/4; \beta_2 = 1/2, \gamma_2 = 5/4 \text{ (}\beta^* = 0.9048\text{)}$$

	$\phi_{01} = 0.5$	$\phi_{02} = 0.4524$	$\phi_{01} = 1$	$\phi_{02} = 0.9048$	$\phi_{01} = 2$	$\phi_{02} = 1.8095$	$\phi_{01} = 5$	$\phi_{02} = 4.5238$
η_0'	0.9062	η/η_0'	0.7295	η/η_0'	0.4636	η/η_0'	0.2007	η/η_0'
$\eta(\phi_m)$	0.9067	1.001	0.7302	1.001	0.4639	1.001	0.2007	1.000
$\eta(\phi_0)$	0.9083	1.002	0.7337	1.006	0.4677	1.009	0.2026	1.010
η_0	0.9088		0.7291		0.4598		—	
η_0'/η_0	0.997		1.001		1.008		—	

$$\beta_1 = 1/2, \gamma_1 = 1/2; \beta_2 = 1/2, \gamma_2 = 3/2 \text{ (}\beta^* = 0.8182\text{)}$$

	$\phi_{01} = 0.5$	$\phi_{02} = 0.4091$	$\phi_{01} = 1$	$\phi_{02} = 0.8182$	$\phi_{01} = 2$	$\phi_{02} = 1.6364$	$\phi_{01} = 5$	$\phi_{02} = 4.0909$
η_0'	0.9077	η/η_0'	0.7333	η/η_0'	0.4687	η/η_0'	0.2036	η/η_0'
$\eta(\phi_m)$	0.9091	1.002	0.7355	1.003	0.4697	1.002	0.2037	1.000
$\eta(\phi_0)$	0.9155	1.009	0.7494	1.022	0.4855	1.036	0.2119	1.041
η_0	0.9163		0.7423		0.4725		—	
η_0'/η_0	0.991		0.988		0.992		—	

表8 異孔リング状粒子混合系

$$\beta_1 = 1/4, \gamma_1 = 1; \beta_2 = 2/3, \gamma_2 = 1 \text{ (}\beta^* = 0.5238\text{)}$$

	$\phi_{01} = 0.5$	$\phi_{02} = 0.2619$	$\phi_{01} = 1$	$\phi_{02} = 0.5238$	$\phi_{01} = 2$	$\phi_{02} = 1.0476$	$\phi_{01} = 5$	$\phi_{02} = 2.6190$
η_0'	0.9285	η/η_0'	0.7819	η/η_0'	0.5426	η/η_0'	0.2537	η/η_0'
$\eta(\phi_m)$	0.9405	1.013	0.8098	1.036	0.5625	1.037	0.2556	1.007
$\eta(\phi_0)$	0.9384	1.011	0.8043	1.029	0.5548	1.022	0.2509	0.989
η_0	0.9190		0.7744		0.5405		—	
η_0'/η_0	1.010		1.010		1.004		—	

りも、むしろ、 ϕ_0 相関の方が若干、好い結果を与えるところがある。これはたまたまの特殊な場合に過ぎない。なお、ちなみに、表の下欄に、(12)式の η_0' の、解析値 η_0 [(9)式、(6)式による算出値]に対する誤差を示したが、きわめて、良好な一致

性を示すことがわかる。

3 検討結果に対する総合考察

粒径・形状(V_p/S_0)のみ異なる触媒粒子すなわち、粒径($2R_0$)のいろいろ異なる球や粒径、径高比($r=R_0/L$)のいろいろ異なる円柱さらに、粒径、開孔比($\beta=R_i/R_0$)、径高比のいろいろ異なるリングなどの各粒子に対する活性測定や速度表示などの解析に当っては、一般には、外部物質移動抵抗の存在しない条件下で操作するから、触媒粒子数としては、大抵の場合 10 個以内の複数個を用いることが多い。したがって、既述の総括有効係数の近似表示に対する検討結果を総括すると、このような場合には、 f_i や ϕ_i にはほとんど関係なく、 ϕ_m 相関で可能であるが、さらに、混在粒子数が多くなると、各粒子の f_i や ϕ_i によって、 ϕ_m 相関値もかなりの誤差を生ずる。そこでこのような場合に対しては、一般に、粒子混合系中での V_p/S_0 の最大値が最小値のほぼ 1.5 倍以内であれば、 ϕ_m を採用することによって、容易にかつ精度よく近似表示できることになる。

