

第 2 卷

第 1-6 号

化 学 工 学 论 文 集

1976

化学工学論文集

KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU

VOL. 2, NO. 1, JANUARY, 1976

報文

パラキシレンの酢酸コバルト触媒による液相空気酸化 反応速度の解析	小林 治・市川弥太郎	1
不活性溶媒に懸濁した酸化コバルトによる一酸化炭素 化反応	井土 忠厚・進藤 昭次 手島 英夫	6
液回分式 Mobile Beds のガスホールドアップ	鬼頭 正和・沢田 正志 島田 光治・高田 誠	12
液回分式 Mobile Beds Contactor の気液接触面積	佐賀井 武・杉山 幸男 鬼頭 正和・島田 光治 飯島 良・佐賀井 武 杉山 幸男	16
Mobile Bed の最小流動化速度	鬼頭 正和・香山 有樹 佐賀井 武・杉山 幸男	21
空気輸送される粒体の分岐管による流量分配	前田 昌信・猪飼 茂	25
堆積粉塵の電氣的払い落とし実験	牧野 和孝・井伊谷鋼 柴本 正美	31
エアロゾル粒子濃度測定用光散乱フォトメータの応答 特性実験	金川 昭・高橋 武士	38
液系噴流槽内における固体粒子よりの物質移動	西川 正史・乾 恵太 米沢 吉・飯永田進治	42
プラズマ伝熱におけるジュール熱の影響	太宮 衛・神沢 淳	47
気液並流充填層における有効熱伝導度	橋本 健治・室山 勝彦 藤吉 建二・飯永田進治	53
高粘稠・熱敏感性材料の真空膨化乾燥	河村 祐治・品川 秀夫 木山 洋実	60
平行平板内乱流熱伝達の解析	柳原 樹男・遠藤 一夫	65
自由型および8段型 Fluid bed 内の気泡・濃度厚相 間の総括物質移動容量係数	諸岡 成治・西中 誠幸 加藤 康夫	71
液中で正弦振動する球によって生ずる吐出流の速度	遠藤 一夫・平野 晴望	77
マランゴニー効果に基づく界面攪乱に関する考察	中池 康夫・只木 積力	81
KMnO ₄ ・NaOH 混合水溶液による希薄 NO の吸収 機構	寺本 正明・池田 正人 寺西 博	86
混合電解質溶液における塩酸の活量係数の相関	照屋 輝一・盛 隆志 中森 一誠	91

寄書

8段型 Fluid bed 内の気泡ホールドアップ分布	西中 誠幸・諸岡 成治 加藤 康夫	96
2点測定法による δ 応答 ——充填層における気液下向並流の液混合——	松浦 明德・明畠 高司 白井 隆	98
被熱物の物性値に着目したトンネル窯の設計計算法	高津 学	101
逐次並発反応に及ぼす細孔内拡散の影響について	近藤 和生・中塩 文行	104
熱拡散塔の分離効率に及ぼす塔長効果	国眼 孝雄・平原 昇 清水 賢	106

SEEN

KKRBAW 2 (1) 1-108 (1976)

社団法人 化学工学協会

THE SOCIETY OF CHEMICAL ENGINEERS, JAPAN

化学工学論文集

KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU

VOL. 2, NO. 2, MARCH, 1976

報文

気系流動層の圧力変動について.....	加藤 隆・森 滋勝	109
流動層内で自然発生するガスの脈動に関する理論研究.....	加藤 隆・森 滋勝	115
固液系流動層の濃厚相からの粒子の飛び出し機構.....	油谷 暢悦・乙竹 直	121
回転円錐板上の液膜の特性.....	山田 幾穂・平岡 節郎	
	大塚 正憲・吉実 英男	
	三輪 一成・村松 一郎	
	守谷 健	127
気・液・液系気泡塔における平均液滴径.....	幡手 泰雄・森 章二	
	大隈 茂・加藤 康夫	133
単一円孔より形成される気泡容積 ——一定ガス流量の場合——.....	高橋 照男・宮原 敏郎	138
Spherical-cap 型気泡周囲の速度分布.....	矢部 勇・国井 大蔵	144
単粒子破碎に及ぼすふんい気中の水分の影響.....	八嶋 三郎・斎藤 文良	
	三国 哲郎	150
水平軸攪拌気液接触装置の接触界面積に及ぼす幾何学 的条件の影響.....	玉木 康夫・原田 英二	
	伊藤 四郎	154
角型攪拌槽の動力特性.....	佐藤 一省・井上 一郎	160
空気衝突噴流による液面の挙動.....	伊藤 龍象・平田 雄志	
	柴田 敏夫・秋友 直文	165
ブンゼン火炎の吹き消え限界.....	酒井 清孝	171
コークによる劣化触媒の流動層による再生反応.....	世古 洋康・東稔 節治	
	大竹 伝雄・柴田 敏夫	176
アルゴンプラズマの熱平衡物性値の推算.....	本多 卓也・神沢 淳	182
空気-水酸化ナトリウム水溶液間の二酸化炭素の総括 分配平衡.....	江口 弥・足立 基斉	
	塚田 隆治	188
一般化状態方程式による2成分系混合物の臨界軌跡の 相関.....	杉江日出登・小野 和良	
	山田 幾穂	193
乱流促進体による伝熱係数の増進に関する実験的研究.....	宮下 尚・室川 清至	
	菅田 益司	200
流動層内に固定した物体表面からの伝熱.....	安富 俊雄・飯田貞治	205
寄書		
垂直上向き混相流における気液スラグの速度.....	飯田 嘉宏・厚浦 裕	212
層流自然対流による単一固体球からの物質移動.....	森 茂・谷本 明	
	山下 正人・青木 実	
	安田 和彦	214

SEEN

(RBAW 2 (2)109-216(1976))

