

最近の化学工学



81.17
149.1
=1969

最近の化学工学

化学工学協会

編

江苏工业学院图书馆

1969藏书章

31230/13

丸善株式会社

最近の化学工学 1969 年

¥ 1,300

昭和 44 年 10 月 29 日 発行

© 1969

編 者 社団法人 化学工学協会

発 行 者 司 忠

発 行 所 丸 善 株 式 会 社

編者との申合せ
により検印省略

郵便番号 103 東京都中央区日本橋通 2 丁目 6 番地

印刷 中央印刷株式会社・製本 株式会社 星共社

序

本書は化学工学協会関東支部が毎年主催している「最近の化学工学」講習会のテキストとして編集されたもので、通算第22巻にあたる。同一の行事企画が20年以上も続くことはそれだけ会員の支持を得ていることになる。この講習会のテーマや講師はほぼ一貫した構想のもとに選ばれており、それでいてマンネリズムに陥らないのは、化学工学およびその応用の最先端を常に追究してきたためにほかならない。「最近の化学工学」講習会の聴講者を含む本書の読者は、たとえ本書が化学工学の全分野を尽すことはできないにせよ、最近のトピックや化学工学の研究およびその応用における動向の一端をうかがい知ることにより、益するところが少なくないものと信ずる。

本巻のテーマのうち、半数以上は境界領域やプロセスならびにプラントに関するものである。わが国の化学技術者の中でこれらの方面に興味をもつ者の比率は高まり、この方面での学問的進歩も著しいものがある。単位操作偏重の従来の化学工学からの1つの脱皮とも見られ、化学工業のための技術を対象とした幅広い化学工学に成長する一過程ともいえよう。また本巻では特に産業界側の著者を多くお願いした。アカデミックといわれる化学工学の実際面への応用の一端を知る意味で読者には興味があろう。本書の内容は化学工学の最先端をゆくだけに必ずしも理解が容易なものばかりでない。十分味読され、工学現象の考え方や応用の手法の一端をわがものとしていただきたい。

1969年10月

社団法人 化学工学協会

目 次

流動腐食速度の材料表面層性状依存性と経時変化 (末 沢 慶 忠)

1. 緒 言	1
2. 材料の表面状態がほとんど変化しない場合	2
3. 材料の表面状態が経時変化し、生じた表面荒れが 腐食速度に影響を及ぼす場合	5
4. 形成された腐食残滓層が拡散抵抗層となる場合 (表面層組織の影響, その1)	11
5. 形成された腐食残滓層が析出層を伴う場合 (表面層組織の影響, その2)	16
6. 結 び	23
使用記号	24
引用文献	24

高温反応工学の展開—プラズマ反応装置によるアプローチ—

(城塚 正・趙 木根)

1. まえがき	27
2. プラズマ発生装置	28
2・1 プラズマの発生	28
2・2 装置の構造と特性	31
3. プラズマ装置の伝熱	35
3・1 プラズマの性質と伝熱の特質	35
3・2 電場の影響を受けない場合の伝熱	38

3・3 電場の影響下における伝熱	40
4. プラズマ反応装置による反応	42
4・1 反応装置の構成	42
4・2 プラズマ化学の特質と応用	45
4・3 反応の解析	47
5. む す び	53
使用記号	53
引用文献	54

芳香族炭化水素のトランスアルキル化反応 (徳久 寛・大沼 浩)

1. ま え が き	57
2. 各種石油留分に賦存するアルキル芳香族	58
2・1 原油およびナフサの成分について	58
2・2 接触改質油の成分について	59
2・3 熱分解油 (ナフサ熱分解残油水添油)	60
2・4 接触分解油	60
2・5 総 括	61
3. 芳香族トランスアルキル化反応に関する研究 (1)	61
4. 芳香族炭化水素のトランスアルキル化反応に関する研究 (2)	62
4・1 選択的トランスアルキル化反応に関して	62
4・2 トランスアルキル化反応の平衡に関して	63
4・3 アルキル基の移動速度に関して	63
4・4 分解重縮合に関して	65
4・5 そ の 他	65
5. トランスアルキル化反応に及ぼす共存炭化水素の影響	65
6. トランスアルキル化反応の工業的応用	68
6・1 C ₈ 芳香族について	69