さて、以上の検討は 1 次反応系（あるいは擬 1 次反応系）に対するものであるが、 n 次反応系 ($r=kc_0^n$) に対する単一粒子有効係数の次数相関については、次式のように、 ϕ , ϕ_0 を採ることによって、

$$\phi = R_0 \sqrt{\frac{n+1}{2} \cdot \frac{kc_0^{n-1}}{D_e}} \quad (15.1)$$

$$\phi_0 = \frac{V_p}{S_0} \sqrt{\frac{n+1}{2} \cdot \frac{kc_0^{n-1}}{D_e}} \quad (15.2)$$

特に、粒子内拡散抵抗がかなり大きい系 (ϕ_0 が 3 付近以上) では、精度よく相関されることが示されており^{5,6)}、また、最近、容積変化を伴う 1 次反応系 ($A \rightarrow \nu B$) に対する単一粒子有効係数の容積変化の相関については、次式のように、 ϕ , ϕ_0

$$\phi = R_0(1+\theta)^\lambda \sqrt{k/D_e} \quad (16.1)$$

$$\phi_0 = \frac{V_p}{S_0} (1+\theta)^\lambda \sqrt{k/D_e} \quad (16.2)$$

$$\theta = (\nu-1)y_0 \quad (16.3)$$

(y_0 : 外部表面における反応物のモル分率)

$$\lambda = 0.4(\nu > 1); \lambda = 0.35(\nu < 1) \quad (16.4)$$

を採ることによって、相関されることも報告されている⁷⁾。

- 5) E. E. Petersen, *Chem. Eng. Sci.*, 17, 987 (1962); 20, 587 (1965).
- 6) K. B. Bischoff, *A. I. Ch. E. J.*, 11, 351 (1965).
- 7) V. W. Weekman, Jr., R. L. Goring, *J. Catalysis*, 4, 260 (1965).

したがって、著者らの検討結果に基づく、適用範囲では、容積変化を伴う異径・異型粒子混合・1次反応系に対しては、(13)式と(16)式から、次式のように、拡散表示できよう。

$$\phi_m = \frac{\sum V_p}{\sum S_0} (1+\theta)^\lambda \sqrt{k/D_e} \quad (17)$$

さらに、容積変化を伴う n 次反応系への拡張が望まれるが、Petersen^{5,6)}、Weekman⁷⁾ らの検討結果から考察しても一般的な精度ある近似表示は困難のようである。もっとも、容積変化を伴わず、しかも粒子内拡散抵抗が大きい領域では、 n 次反応系に対する(15)式は次式のように拡張表示できよう。

$$\phi_m = \frac{\sum V_p}{\sum S_0} \sqrt{\frac{n+1}{2} \cdot \frac{k c_0^{n-1}}{D_e}} \quad (18)$$

しかし、成形触媒の固有活性の評価などに対しては、外部物質移動抵抗の除き得る高線速度下で操作するので、変換率はきわめて小さく、一般には、1次反応と近似できる場合が多いであろうから、(13)式あるいは(17)式による相関で十分であろうと思われる。

4 近似総括有効係数の評価法

$\sum V_p / \sum S_0$ だけが異なる粒子群 (もっとも、各粒子の V_p / S_0 が既述の適用範囲内ではそれぞれ異なっているもよいし、また、同値のものが含まれていてもよい) の二つのグループ (1組は a 個、2組は b 個; $a \leq b$ とする) を採り、

$$(\sum V_p / \sum S_0)_1 > (\sum V_p / \sum S_0)_2 \quad (19)$$

となるように調整すると、外部抵抗の存在しない条件下での両グループの総括反応速度 (あるいは、総括初期反応速度) の比 α_0 および ϕ_m の比 β_m^* は定義にしたがって、それぞれ、つぎのように表わされる。

$$\alpha_0 = \frac{r_{02}}{r_{01}} = \frac{\eta_{02}}{\eta_{01}} \geq 1 \quad (20)$$

$$\beta_m^* = \frac{\phi_{m2}}{\phi_{m1}} = \frac{(\sum V_p / \sum S_0)_2}{(\sum V_p / \sum S_0)_1} < 1 \quad (21)$$