社団法人 化学工学協会

THE SOCIETY OF CHEMICAL ENGINEERS, JAPAN

化学工学論文集

KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU

VOL. 2, NO. 3, MAY, 1976

報文

鉛直気液混相流における気液流量測定	安田 守宏・安川 三郎	217
粘弾性流体中を落下する球の抗力係数	山中 彰宏・幸 豊喜	
	三石 信雄	222
狭いすきま流路の気液2相流	飯田 嘉宏・高橋 健一	228
気-液並流充填層における軸方向の液混合	室山 勝彦・橋本 健治	
	豊島 元敏・飯永田進治	235
単純剪断場における液滴の変形および分裂	伊藤 龍象・平田 雄志	
	石原 一彦・重信多三夫	
	三上 公一・秋山 武康	243
大気泡上昇域のガスホールドアップ	山下 福志・井上 博愛	250
回転円板抽出塔の分散相ホールドアップについて	村上 昭彦・御園生昭雄	
	井上 憲二	256
隔膜型液体膜におけるヨウ素の透過		
一ヨウ素のPDS中の拡散係数	渡辺 尚彦・宮内 照勝	262
活性炭充填層による n -C ₄ H ₁₀ の吸着分離	稲積 彦二・鈴木 孝典	
	加藤 憲一	266
泡沫分離法におけるイオンの吸着特性	加藤 敬一・中森 誠	272
移動層用としてのロール・フィーダの研究	前田 勇・田中 五夫	277
移動層用の整流装置の研究	前田 勇	282
テーブルフィーダーによる微量定量供給	増田 弘昭・倉橋 泰	
	広田 満昭・井伊谷綱一	286
接線燃焼における Thermal NO _x 生成と水噴射による抑 止効果	城塚 正・酒井 清孝	
	田中 明・小沢 宏	291
内部照射型光化学反応器の光強度について	横田 俊幸・岩野 俊彦	
	只木 積力	298
プレート型光化学反応器特性に及ぼす内部フィルター の影響	菅原 拓男・大森 浩太	
	大橋 弘保	304
有限要素法による耐火断熱材の過渡熱応力解析	藤津 正則・磯野 福士	
	架谷 昌信・杉山 幸男	310
高電圧印加による液体の表面張力低下	佐藤 正之・佐賀井 武	317
衝突噴流による冷却に対する周囲流体の影響	片岡 邦夫・高見 徹	
	河地 良彦	319
回転円板抽出塔の混合特性	村上 昭彦・御園生昭雄	321

寄書

高電圧印加による液体の表面張力低下	佐藤 正之・佐賀井 武	317
衝突噴流による冷却に対する周囲流体の影響	片岡 邦夫・高見 徹	
	河地 良彦	319
回転円板抽出塔の混合特性	村上 昭彦・御園生昭雄	321

SEEN

KKRBW 2 (3) 217-324 (1976)

社団法人 化学工学協会

THE SOCIETY OF CHEMICAL ENGINEERS, JAPAN

33157

化学工学論文集

KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU

VOL. 2, NO. 4, JULY, 1976

報文

光吸収性粒子に対する光散乱エアロゾル測定.....	金川 昭	325
Owl型フォトメータによるサブミクロン粒子群の粒径測定.....	金川 昭・高橋 武士	331
エアロゾルの非等速吸引誤差.....	吉田 英人・大杉 健 増田 弘昭・湯 晋一 井伊谷鋼一	336
バグ・フィルターの逆流コラプス式と機械振動式との払い落とし性能の比較検討	井伊谷鋼一・牧野 和孝 森 康雄・奥谷 純一 川辺 寛	341
環状セクタ内の粘性流動.....	新居田 亨・吉田 哲夫 西井 啓	347
充填流動層におけるガス分散板の圧損失と粒子の流動化.....	加藤 邦夫・大沢 幸雄 平石 幸夫・船津 順一 伊藤宇太郎	355
表面張力支配域での水面上の油膜の拡がり.....	海野 肇・井上 一郎	360
レーザ・ドップラー法による流速の測定 ——測定装置の試作および2~3の測定例——.....	佐藤 行成・山本 一夫 水科 篤郎	366
2次元乱流一様剪断流場におけるReynolds 応力.....	峯元 雅樹・定方 正毅 国井 大蔵	373
最大感度法による1出力プロセスシステムの最適設計法.....	高松武一郎・橋本 伊織 西谷 紘一	380
不等沈下したオイル・タンクの有限要素法による構造解析.....	仲井 久雄・庄司 博志 山田 嘉昭	387
臨海工業地帯におけるSO _x 濃度の予知.....	赤木 靖春・岸本 民也 高橋 照男	394
磁歪振動法キャビテーション・エロージョン試験 ——金属材料の損傷機構——.....	松村 昌信	399
磁歪振動法キャビテーション・エロージョン試験 ——損傷機構に及ぼす試験条件の影響——.....	松村 昌信・津田 健	405
排水の固定床吸着処理における破過曲線の計算.....	中井 敏博・辰巳 憲司 佐藤 芳夫・浦野 紘平 湯本 弘道	410
回分培養系における酵母代謝機能.....	遠藤 勲・井上 一郎	416
低レイノルズ数域における充填層の熱応答.....	若尾 法昭・谷生 重晴 塩沢 文朗	422
寄書		
多段翼攪拌槽における翼間間隔が攪拌所用動力に与える影響.....	西川 正史・芦分九明一 橋本 憲明・飯永田進治	426
拡散方程式の差分形に関する一考察.....	高橋 信次・千田 信 只木 植力	428
2本の電気探針による観測に基づく平均気泡径の決定.....	上山 惟一・宮内 照勝	430

KKRBAW 2(4)325-431(1976)

社団法人 化学工学協会

THE SOCIETY OF CHEMICAL ENGINEERS, JAPAN

81.1023

149

2-1-6

化学工学論文集

KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU

VOL. 2, NO. 5, SEPTEMBER, 1976

報文

水 界面を通しての反応抽出 ——界面攪乱の抽出速度への影響——	村上 昭彦・高橋 恒雄 荒井 博・吉沢 正一 井手 光治・馬田 次郎 川畑 茂徳・篠原 久	433 439	
限外透過によるカラメルからのイミダゾール化合物の 除去	岸原 士郎・藤井 聡 河本 正彦	445	
溝付管の凝縮伝熱係数について ——Gregorig モデルに基づく考察——	山本 博司・石鉢 豊明 高津 学	450 456	
無限平板急冷時の熱衝撃 加熱または冷却時における無限平板および無限中空円 筒内の最大熱応力	高津 学	461	
アルゴンガス中に噴出させたアルゴンプラズマジェッ トのかすれ	本多 卓也・神沢 淳	466	
回転円板による液の微粒化 ——ヒモからの滴生成——	北村 吉朗・岩本 勉 高橋 照男 鬼頭 正和・門馬 正 香山 有樹・佐賀井 武 杉山 幸男	471 476	
Mobile Bed の圧力損失と層膨張	高橋 照男・宮原 敏郎 伊沢 英孝	480	
静止液体中を上昇する単一気泡の抵抗係数と同伴液量 について	船津 和守・尾方 洋介 林田 晴雄・篠原 久	485	
3次元流動複屈折法による高分子溶液体の物質関数の 測定	船津 和守・西 正博 篠原 久 船津 和守・西 正博 篠原 久	490 495	
流動複屈折法による高分子溶液体のバラス効果部の応 力分布の測定	遠藤 勲・熊谷 井上	495	
連続培養における酵母菌の代謝機能と操作条件の関係	横型連続式媒体流動層の装置特性 ——中間規模の製鉄用成型コークス焼成炉による実 験結果——	平間 利昌・弓山 翠 武田 詔平・西野 浩 出口 明・藤岡 丈夫 山口 弘・吉田 雄次 竹田 邦彦・服部 博嗣 増田 弘昭・小松 孝寛 井伊谷 鋼一	501 507 512
多室バグ・フィルターの圧損パラメータ測定法 ——機械振動式および逆流コラプス式——	井伊谷 鋼一・牧野 和孝 上島 国男・林 茂宏 森 康雄	517	
一般化状態方程式による Joule-Thomson 係数、等温 Throttling 係数、および定圧比熱の推算	杉江 日出澄・小野 和良 森川 生一・山田 幾穂	522	
寄書 粒体の柱状輸送における伝熱 ——壁境膜伝熱係数および有効熱伝導度について——	青木 隆一・綱川 浩 西沢 哲雄	527	
いくつかの1次元反応器モデル間の混合特性の対応 ——2次反応系——	西脇 昭雄・加藤 康夫	530	
2成分系回気固系流動層からの飛び出し粒子の分離 特性	油谷 暢悦・角井 康雄 清水 賢	532	
定圧ケーキ透過におけるケーキ内の液圧分布の一計算 法	上田 光三郎・吉岡 直哉	535	
メチルエチルケトン-水-硫酸ナトリウム、メチルエ チルケトン-水-炭酸ナトリウム系の液液平衡	若林 茂樹・山田 幾穂 平岡 節郎	537	