6・2 C ₉ 芳香族について	70
6・3 C ₁₀ 芳香族について	71
引用文献	71

沈降性懸濁液中の凝集—不規則形状の粒子の場合—(吉 沢 昭 宣)

1. はじめに	75
2. 理論的解析	77
3. 実験結果	82
3・1 流体力学的相互干渉の評価	82
3・2 沈降深さと見掛け粒径の関係	84
4. 考察と検討	87
5. おわりに	89
使用記号	90
引用文献	91

多成分系蒸留の最小還流比(山田幾穂・岩田隆逸・杉江日出澄)

1. はじめに	93
2. 塔内組成の表現式について	93
3. 設計型による最小還流比の決定法	94
4. 操作型による最小還流比の決定法	98
5. ピンチポイントの挙動と組成	102
6. 別法による Underwood の式の証明	104
7. 非理想系の最小還流比	107
使用記号	108
引用文献	108

気相接触反応の触媒設計 (越 後 谷 悦 郎)

1. はじめに	109
2. 接触反応の特性	109
3. 触媒反応設計法	110
3・1 触媒の探索	110
3・2 選択性の向上	110
3・3 触媒の担体作用	110
3・4 触媒寿命	111
3・5 速度論的検討	111
4. 触媒の選択性について	112
4・1 物質因子	112
4・2 選択的被毒	113
4・3 接触時間	113
4・4 細孔内拡散の影響	113
4・5 反応熱の除去	114
4・6 触媒活性の制御	114
5. 触媒反応の分類	115
5・1 遷移金属型触媒	115
5・2 遷移金属酸化物型触媒	115
5・3 固体酸触媒	116
6. 接触反応の実例について	117
6・1 シクロヘキサノールの還元アミノ化反応	117
6・2 固体酸触媒による接触反応	119
6・3 炭化水素の酸化および酸化脱水素反応	120
7. おわりに	124
引用文献	125

生物化学工学の最近の問題点 (田 口 久 治)

1. 緒 言	127
2. 微生物の増殖	128
2・1 回分式培養における増殖	129
2・2 連続培養における増殖	132
3. 菌令分布	136
4. 発酵生産の動力学	141
5. おわりに	143
使用記号	144
引用文献	144

流動層による造粒 (原 田 和 夫)

1. はじめに	147
2. 装置の方法	148
3. 応 用 例	149
3・1 蒸発・脱水	149
3・2 晶 析	150
3・3 カ 焼	151
3・4 廃液処理	152
3・5 粒子被覆	153
3・6 粉体の凝集造粒	153
4. 流動層内での造粒機構	154
5. 粒子のコーティング	156
5・1 粒子成長速度	156
5・2 最大処理液量	158
5・3 粒子コーティング量分布	159

6. 粒子の凝集造粒	162
6・1 造粒速度係数と回分操作での粒径分布関数	162
6・2 連続操作での造粒速度と粒径分布関数	166
7. おわりに	169
使用記号	169
引用文献	170

気液平衡における諸問題（大 江 修 造）

1. まえがき	173
2. 気液平衡における新しい関係	173
2・1 中点付近における関係	173
2・2 中点付近における関係の考察	175
2・3 中点付近における関係の熱力学的意義	177
3. 中点付近の関係の応用	180
3・1 中点付近の気液平衡の推算	180
3・2 実測値の定性的検討法	183
3・3 実測値の定量的検討法	184
4. 気液平衡における塩効果	187
4・1 気液平衡における塩効果	187
4・2 塩効果の巨視的考察	189
4・3 塩効果の微視的考察	189
4・4 塩効果の推算	191
4・5 塩効果の相関関係	192
4・6 塩の溶解度と塩効果	193
5. 塩効果の蒸留への応用	196
6. あとがき	198
使用記号	198
引用文献	199

塩化ビニル製造プラントについて（八 星 泰）

1. 緒 言	201
2. ポリマー製造	203
3. 塩化ビニルポリマーの改良	205
4. モノマー製造工程	208
4・1 混合ガス法	208
4・2 オキシクロリネーション法	209
5. 結 び	211
参考文献	216

プロセスの新しい開発手法—大型 NH_3 合成プロセス

開発における体験—（此 木 恵 三）

1. はじめに	217
2. 開発の原型となった古いモデル	219
3. 新モデルの開発フィロソフィー	220
4. 新 NH_3 合成プロセスの特長	223
4・1 合成管内筒	223
4・2 セパレーター	225
4・3 スタートアップヒーター	226
4・4 システム	226
5. 設 計	227
6. 新合成プロセスの試運転経過とまとめ	228
使用記号	231
引用文献	231