したがって、(11)式 [= (10)式] あるいは (12) 式と (20)、(21) 両式とをそれぞれ組み合わせると、球状粒子混合系、円柱状粒子混合系ならびに球-円柱状粒子混合系のそれぞれに対しては、

$$\alpha_0 = \frac{(3\beta_m^* \phi_{m1}) \coth(3\beta_m^* \phi_{m1}) - 1}{(\beta_m^*)^2 [(3\phi_{m1}) \coth(3\phi_{m1}) - 1]} \quad (22)$$

リング状粒子混合系の場合に対しては、

$$\alpha_0 = \frac{\coth(\phi_{m1})}{\coth(\beta_m^* \phi_{m1})} \cdot \frac{\coth(\beta_m^* \phi_{m1}) [(3\beta_m^* \phi_{m1}) \coth(3\beta_m^* \phi_{m1}) - 1] + (3\beta_m^* \phi_{m1})}{(\beta_m^*)^2 \{ \coth(\phi_{m1}) [(3\phi_{m1}) \coth(3\phi_{m1}) - 1] + (3\phi_{m1}) \}} \quad (23)$$

また、リング状粒子混合系と球状粒子混合系あるいは円柱状粒子混合系あるいはまた、球-円柱状粒子混合系との総括速度比を問題にする場合には、(11)、(12)、(20) および (21) の各式を組み合わせ

$$\alpha_0 = \frac{\coth(\beta_m^* \phi_{m1}) [(3\beta_m^* \phi_{m1}) \coth(3\beta_m^* \phi_{m1}) - 1] + (3\beta_m^* \phi_{m1})}{2(\beta_m^*)^2 \coth(\beta_m^* \phi_{m1}) [(3\phi_{m1}) \coth(3\phi_{m1}) - 1]} \quad (24)$$

なお、煩雑にはなるが、同様に、 α_0 - β_m^* - ϕ_m の関係式が級数解の解析式に対しても導出されるが、単一粒子 (あるいは同径・

図2 $\beta_m^* = \phi_{mj} / \phi_{mi}$ をパラメータとする α_0 対 ϕ_m のノモグラフ

同型の粒子群) に対する α_0 - β_m^* - ϕ の関係式は既報^{2,3)}の表示を参照されたい。

さて、 β_m^* は触媒の形状・寸法から既知であるから、 α_0 を実測することによって、(22)~(24) 式のノモグラフ (1例を図2に示した) から ϕ_{m1} が、この ϕ_{m1} 値に対する $\eta(\phi_{m1}) = \eta_{01}$ が図1のノモグラフから、直ちに決定される。 η_{01} が求まると、(20)式から η_{02} が評価される。

つぎに、得られた ϕ_{m1} 値と $(\sum V_p / \sum S_0)_1$ 値を (13) 式に入れ、得られる $\sqrt{k/D_e}$ 値と各粒子の V_p / S_0 値をそれぞれ、 $\phi_0 = (V_p / S_0) \sqrt{k/D_e}$ に代入すれば、混合系各粒子の ϕ_0 が決定され、対応する有効係数の解析式 (図1と類似のノモグラフ) から、各粒子の $\eta(\phi_0)$ も評価されることになる。このように、粒径形状だけが異なる触媒においては、一つの粒径・形状粒子の ϕ_0 や有効係数が求まると、ほかの任意形状粒子の有効係数のみならずその触媒粒子による総括反応速度 r_0 を推算することができる。また、 r_0 / η_0 を求めることによって、触媒固有活性の判定基準⁹⁾ を得ることもできる。

なお、(22)~(24)式は総括粒子内拡散抵抗が大きくなると ($\phi_{m1} \rightarrow \infty$)、次式のようになる。

$$\alpha_0^* = \lim_{\phi_m \rightarrow \infty} \alpha_0 = 1/\beta_m^* \quad \text{すなわち、} 1 \leq \alpha_0^* \leq 1/\beta_m^* \quad (25)$$