KKRBAW 2(5)433-540(1976)

社団法人 化学工学協会

THE SOCIETY OF CHEMICAL ENGINEERS, JAPAN

化学工学論文集

KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU

VOL. 2, NO. 6, NOVEMBER, 1976

報文

泡沫分離法における界面活性剤の吸着に及ぼす共存塩の効果	加藤 敬一・中森 一誠	541
逆浸透法によるクラフトパルプ廃水の処理	中根 亮・原谷 賢治 松田 正治・吉留 浩	547
自蒸計によるカリミョウバン単結晶の成長速度および溶解度の測定	広田 昇治・福井 啓介 中島 正基	552
水溶液からの1次核発生の解析——静止硝酸カリウム水溶液	久保田徳昭・河上 忠男	556
2次核発生速度を考慮した分級層型品析装置の設計法	豊倉 賢・久後夏之助 山添 勝巳・青山 吉雄	561
Ostwald ripplingを伴うCaCO ₃ 核の発生機構	中井 資・山本 基功 三宅 寿夫	566
アルコール発酵の速度モデル	向高 祐邦・小林 次郎	572
スラッキング流動層の流動特性	中村 正秋・洪 公弘 日沖 卓彦	577
気泡層内の光強度分布——異相系光化学反応装置解析への接近	明島 高司・伊藤 健二 猪川 修郎	583
リップルトレイの流動特性	高橋 照男・赤本 靖春 岸本 民也	589
混相流動の一般的基本式としてのNavier-Stokes式の時間平均	上山 雅一・宮内 照勝	595
円管に設けた単一円孔より形成される気泡容積	高橋 照男・宮原 敏郎 高本 逸郎	602
過酸化水素の水-有機溶媒系での分配平衡	中村 英嗣・幡本 敏広 中森 誠	606
真空下の円管内凝縮における軸方向圧力分布	松田 晃・宗像 健	609
水平粒子層の乾燥特性の解析	関 信弘・福田尚 郎 田中 誠	615

寄稿

横形充填流動層分級装置について	加藤 邦夫・関口 恒一 上本 稔	621
速度論に基づく衝撃粉砕機の相似則	田中 達夫	623
熱・物質の同時移動を伴う系での固体橋の形成	上藤 倫昭・倉前 正志 田中 達夫	625
糸状菌懸濁液の平均循環時間の測定	向高 祐邦・片岡 広 高橋 稔二	628
反応時の固体の熱伝導度に及ぼす反応熱の影響	松田 仁樹・架谷 昌信 杉山 幸男	630
氷円柱の融解——垂直円管内強制対流における形状変化	野沢 勝広	632
液体表面上で等速度運動をする有限平板に働くずり応力	海野 肇・井上 一郎	635
NaClO ₂ ・NaOH混合水溶液によるNOの吸収速度	寺本 正明・池田 正人 寺西 博	637

SEEN

KKRBAW2(6)541-640(1976)

社団法人 化学工学協会

THE SOCIETY OF CHEMICAL ENGINEERS, JAPAN

CONTENTS

KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU

Vol. 2, No. 1, January, 1976

Kinetics of Liquid-Phase Oxidation of <i>p</i> -Xylene Catalyzed by Cobalt Acetate.....	Osamu Kobayashi and Yataro Ichikawa	1
Oxidation of Carbon Monoxide with Cobalt Oxide Catalyst Suspended in an Inert Liquid.....	Tadaatsu Ido, Shouji Shindo and Hideo Teshima	6
Gas Holdup in Mobile Beds under Liquid Stagnant Flow.....	Masao Kito, Masashi Sawada, Mitsuharu Shimada, Makoto Takata, Takeshi Sakai and Sachio Sugiyama	12
Effective Interfacial Areas in Mobile Bed Contactors under Liquid Stagnant Flow.....	Masao Kito, Mitsuharu Shimada, Ryo Iijima, Takeshi Sakai, Makoto Takata and Sachio Sugiyama	16
Minimum Fluidization Velocity in a Mobile Bed.....	Masao Kito, Yuji Kayama, Takeshi Sakai and Sachio Sugiyama	21
Distributions of Solid Particles Transported by Air in Branched Lines.....	Masanobu Maeda and Shigeru Ikai	25
Experiments on Electrical Dislodging of Dust Layer.....	Kazutaka Makino, Koichi Iinoya, Masami Shibamoto, Shigeki Toyama and Fumikazu Ikazaki	31
Experiments on Response Characteristics of the Light-Scattering Aerosol Photometer for Measurement of Particle Concentration.....	Akira Kanagawa and Takeshi Takahashi	38
Mass Transfer from Solid Particles in Spouted Vessel.....	Masabumi Nishikawa, Keita Inui, Yoshikazu Yonezawa and the late Shinji Nagata	42
Effects of Joule Heating on Plasma Heat Transfer.....	Mamoru Omiya and Atsushi Kanzawa	47
Radial Effective Thermal Conductivity in Gas-Liquid Cocurrent Flow through Packed Beds.....	Kenji Hashimoto, Katsuhiko Muroyama, Kenji Fujiyoshi and the late Shinji Nagata	53
Vacuum Puff Drying of a Highly Viscous and Heat-Sensitive Material.....	Yuji Kawamura, Hideo Shinagawa and Hiromi Kiyama	60
Analysis of Heat Transfer in the Entrance Region with Fully Developed Turbulent Flow between Parallel Plates.....	Mikio Sakakibara and Kazuo Endoh	65
Overall Capacity Coefficient of Mass Transfer between Bubble Phase and Emulsion Phase in Free and Eight-Step Fluid Beds.....	Shigeharu Morooka, Masayuki Nishinaka and Yasuo Kato	71
Velocity of the Jet-like Flow Induced by a Sinusoidally Vibrating Sphere in Liquid.....	Kazuo Endoh and Harumochi Hirano	77
A Consideration of Interfacial Turbulence Generated by Marangoni Effect.....	Yasuo Nakaike, Shinji Takahashi and Teiriki Tadaki	81
Absorption of Dilute NO into Mixed Aqueous Solutions of KMnO ₄ and NaOH.....	Masaaki Teramoto, Masato Ikeda and Hiroshi Teranishi	86
A Correlation of Activity Coefficients of Hydrochloric Acid in Multi- component Electrolyte Solutions.....	Kiichi Teruya, Takashi Mori and Issei Nakamori	91
〈Short Communications〉		
Holdup Distribution of Bubbles in Eight-Step-Fluid Beds.....	Masayuki Nishinaka, Shigeharu Morooka and Yasuo Kato	96
Delta-Response by Two-Point Measurement Method—Axial mixing of liquid in gas-liquid cocurrent downflow through packed beds——	Akinori Matsuura, Takashi Akehata and Takashi Shirai	98
Calculus of Tunnel Kiln Design Taking Account of Physical Properties of Material to be Heated.....	Manabu Takatsu	101
Pore Diffusion Effects on Complex Reactions.....	Kazuo Kondo and Fumiyuki Nakashio	104
The Effect of Column Length on Separation Efficiency in Thermal Diffusion Column.....	Takao Kokugan, Noboru Hirahara and Masaru Shimizu	106