流動腐食速度の材料表面層性状依存性と経時変化

末 沢 慶 忠*

1. 緒 言

流動液による金属材料の腐食は工業装置において重要な問題であるため、かなり以前から多くの研究がなされてきた。それらの研究は、電気化学的腐食機構の解明を目的とするもの¹⁻³⁾と腐食挙動に及ぼす腐食液の流動の影響を主として追求せんとするもの⁴⁻¹¹⁾との2種に大別されるが、いずれの場合にもよく磨き上げられた比較的小さな腐食面をもつ試片を用いての短時間腐食試験による研究が主である。このような場合には、腐食挙動は腐食液の流動状態を考えることにより一応整理できるため、その多くは物質移動論的に取り扱われてきた^{1,4-11)}。

しかし、実際の工業では運転時間が長く、装置材料の長時間にわたる耐食性が重要な問題となる。したがって、このような場合にはもはや腐食液側の条件のみを考えるだけでは問題の解決は不可能であり、材料側の条件をも十分考慮することが必要となる。なぜならば、材料表面層の状態、組織、構造などが腐食の進行とともに変化するからである。したがって、腐食挙動そのものの経時変化を材料表面層の性状との関連において追求する必要がある。

このような観点よりする研究は、乾食についてはすでになんかの成果が挙げられているようであるが¹²⁾、湿食ことに流動液によるそれについては、ほとんどない。そこで著者の研究室では、ここ十数年来この問題に取り組み、下記4種の材料・環境の組み合わせについて研究を続けてきた。ここではこれらの結果¹³⁻¹⁶⁾を例にとり、上記の主旨を説明しようと思う。

* 東京工業大学工学部

2. 材料の表面状態がほとんど変化しない場合

酸性流動液による軟鋼の腐食^{11,13)}を例にとり述べる。

直径 25mm, 腐食面の長さ 50mm の軟鋼 (0.2% C) 製回転棒の表面を十分仕上げたものを試片として用い, 希塩酸 (0.005~0.60 N) による比較的短時間の腐食試験を図 1 に示す装置により行なった。腐食液は空気飽和 (一部の試験では酸素, 窒素飽和) されており液温は 20~40°C で, 棒の回転数は 100~2400 rpm ($Re=3300\sim80000$) である。