すなわち、等温条件がみとされる場合には、 α_0^* (臨界最大反応速度比を定義する⁹⁾) は β_m^* の逆数で表わされることになり、一般に、 ϕ_m の中間域での α_0 は $1/\beta_m^*$ 値より小さいことになる。この (25) 式の関係はまた、実測データの検討に対してもきわめて有用である。

さて、実験的検討による妥当性は、既往の解析、すなわち、 $\sum V_p / \sum S_0 = V_p / S_0$ (各粒子群の粒径・形状が、それぞれの混合系で同じである場合、あるいは同じであると近似する場合) なる場合の球状粒子 (アンモニアの空気酸化に対する Fe_2O_3 - Bi_2O_3 - MnO_2 触媒¹⁰⁾、エタノールの脱水反応に対する Al_2O_3 触媒¹¹⁾ および酸化炭素の転化反応に対する Fe_3O_4 - Cr_2O_3 触媒⁸⁾) ならびに円柱状およびリング状粒子 (エタノールの脱水反応に対する SiO_2 -

8) 笠岡成光, 岩尾 充, 緒方 勝, 工化, 69, 361 (1966).

9) 笠岡成光, 阪田祐作, 化学工学, 30, 50 (1966).

10) 笠岡成光, 藤井禧伸, 森鎌保昌, 井村隆信, 矢野武夫, 化学工学, 26, 556 (1962).

11) 笠岡成光, 中島光男, 前田尚利, 畑山義男, 工化, 68, 49 (1965).

Al_2O_3 触媒²⁾ に対する結果から明らかであるので参照されたい。

計算例

i) 異径球状粒子混合系 ($\phi_{01}=2$, $\phi_{02}=3$, $\phi_{03}=4$, $\phi_{04}=5$) の場合 (表3)

$$f_1 = V_{p1}/(V_{p1} + V_{p2} + V_{p3} + V_{p4}) = R_{01}^3/(R_{01}^3 + R_{02}^3 + R_{03}^3 + R_{04}^3) \\ = (R_{01}/R_{04})^3/[(R_{01}/R_{04})^3 + (R_{02}/R_{04})^3 + (R_{03}/R_{04})^3 + 1] \\ = (2/5)^3/[(2/5)^3 + (3/5)^3 + (4/5)^3 + 1] = 0.0357142$$

$$\text{同様に, } f_2=0.120537, f_3=0.2857142, f_4=0.5580359$$

$$\eta(\phi_{01}) = (1/\phi_{01})[\coth(3\phi_{01}) - (1/3\phi_{01})] = 0.4166728, \eta(\phi_{02})$$

$$= 0.2962963, \eta(\phi_{03}) = 0.2291667, \eta(\phi_{04}) = 0.1866666$$

$$\eta_0 = f_1\eta(\phi_{01}) + f_2\eta(\phi_{02}) + f_3\eta(\phi_{03}) + f_4\eta(\phi_{04}) = 0.2202380$$

$$\phi_m = \frac{4/3\pi(R_{01}^3 + R_{02}^3 + R_{03}^3 + R_{04}^3)}{4\pi(R_{01}^2 + R_{02}^2 + R_{03}^2 + R_{04}^2)} \sqrt{k/D_e} \\ = \frac{R_{04}\sqrt{k/D_e}}{3} \cdot \frac{(R_{01}/R_{04})^3 + (R_{02}/R_{04})^3 + (R_{03}/R_{04})^3 + 1}{(R_{01}/R_{04})^2 + (R_{02}/R_{04})^2 + (R_{03}/R_{04})^2 + 1} \\ = 4.1481481; \frac{R_{04}\sqrt{k/D_e}}{3} = \phi_{04} = 5$$

$$\eta(\phi_m) = (1/\phi_m)[\coth(3\phi_m) - (1/3\phi_m)] = 0.2216996;$$

$$\eta(\phi_m)/\eta_0 = 1.006636$$

$$\bar{\phi} = (\phi_{01} + \phi_{02} + \phi_{03} + \phi_{04})/4 = 3.5, \eta(\bar{\phi}_0) = (1/\bar{\phi}_0)[\coth(3\bar{\phi}_0) - (1/3\bar{\phi}_0)] \\ = 0.2585033; \eta(\bar{\phi}_0)/\eta_0 = 1.173745$$

ii) 異径球状粒子混合系 ($f_1=0.9$, $\phi_{01}=1.5$; $f_2=0.1$, $\phi_{02}=1$) の場合 (表5)