CONTENTS

KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU

Vol. 2, No. 2, March, 1976

Pressure Fluctuation in Gaseous Fluidized Beds.....	Takashi Kato, Shigekatsu Mori and Iwao Muchi	109
Theoretical Analysis of Spontaneous Oscillations of Gas in Fluidized Beds.....	Takashi Kato and Iwao Muchi	115
Mechanism of Solids Entrainment from the Dense Phase in Liquid-Solid Fluidized Beds.....	Nobuetsu Yutani and Naoshi Ototake	121
Characteristics of Liquid Film on a Rotating Conical Surface.....	Ikuho Yamada, Setsuro Hiraoka, Masanori Inutsuka, Hideo Yoshizane, Kazunari Miwa, Shoichiro Muraki and Ken Moriya	127
Drop Size in Gas-Liquid-Liquid System Bubble Columns.....	Yasuo Hatate, Shoji Mori, Shigeru Okuma and Yasuo Kato	133
Bubble Volume Formed at Submerged Nozzles —Constant gas flow condition—.....	Teruo Takahashi and Toshiro Miyahara	138
Velocity Distribution Around a Spherical-Cap Gas Bubble.....	Isamu Yabe and Daizo Kunii	144
Effect of Environmental Water on Single Particle Crushing.....	Saburō Yashima, Fumio Saitō and Tetsurō Mikuni	150
Effects of Some Geometric Parameters on the Interfacial Area of Horizontal Shaft Agitating Gas-Liquid Contactor.....	Yasuo Tamaki, Eiji Harada and Shiro Ito	154
Power Consumption of Impeller in Rectangular Vessel.....	Kazumi Sato and Ichiro Inoue	160
Behavior of Liquid Surface Impinged by Air Jets.....	Ryuzo Ito, Yushi Hirata, Toshio Shibata and Naofumi Akitomo	165
Blow-Off Limit of Bunsen Flame.....	Kiyotaka Sakai	171
Regeneration of Coked Spent Catalyst in Fluidized Bed.....	Hiroyasu Seko, Setsuji Tone, Tsutao Otake and Toshio Shibata	176
Estimations of Thermal Equilibrium Properties of Argon Plasmas.....	Takuya Honda and Atsushi Kanzawa	182
Overall Partition Equilibrium of Carbon Dioxide between Air and Aqueous Sodium Hydroxide Solutions.....	Wataru Eguchi, Motonari Adachi and Ryuji Tsukada	188
Calculation of Critical Locus Curves of Binary Mixtures by Means of a Generalized Equation of State.....	Hideto Sugie, Kazuyoshi Ono and Ikuho Yamada	193
Experimental Study of the Improvement of Heat Transfer Coefficient Using Turbulence Promoters.....	Hisashi Miyashita, Kiyoshi Murokawa and Masuji Sugata	200
Heat Transfer from the Surface of a Body Fixed in a Fluidized Bed.....	Toshio Yasutomi and the late Teiji Yokota	205
〈Short Communications〉		
Velocity of Gas and Liquid Slug in Vertical Upward Two-Phase Flow.....	Yoshihiro Iida and Hiroshi Atsaura	212
Mass Transfer by Laminar Free Convection from a Solid Sphere.....	Shigeru Mori, Akira Tanimoto, Masato Yamashita, Minoru Aoki and Kazuhiko Yasuda	214

CONTENTS

KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU

Vol. 2, No. 3, May, 1976

Measurement of Gas-Liquid Flow in Vertical Two-Phase Flow.....	Morihiro Yasuda and Saburo Yasukawa	217
Drag Coefficient of a Moving Sphere in Viscoelastic Fluids.....	Akihiro Yamanaka, Toyoki Yuki and Nobuo Mitsuishi	222
Gas-Liquid Two-Phase Flow through Channels with Narrow Spaces.....	Yoshihiro Iida and Kenichi Takahashi	228
Axial Liquid Dispersion in Gas-Liquid Co-current Flow through Packed Beds.....	Katsuhiko Muroyama, Kenji Hashimoto, Motoyoshi Toshima and the late Shinji Nagata	235
Deformation and Breakup of Liquid Drop in Simple Shear Field.....	Ryuzo Ito, Yuushi Hirata, Kazuhiko Ishihara, Tamio Shigenobu, Koichi Mikami and Takeyasu Akiyama	243
Gas Holdup for Slug Flow Region.....	Fukuji Yamashita and Hakuai Inoue	250
Dispersed Phase Holdup in a Rotating Disc Extraction Column.....	Akihiko Murakami, Akio Misonou and Kenji Inoue	256
The Permeation of Iodine through a Diaphragm Type Liquid Membrane—The diffusion coefficient of iodine in poly (dimethylsiloxane).....	Hisahiko Watanabe and Terukatsu Miyauchi	262
Adsorption of <i>n</i> -Butane on Fixed Bed of Activated Carbon.....	Hikoji Inazumi, Takanori Suzuki and Kenichi Kato	266
Adsorptive Characteristics of Ion in Foam Separation Techniques.....	Keiichi Katô and Issei Nakamori	272
Study on the Roll Feeder for Moving Beds.....	Isamu Maeda and Ituo Tanaka	277
Study on the Rectifying Equipment for Moving Beds.....	Isamu Maeda	282
Micro-Feeding by Table Feeder.....	Hiroaki Masuda, Hiroshi Kurahashi, Mitsuaki Hirota and Koichi Inoya	286
Formation of Thermal NO_x in Tangential Combustion and NO_x -Reduction by Water Spray.....	Tadashi Shiotsuka, Kiyotaka Sakai, Akira Tanaka and Hiroshi Ozawa	291
Light Intensity in an Annular Photochemical Reactor.....	Toshiyuki Yokota, Toshihiko Iwano and Teiriki Tadaki	298
The Effect of Internal Light Filtering on the Performance of Plate-Type Photochemical Reactors.....	Takuo Sugawara, Kohta Omori and Hiroyasu Ohashi	304
Transient Thermal Stress Analysis in Insulating- Refractory Materials by the Finite Element Method.....	Masanori Fujitsu, Masanobu Hasatani, Sachio Sugiyama and Fukuji Isono	310
<Short Communications>		
Reduction of Liquid Surface Tension under Electrostatic Fields.....	Masayuki Sato and Takeshi Sakai	317
Influence of the Surrounding Fluid on an Impinging Jet Cooling.....	Kunio Kataoka, Tohru Tamaki and Yoshihiko Kawachi	319
Backmixing in Rotating Disc Extraction Column.....	Akihiko Murakami and Akio Misonou	321