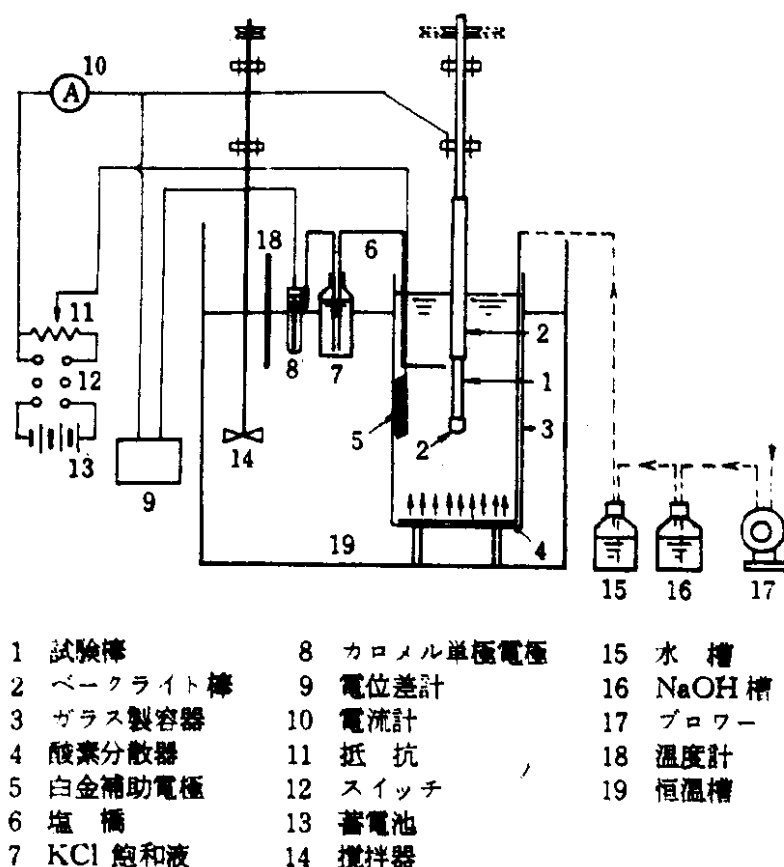


図 1 回転棒腐食試験装置

本研究のような短時間試験 (最長 3hr) の場合には, 材料の表面状態がほとんど変化しないため問題は割合簡単である。

周知のように, 酸性水溶液による鋼の腐食においては表面に形成された局部電池により反応が進行する。この場合の両極反応は (4. で述べる鑄鉄の場合も同じ

であるが),

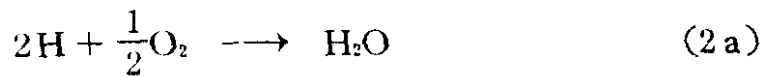
アノードにおける鉄の溶解反応



カソードにおける水素の放電反応



さらに, これは



および



で表わされる. したがって, また鉄の溶解速度すなわち腐食速度は,

$$r = r_1 + r_2 \quad (3)$$

と表わされる.

図2は空気飽和および窒素飽和された腐食液を用い r_1 と r_2 の占める割合と液の酸性度, 流速, 温度などとの関係を調べた結果であるが, 希薄な酸性溶液で,

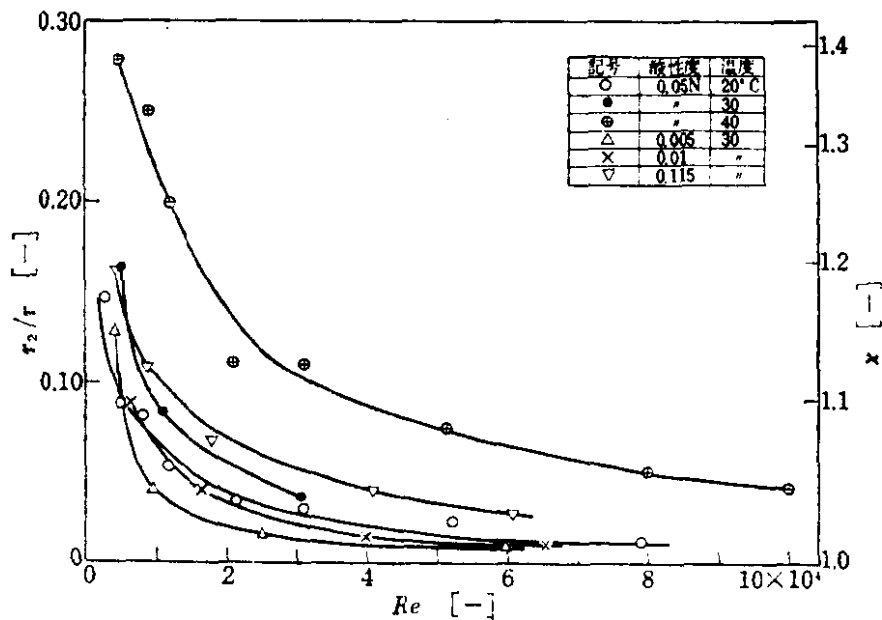


図2 r_2/r_1 , κ 対 Re (軟鋼製回転棒)

空気または酸素で飽和されており, しかも流速が比較的大きい場合には,

$$r_1 \gg r_2 \quad (4)$$

すなわち、カソード反応はそのほとんどが酸素消費型反応 ((2a)式) により占められることが認められる。

さらに、分極曲線を測定した結果、本腐食反応においてはアノード側に比べカソード側の抵抗が非常に大きく、しかもそれは溶存酸素の供給過程にあることが認められたので、酸素はカソード面に到達すると同時に消費されると一応みなされる。ここで、この溶存酸素が金属表面の液境膜を通してカソード面へ拡散する過程を考えると

$$\frac{1}{2}r_1 = K(C^* - C_0) \quad (5)$$

しかるに、上述のことから

$$C_0 \approx 0$$

$$\therefore \frac{1}{2}r_1 \approx KC^* = KC \quad (5a)$$

と仮定できる。

そこで、図2と上式とを用い腐食速度から溶存酸素拡散の物質移動係数 (K) が算出されるが、これは

$$\left. \begin{aligned} \frac{Kd}{D} &= C \left(\frac{du}{v} \right)^m \left(\frac{v}{D} \right)^n \\ \text{あるいは} \quad Sh &= C(Re)^m (Sc)^n \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