$\phi_{01}=1.5$ の粒子数を a , $\phi_{02}=1$ の粒子数を b とする。

$$f_1 = (aV_{p1})/(aV_{p1} + bV_{p2}) = a/[a + (R_{02}/R_{01})^3b], 0.9 = a/[a + (1/1.5)^3b], a/b = 8/3$$

$$\eta(\phi_{01}) = 0.6716365, \eta(\phi_{02}) = 0.5186830; \eta_0 = f_1\eta(\phi_{01}) + f_2\eta(\phi_{02}) \\ = 0.5339783$$

$$\phi_m = \frac{(4/3\pi)(aR_{01}^3 + bR_{02}^3)}{4\pi(aR_{01}^2 + bR_{02}^2)} \sqrt{k/D_e} \\ = \phi_{01} \cdot \frac{(R_{02}/R_{01})^3 + (a/b)}{(R_{02}/R_{01})^2 + (a/b)} = 1.5 \frac{(1/1.5)^3 + (8/3)}{(1/1.5)^2 + (8/3)} \\ = 1.4285714$$

$$\eta(\phi_m) = 0.5369323, \eta(\phi_m)/\eta_0 = 1.005532$$

$$\bar{\phi}_0 = (a\phi_{01} + b\phi_{02})/(a+b) = \frac{\phi_{02} + (a/b)\phi_{01}}{1 + (a/b)} = 1.3636363$$

$$\eta(\bar{\phi}_0) = 0.5544843, \eta(\bar{\phi}_0)/\eta_0 = 1.049476$$

iii) 異高リング状粒子混合系 [$\phi_{01}=2$, $\beta_1=1/2$, $r_1=4/5$, ($\phi_{02}=1.8462$), $\beta_2=1/2$, $r_1=6/5$] の場合 (表7)

$$f_1 = V_{p1}/(V_{p1} + V_{p2}) \\ = \frac{\pi(R_{01}^2 - R_{t1}^2)(2L_1)}{\pi(R_{01}^2 - R_{t1}^2)(2L_1) + \pi(R_{02}^2 - R_{t2}^2)(2L_2)} = \frac{1}{1 + (r_1/r_2)} \\ = 0.6, f_2 = 0.4$$

$$\phi_{02} = \frac{1 - \beta_2}{2 + (1 - \beta_2)r_2} R_0 \sqrt{k/D_e} = 1.8461540,$$

$$(\phi_{01}=2 = \frac{1 - \beta_1}{2 + (1 - \beta_1)r_1} R_0 \sqrt{k/D_e}, R_0 \sqrt{k/D_e} = 48/5)$$

$$\eta(\phi_{01}) = \left\{ \frac{1}{\phi_{01}} \left[\coth(3\phi_{01}) - \frac{1}{3\phi_{01}} \right] + \frac{1}{\phi_{01}} \tanh(\phi_{01}) \right\} / 2 \\ = 0.449343, \eta(\phi_{02}) = 0.479611$$

$$\eta_0' = f_1\eta(\phi_{01}) + f_2\eta(\phi_{02}) = 0.461450$$

$$\phi_m = \frac{V_{p1} + V_{p2}}{S_{01} + S_{02}} \sqrt{k/D_e} = \frac{(1 - \beta_1)[1 + (r_1/r_2)]}{2[1 + (r_1/r_2)] + 2(1 - \beta_1)r_1} \cdot R_0 \sqrt{k/D_e} = 1.935484$$

$$\eta(\phi_m) = \left\{ \frac{1}{\phi_m} \left[\coth(3\phi_m) - \frac{1}{3\phi_m} \right] + \frac{1}{\phi_m} \tanh(\phi_m) \right\} / 2 \\ = 0.461634, \eta(\phi_m)/\eta_0' = 1.000399$$

$$\phi_0 = (\phi_{01} + \phi_{02})/2 = 1.923077, \eta(\bar{\phi}_0) = 0.464063, \eta(\bar{\phi}_0)/\eta_0' \\ = 1.005663$$