CONTENTS

KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU

Vol. 2, No. 4, July, 1976

Light Scattering Aerosol Measurements for Absorbing Particles.....	Akira Kanagawa	325
Size Determination of Submicron Particles by Owl-Type Photometer.....	Akira Kanagawa and Takeshi Takahashi	331
Anisokinetic Sampling Errors for Aerosols.....	Hideto Yoshida, Takeshi Ohsugi, Hiroaki Masuda, Shinichi Yuu and Koichi Iinoya	336
Comparison of Dust Cleaning Performance of Collapse and Mechanical Shaking Types of Fabric Filter.....	Koichi Iinoya, Kazutaka Makino, Yasushige Mori, Jun-ichi Okutani and Hiroshi Kawabe	341
Viscous Flow in Annular Sectors.....	Tohru Niida, Tetsuo Yoshida and Kei Nishii	347
Pressure Drop of Perforated Plate Gas Distributor and Operating Condition to Get Good Fluidization for Packed Fluidized Bed.....	Kunio Kato, Yukio Osawa, Yukio Hiraishi, Junichi Funatsu and Utao Ito	355
Behavior of Oil Film on Water Surface in Surface Tension Controlled Time Period.....	Hajime Unno and Ichiro Inoue	360
Fluid Velocity Measurement by a Laser Doppler Technique —On a practical measurement instrument—.....	Yukinari Sato, Kazuo Yamamoto and Tokuro Mizushima	366
A Reynolds Stress in a Two-Dimensional Turbulent Homogeneous Shear Flow.....	Masaki Minemoto, Masayoshi Sadakata and Daizo kunii	373
Optimal Design of Single Output Process System by Max-Sensitive Method.....	Takeichiro Takamatsu, Iori Hashimoto and Hirokazu Nishitani	380
Finite Element Analysis of an Oil Storage Tank Unevenly Settled on Foundation.....	Hisao Nakai, Hiroshi Shoji and Yoshiaki Yamada	387
A Forecast of SO _x Concentration at Seaside Industrial Area.....	Yasuharu Akagi, Tamiya Kishimoto and Teruo Takahashi	394
Vibratory Cavitation Erosion Test —On the mechanism of cavitation damage to metals—.....	Masanobu Matsumura	399
Vibratory Cavitation Erosion Test —Effects of experimental conditions on the mechanism of cavitation damage—.....	Masanobu Matsumura and Ken Tsuda	405
Estimation of Breakthrough Curve for Adsorption Treatment of Waste Water with Fixed Bed.....	Toshihiro Nakai, Kenji Tatsumi, Yoshio Sato, Kohei Urano and Hiromichi Yumoto	410
Metabolic Activities of Yeast Cells in the Batch Culture.....	Isao Endo and Ichiro Inoue	416
Thermal Responses of Packed Beds at Low Reynolds Numbers.....	Noriaki Wakao, Shigeharu Tanisho and Bunro Shiozawa	422
<Short Communications>		
Effect of Impeller Clearance on Power Consumption by Multi-Stage Impellers.....	Masabumi Nishikawa, Kumezazu Ashiwake, Noriaki Hashimoto and the late Shinji Nagata	426
Some Considerations on Finite Difference Schemes of the Diffusion Equation.....	Shinji Takahashi, Tadashi Chida and Teiriki Tadaki	428
Determination of Mean Bubble Diameters Based on Observation by a Two-Point Electric Probe.....	Korekazu Ueyama and Terukatsu Miyauchi	430

CONTENTS

KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU

Vol. 2, No. 5, September, 1976

Extraction with Chemical Reaction through the Plane Liquid-Liquid Interface —Effect of interfacial turbulence on extraction rate—	Akihiko Murakami, Tsuneo Takahashi, Hiroshi Arai and Shoichi Yoshizawa	433
Gas Absorption into Liquid Jet Containing Small Solute Bubbles	Mitsuharu Ide, Jiro Mada, Shigenori Kawabata and Hisashi Shinohara	439
Removal of Imidazoles from Caramel Color by Ultrafiltration	Sirou Kishihara, Satoshi Fujii and Masahiko Kōmato	445
Calculation of Condensation Heat Transfer Coefficients of Fluted Tubes —Treatments based on the Gregorig model—	Hiroshi Yamamoto and Toyoaki Ishibashi	450
Thermal Shock in Sudden Cooling of an Infinite Plate	Manabu Takatsu	456
Maximum Thermal Stress in Infinite Plate or Infinite Hollow Cylinder Being Heated or Cooled	Manabu Takatsu	461
Decay of the Argon Plasma Ejected into Argon Gas	Takuya Honda and Atsushi Kanzawa	466
Atomization of Liquids by Rotating Disks —Drop Formation from Ligaments—	Yoshiro Kitamura, Tsutomu Iwamoto and Teruo Takahashi	471
Pressure Drop and Bed Expansion in a Mobile Bed	Masao Kito, Tadashi Monma, Yuji Kayama, Takeshi Sagai and Sachio Sugiyama	476
Drag Coefficient and Wake Volume of Single Bubbles Rising through Quiescent Liquids	Teruo Takahashi, Toshiro Miyahara and Hidetaka Izawa	480
Measurement of Material Functions of Polymer Melts by Three-Dimensional Flow Birefringence	Kazumori Funatsu, Yosuke Ogata, Haruo Hayashida and Hisashi Shinohara	485
Measurement of Stress Distribution in Barus Effect of Polymer Melts by Flow Birefringence	Kazumori Funatsu, Masahiro Nishi and Hisashi Shinohara	490
Metabolic Activities of Yeast Cells in Relation to the Operational Conditions of Continuous Culture	Isao Endoh, Akira Kumagaya and Ichiro Inoue	495
Characteristics of a Horizontal Continuous Type Fluidized Bed for Coking Briquets —Pilot plant test results—	Toshimasa Hirama, Midori Yumiyama, Shohei Takeda, Hiroshi Nishino, Akira Deguchi, Takeo Fujioka, Hiroshi Yamaguchi and Yuji Yoshida	501
Calculation of Gas Conversion for Top-Outlet Type and Side-Outlet Type Spouted Beds —First order solid-catalyzed reaction—	Kunihiko Takeda and Hirotugu Hattori	507
Electrification of Gas-Solids Suspensions in a Insulator-Coated Pipe	Hiroaki Masuda, Takahiro Komatsu and Koichi Iinoya	512
A Method for Measuring Pressure Drop Parameters of Multi-Compartment Bag Filter —Mechanical shaking and reverse air types—	Koichi Iinoya, Kazutaka Makino, Mao Hong Lin, and Yasushige Mori	517
Prediction of Joule-Thomson Coefficients, Isothermal Throttling Coefficients and Isobaric Heat Capacities by Means of a Generalized Equation of State	Hidezumi Sugie, Kazuyoshi Ono, Shoichi Morikawa and Ikuho Yamada	522
<Short Communications>		
Effect of Solids Mixing on Heat Transfer in High Density and Low Velocity Pneumatic Transportation of Granular Materials	Ryūichi Aoki, Hiroshi Tunakawa and Tetsuo Nishizawa	527
Correspondences of Mixing Characteristics among Several One-Dimensional Reactor Models —Second order reaction system—	Akio Nishiwaki and Yasuo Kato	530
Characteristics of Separation of Entrainment-Particles from Gas-Solid Batch-Fluidized Beds in Binary Systems	Nobuetsu Yutani, Yasuo Tsunoi and Masaru Shimizu	532
Method of Calculation Liquid Pressure Distributions in Cakes at Constant Pressure Cake Filtration	Kozaburo Ueda and Naoya Yoshioka	535
Liquid-Liquid Equilibria of the Systems Methyl ethyl Ketone-Water-Sodium Sulfate and Methyl ethyl Ketone-Water-Sodium Carbonate	Shigeki Wakabayashi, Ikuho Yamada and Setsuro Hiraoka	537