なる物質移動に関する周知の実験式で整理され、したがって腐食挙動は一応物質移動の問題として取り扱うことができた。

回転棒を用いた同様の研究は種々の系についてなされており、それらと著者らの結果をあわせ表1に示す。

これらの実験式を比較し論ずる場合、棒の回転数 (したがって Re) などについての実験範囲もさることながら、実験装置の特殊性 (ことに腐食液に溶解すべき気体の吹込状況) が十分考慮されねばならない。換言すれば、この種実験では装置特性の実験結果への影響を避けることはまず不可能である。したがって回

表 1 回転棒による研究

研 究 者	C	m	n	Re	備 考
Whitman, et al. ⁴⁾ 岡本・久保田 ⁸⁾	0.35	0.62	0.3	1 813~ 54 900	軟鋼棒, 希硫酸
Bircumshaw & Riddiford ⁶⁾	0.558	0.56	0.27	142~ 5 420	Zn 棒, I ₂ -KI 溶液
Bennet & Lewis ¹⁰⁾	0.018	0.6	0.5	2 000~700 000	Pb, Sn, Zn 棒, 水銀
	0.135	0.6	0.4	200~ 25 000	(安息香酸棒, 水)
末沢・尾崎 ¹¹⁾	0.067	0.7	1/3	3 300~ 60 000	軟鋼棒, 希塩酸

回転棒による腐食試験では, 電気化学的な腐食機構を論じ得ても, 物質移動の問題としての詳細な定量的論議にはあまり意義がないといえる。

3. 材料の表面状態が経時変化し, 生じた表面荒れが 腐食速度に影響を及ぼす場合

酸性流動液による軟鋼の腐食^{13,14)}を例にとり述べる。

さきに述べた回転棒による基礎的研究の結果に基づき, 内径 28 mm, 長さ 200 mm と内径 13 mm, 長さ 500 mm の軟鋼 (0.24% C) 製直管および内径 28 mm, 曲り角 180°, 曲率 (R/d) 3, 5, 8 の 3 種類の軟鋼 (0.14% C, 0.18% C) 製曲

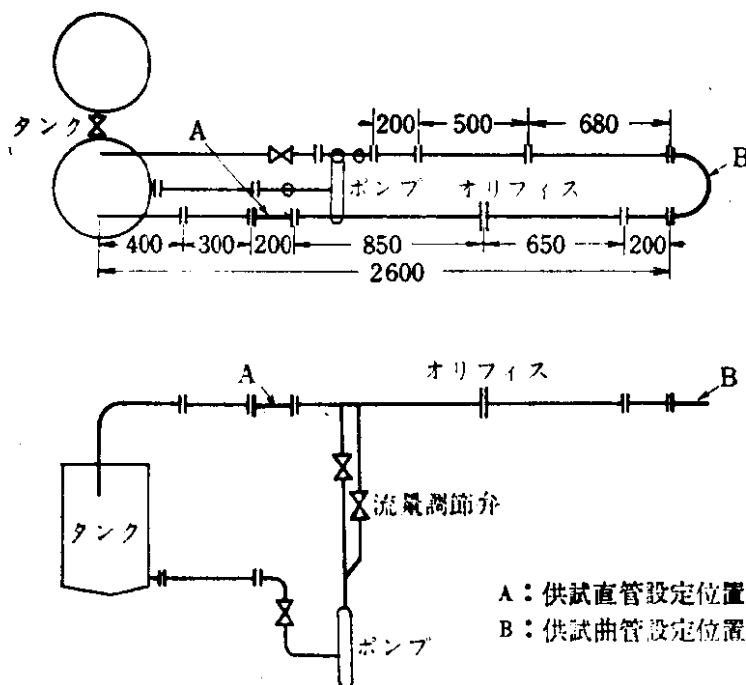


図 3 直, 曲管腐食試験装置

6 流動腐食速度の材料表面層性状依存性と経時変化

管を用いてそれぞれ長時間腐食試験を図3に示す装置により行なった。試験条件は回転棒の場合とほとんど同じであるが、液の酸性度は0.01Nのみとした。

直、曲管の腐食においても腐食時間が短く材料の表面状態がほとんど変化しないときは、腐食挙動をさきに述べた回転棒の場合と同様に物質移動論的に扱うことができる。表2に直管を用い各種の系について諸家の行なった研究結果と著者らの結果をあわせ示す。