CONTENTS

KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU

Vol. 2, No. 6, October, 1976

The Effect of Coexisting Salts on the Adsorption of Surfactant in Foam Separation.....	Keiichi Kato and Issei Nakamori	541
Treatment of Kraft Pulping Waste Waters by Reverse Osmosis.....	Takashi Nakane, Kenji Haraya, Masaji Matsuda and Hiroshi Yoshitome	547
On the Growth Rate and the Solubility of K-alum by Interferometric Measurement.....	Syouji Hirota, Keisuke Fukui and Masamoto Nakajima	552
Analysis of Primary Nucleation from Aqueous Solutions —Quiet solutions of potassium nitrate—	Noriaki Kubota and Tadao Kawakami	556
Design Method of Classifying Crystallizers based on Secondary Nucleation Rate.....	Ken Toyokura, Natsunosuke Yago, Katsumi Yamazoe and Yoshio Aoyama	561
Nucleation Mechanism of CaCO ₃ Accompanying with Ostwald Ripening.....	Tasuku Nakai, Yasunori Yamamoto and Kazuo Miyake	566
A Kinetic Model in Alcohol Fermentation.....	Sukekuni Mukataka and Jiroh Kobayashi	572
Fluid Characteristics of Slugging Fluidized Bed.....	Masaaki Nakamura, Gong Hong Hong and Katsuhiko Hioki	577
Light Intensity Profiles in Bubble-Dispersed Systems —An approach to the analysis of heterogeneous photoreactors—	Takashi Akehata, Kenji Ito and Atsuo Inokawa	583
Hydraulic Performances of Ripple Trays.....	Teruo Takahashi, Yasuharu Akagi and Tamiya Kishimoto	589
Time-Averaged Navier-Stokes Equations as Basic Equations for the Flow of the Mixed Phase.....	Korekazu Ueyama and Terukatsu Miyauchi	595
Bubble Volume Formed at Submerged Orifices Drilled in Pipe.....	Teruo Takahashi, Toshiro Miyahara and Itsuro Komoto	602
Distribution Equilibria of Hydrogen Peroxide between Water and Organic Solvent	Hidetsugu Nakamura, Toshihiro Hatamoto and Issei Nakamori	606
Axial Pressure Profiles in In-Tube Condenser Operating at Low Pressure.....	Akira Matsuda and Tsuyoshi Munakata	609
Analysis of Drying Characteristic for a Horizontal Wetted Porous Layer	Nobuhiro Seki, Shoichiro Fukusako and Makoto Tanaka	615
<Short Communications>		
The Classification of Particles by a Horizontal Packed Fluidized Particle Classifier.....	Kunio Kato, Wataru Sekiguchi and Minoru Uemoto	621
Similarity Law of Hammer Mills Based on the Grinding Kinetics	Tatsuo Tanaka	623
Bridge Formation between Solid Particles under Condition of Heat and Mass Transfer.....	Noriaki Kudoh, Masashi Kuramae and Tatsuo Tanaka	625
Measurement of Mean Circulation Time of a Mycelial Suspension in a Stirred Tank.....	Sukekuni Mukataka, Hiroshi Kataoka and Joji Takahashi	628
Effects of Heats of Reaction on Thermal Conductivities of Solids under Reaction.....	Hitoki Matsuda, Masanobu Hasatani and Sachio Sugiyama	630
Fusion of Cylindrical Ice —Form variation of ice in vertical tube where forced convection prevails—	Katsuhiro Nozawa	632
Shear Stress Acting on a Finite Plate Floating on a Liquid Surface and Moving at Constant Velocity.....	Hajime Unno and Ichiro Inoue	635
Absorption Rates of NO in Mixed Aqueous Solutions of NaClO ₂ and NaOH.....	Masaaki Teramoto, Masato Ikeda and Hiroshi Teranishi	637

パラキシレンの酢酸コバルト触媒による液相空気酸化反応速度の解析

小林 治・市川 弥太郎

帝人(株)

結 言

パラキシレンを液相で分子状酸素により酸化してテレフタル酸を合成する方法としては種々の方法¹⁾が知られており、それらの動力学的検討もなされている。太田²⁾らは酢酸を溶媒として重金属と臭化物を触媒ならびに助触媒とする方法に関して、矢野³⁾は酢酸溶媒中酸化助剤としてアセトアルデヒドを使用し、重金属を触媒とする方法に関して、また山下⁴⁾、神谷⁵⁾はメチルエチルケトンに酸化助剤とする方法に関して動力学的検討を行っている。

著者らは前報⁶⁾において *p*-キシレンを酢酸溶媒中、比較的大量の酢酸コバルトを触媒として分子状酸素酸化しテレフタル酸を合成する反応について検討し、反応が *p*-キシレン (PX)→*p*-トルアルデヒド (PTAL)→*p*-トルイル酸 (PTA)→テレフタル酸 (TA) と進む連鎖反応であり、連鎖開始は PX のヒドロペーオキシサイドの 2 価コバルトによる分解、連鎖進行は 3 価コバルトによる被酸化物の酸化とラジカルまたはヒドロペーオキシサイドの 2 価コバルトによる還元であることを明らかにした。そこで本報では反応温度を変化させて反応を行い、各素反応の速度定数ならびに活性化エネルギーを求めることにより、前報で明らかとなった反応機構の妥当性についてさらに検討を加えた。

一般に多くの連鎖反応ではラジカル濃度の時間的变化を無視する、いわゆる擬定常状態法⁷⁾が成立するが、本反応の場合ラジカル濃度について非定常の解析を試みた。

1. 実験装置および実験方法

前報⁶⁾と同一装置によって行った。すなわち反応器は 500 cc の攪拌機付きオートクレーブに空気吹込管、排ガス冷却管を取り付けたもので原料混合物を仕込み、空気を連続的に導入しつつ、ガスを排出させ反応を行った。

試薬はいずれも前報⁶⁾と同一ものを使用した。*p*-キシレンは市販の試薬を濃硫酸で洗滌、水酸化ナトリウムで中和後水洗し、無水芒硝で脱水後精留した (b.p. 130°C, 水 0.01 wt% 以下)。酢酸は市販品を精留した (b.p. 118~118.5°C, 水 0.2~0.4 wt%)。酢酸コバルト 4 水塩

(Co(OAc)₂·4H₂O) には市販試薬特級を使用した。空気は市販乾燥高純度空気を使用した。

分析方法は、*p*-キシレン、*p*-トルアルデヒド 充填剤として high vacuum silicone grease を用い、ガスクロマトグラフにより定量した。*p*-トルイル酸 エタノールでエステル化したのち充填剤として Neopentyl glycol succinate を用いガスクロマトグラフにより定量した。4-カルボキシベンズアルデヒド ポーラログラフ法により定量した。水 カールフィッシャー試薬で滴定した。3 価コバルトイオン 過剰量の Fe²⁺ で還元、残った Fe²⁺ を過マンガン酸カリウムで電位差滴定した。テレフタル酸 バリウム塩として重量法によった。

2. 実験結果

前報⁶⁾において 120°C の場合、オートクレーブの回転数を 1,000 rpm としたとき酸素の拡散速度の影響はまったくなくなり、この範囲では化学反応律速となった。本報においては 110°C と 130°C で反応を行ったが同様に回転数 1,000 rpm で化学反応支配となった。各成分濃度の経時変化を Table 1 に、また 130°C のデータを Fig. 1 に示す。

3. 結果の解析

3.1 解析方法

前報⁶⁾では Fig. 1 のような反応物および生成物の時間的濃度変化を最もよく説明する速度式および速度定数を

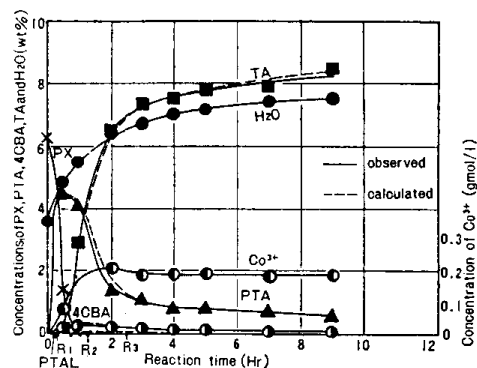


Fig. 1 Comparison of calculated results (dotted lines) with observed ones. (Model II) Temperature 130°C, PX 10.0 g, Co(OAc)₂·4H₂O 20.0 g, AcOH 130.0 g, Air 200ml/min

Table 1 Experimental Results

Run No.	Temp. [°C]	Reaction time [hr]	Co ³⁺ [mol/l]	H ₂ O [wt%]	Concentrations PX [wt%]		PTA [wt%]	4CBA [wt%]	TA [wt%]
1	110	1	0.025	3.98	5.55	0	0	0	0
2	110	2	0.131	5.21	2.37	3.72	0.0744	0.987	
3	110	3	0.282	5.55	0.006	2.10	0.341	5.25	
4	110	4	0.259	5.36	0	1.34	0.326	5.47	
5	110	5	0.285	5.97	0.006	1.07	0.274	6.91	
6	110	7	0.277	6.16	0.005	0.570	0.209	7.54	
7	110	10	0.274	6.56	0	0.463	0.153	7.98	
8	110	12	0.263	6.60	0	0.424	0.139	8.23	
9	120	0.5	0.049	3.26	5.35	0	0	0	
10	120	1	0.085	4.91	1.68	3.87	0.137	1.28	
11	120	2	0.221	5.76	0.0757	2.85	0.196	4.07	
12	120	3	0.240	6.29	0.0313	0.95	0.168	6.30	
13	120	4	0.238	6.50	0	0.680	0.159	7.39	
14	120	5	0.234	6.75	0	0.482	0.124	7.69	
15	120	6	0.205	6.80	0	0.530	0.114	7.40	
16	120	7	0.228	6.95	0	0.353	0.124	8.16	
17	120	8.5	0.203	7.25	0	0.321	0.125	8.41	
18	120	12	—	7.28	0	0.241	0.119	8.82	
19	130	0.5	0.078	4.85	1.336	4.48	0.243	0.242	
20	130	0.917	0.181	5.48	0.056	4.12	0.290	2.88	
21	130	2	0.212	6.44	0.026	1.39	0.246	6.51	
22	130	3	0.185	6.72	0.008	1.13	0.178	7.30	
23	130	4	0.194	7.01	0.026	0.807	0.161	7.54	
24	130	5	0.191	7.15	0.021	0.834	0.147	7.81	
25	130	7	0.184	7.41	0.017	0.680	0.111	7.93	
26	130	9	0.184	7.62	0	0.570	0.111	8.49	

求めるために、線型最適化¹⁾の手法を用いて濃度の変化率と相関関係のある素反応をまず拾い出し、得られる速度式において濃度の変化率の測定値と計算値の差が最も小さくなるように速度定数を求めた。たとえば *p*-キシレンの減少速度式は次式で与えられる²⁾。

$$-d(PX)/d\theta = k_{101}(PX)(Co^{3+}) + k_{201}(PX)(Co^{3+})(O_2) + SOR1'(PX) \quad (1)$$

ここで左辺の微分値は Fig. 1 のような濃度対時間曲線を図上微分して求め、同じ時間における (PX), (Co³⁺), (O₂) を求める。これらの組み合わせを別の θ においても求めて、回帰分析によって相関関係のある項のみ拾い出し、それらについて定数を求めた。ラジカルまたはハイドロパーオキサイド濃度が速度式の中に入ってくる場合は分析不可能なため、*n* 次の近似³⁾を施した。

この結果は本反応の支配的な素反応がどれであるかを知り、したがって反応機構を推定する上で役に立った。しかしながらこの方法で問題と考えられることは、

イ) 測定値の smoothed curve を図上微分する段階で誤差が入る。

ロ) ラジカルおよびハイドロパーオキサイド濃度に近似値を用いているため、誤差のしわよせがこれらに集っている可能性がある。また反応器の設計などにさいして実用性に乏しい。