表2 直管による研究

研 究 者	C	m	n	Re	備 考
内田・中山 ⁵⁾	—	0.79	—	930～7000	銅管, アンモニア性第2銅液
Lin, et al. ¹⁾	0.046	0.8	1/3	2160～29800	二重管, 拡散支配の電解酸化・還元反応
久保田・柏谷 ⁷⁾	0.018	0.83	0.3	2760～12700	軟鋼管, 希硫酸
末沢 ¹³⁾	$F(\delta)$	0.8	1/3	20000～60000	軟鋼管, 希塩酸

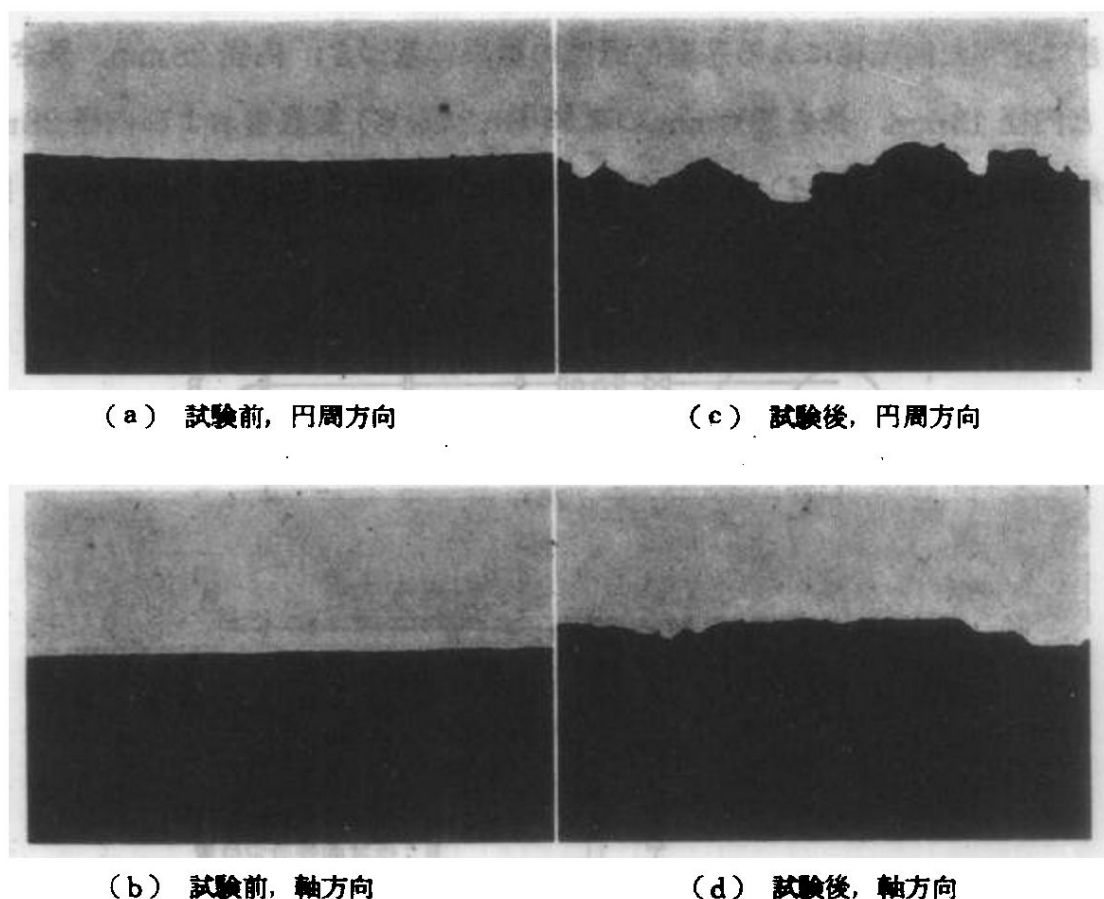


図4 供試管内面の荒れ(軟鋼製直管)