ハ) 速度式を各成分について独立に検討しているため、各成分間の連繫を欠く。すなわちある速度式の誤差を最小にする速度定数が他の速度式の誤差を必ずしも最

小としない。

そこで本報告ではラジカル濃度もハイドロパーオキサイド濃度も推定値を用いることなく、それらも連立微分方程式の中に組み込み、それを積分し得られた積分値と測定値の間の差をあらゆる測定値について合計し、それを最小とするような速度定数の組み合わせを求めた。すなわち $C_{i,\theta}$ を *i* 成分の反応時間 θ における濃度、添字 “ob” を測定値, “cal” を計算値としたとき目的関数 *F* を下記のごとく定義し、これを minimum とする速度定数の組み合わせを求めた。

$$F = \sum_i \sum_{\theta} [(C_{i,\theta})_{ob} - (C_{i,\theta})_{cal}]^2 / [(C_{i,\theta})_{ob}]^2 \quad (2)$$

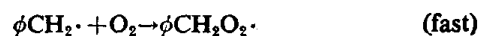
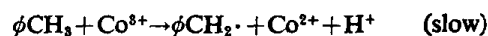
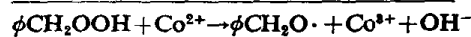
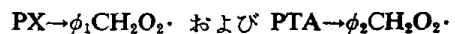
また本報においては厳密さをある程度捨て、実用性を持たせることを目的として、非定常モデルに基づく解析を試みた。

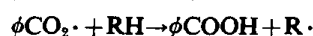
計算は非線型最適化用プログラム POP II (Linear Programming 使用) を用い⁴⁾, IBM 360 に演算させた。

3・2 解析結果

i) モデル I 前報⁵⁾において PX は幾つかの炭化水素、アルデヒド、ラジカル、ハイドロパーオキサイドを経て TA になることが明らかとなった。

各ステップの反応は前報⁵⁾の結果も参考にして下記のごとく考えられる。





3

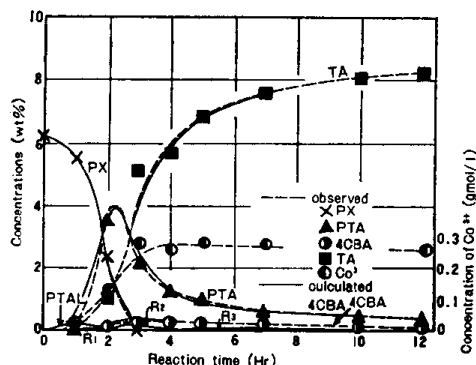


Fig. 3 Comparison of calculated results (solid lines) with observed ones. (Model II) Temperature 120°C, PX 10.0 g, Co(OAc)₂·4H₂O 20.0 g, AcOH 130.0 g, Air 200 ml/min

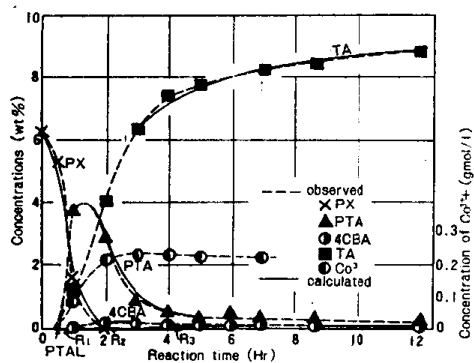


Fig. 4 Comparison of calculated results (solid lines) with observed ones. (Model II) Temperature 110°C, PX 10.0 g, Co(OAc)₂·4H₂O 20.0 g, AcOH 130.0 g, Air 200 ml/min

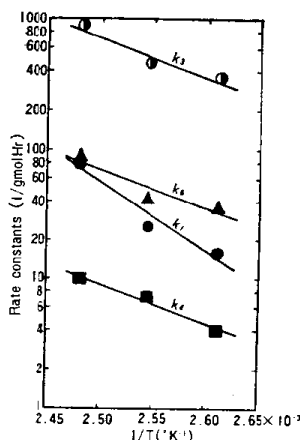


Fig. 5 Arrhenius plots of k_1 , k_3 , k_4 and k_6

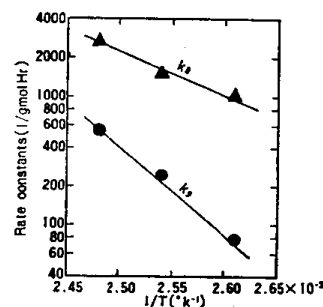


Fig. 7 Arrhenius plots of k_9 and k_9

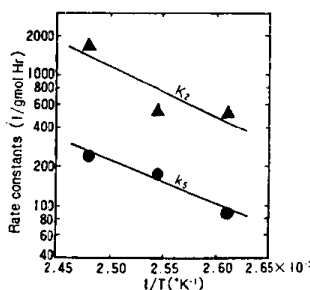


Fig. 6 Arrhenius plots of k_2 and k_5

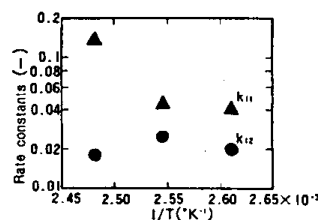


Fig. 8 Arrhenius plots of k_{11} and k_{12}

にまとめた。

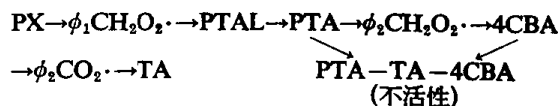
Figs. 5~8 は以上の結果のアレニウスプロットである。PX と Co^{3+} の反応 (k_1) の活性化エネルギー ΔE は 24.8 Kcal/mol とかなり高い。PTAL と Co^{3+} の反応 (k_3) は 4CBA と Co^{3+} の反応 (k_6) のちょうど 10 倍の速度定数をもち活性化エネルギーが一致した。このことは PTAL と 4CBA の被酸化性の差をよく反映している。また反応速度定数 $k_1 \sim k_6$ の Arrhenius plot がほとんど直線となったことはこのモデルが本反応の過程をある程度表しているためと考えられる。

一方 k_{11} , k_{12} は PTA および 4CBA が TA とともに晶析する過程を表す定数であるが、Fig. 8 に示されるように温度に対して一定の傾向を示していない。しかしこれらは物理化学的な意味を有するものと考えられるため、今後これらについて解明することが必要である。

またモデル II は反応器の設計などの実用上の目的には適合するが、物質収支を満足するか否かは明確でない。したがってこの意味の検討を行うことによって反応機構をより反映した合理的なモデルとすることが可能となる。

結 言

PX を酢酸溶媒中、酢酸コバルトを触媒として温度 100~140°C、酸素分圧 2 atm~4 atm で分子状酸素酸化し、テレフタル酸を合成する反応に対して



のように PTA および 4CBA の一部は TA と共晶をつくり、酸化に対して不活性となるモデルを提案し、最適化手法により解析し、反応機構を推定するとともに実測値との一致を認めた。

Nomenclature

k = reaction rate constant
SORI' = product of rate constant and radical concentration

ϕ_1 = *p*-methyl phenyl radical
 ϕ_2 = *p*-carboxy phenyl radical
 ϕ = ϕ_1 or ϕ_2
 θ = time