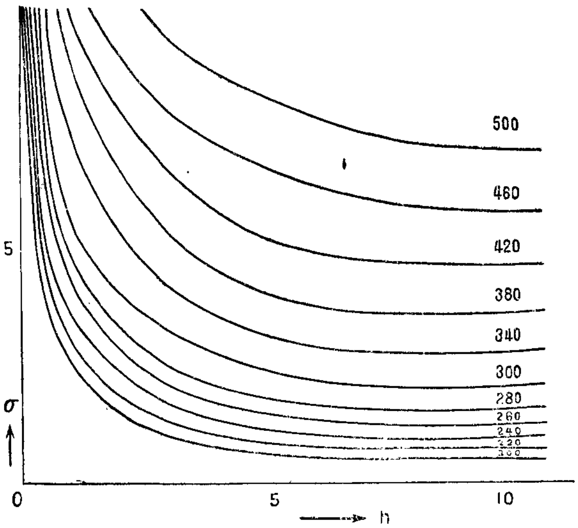
第1圖にこのγ_{crit}—(σ, h) 等高線圖を示す．

又この場合 x_{max} が $\frac{L}{R}=\lambda$ よりも小なるか否かを吟味しなければならぬ．式(1)に於て，τ_{max} を與へる x_{max} は σ, γ, h の函數である．從つて $x_{max}=\lambda$ となる如き γ（之を γ_λ と名すける）は σ, h 及 λ の函數である．依つて γ_λ の値を一定の γ に對して σ, h を兩函とした等高線圖で表わしておけば，一定の反應條件に於ける γ_λ の値がこの圖より直に求まる．即ち，$(\theta_z)_{max}$ の出來る位置が反應層の中にあるか否かを決定することが出來る．この γ_λ—(σ, h) 等高線圖を第2圖に示す．

第2圖(ロ)　γ_λ－(σ, h) 等高線圖(2)　$\lambda=100$



等高線圖の使用法の一例として Damköhler (Z. Elektroch.,44 228,〔1938〕) の亞酸化窒素の分觸反應に關する反應管內最高溫度と，流速との關係に就ての實驗に於て流速が增しても，$(\theta_z)_{max}$ は殆ど增さず，一定に近いという結果を示しているが，本報の方法によつてこの場合の γ_{crit} を求めると $\gamma_{crit}=0.0039$ となり，之は $v_{crit}=0.59$ に對應するに對し，彼の實驗ではすべて $v>30$ の所で行つているのであるから，流速によつて $(\theta_z)_{max}$ が殆ど變化しないことは當然了解される．即ちこの等高線圖の用途を要約すれば次のようである．

（i）　流速による最高溫度値の變化が略ゝ恒値となる限界流速を知ることが出來る．

（ii）　或與えられた條件に於て流速による最高溫度値の變化の模樣が大略知り得る．

（iii）　與えられた反應管長に於て最高溫度値が管末端に現われる如き流速の値を知り得る．

保護管附熱電對に依る觸媒充塡層の溫度測定に於ける誤差に就て

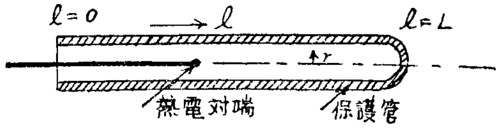
兒玉信次郎・福井謙一・手島達郎

熱電對，寒暖計等が管中の流體中に置かれた場合の示度の持つ誤差の中，管壁と溫度計との間の輻射授受及流體と溫度計との間の熱傳達との平衡の存在に基く誤差に關しては古くから注

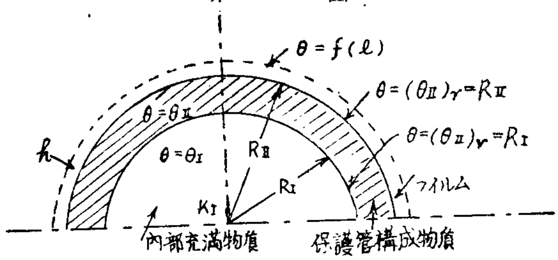
意され，その算定法及誤差防止の方法も充分明かになつているが，溫度計を保護管に包んで管長方向の溫度分布を測定する場合に保護管構成物質內部の熱傳導に基く誤差に關しては，その定量的の大きさ及その算定法が從來明かにされていないように思われる．茲では斯る原因によつて起る誤差のみに着目して，この誤差と種々の物理量との關係を明かにし，實驗との比較結果を述べる．

Ⅰ．保護管及その內部の熱傳導方程式

第 1 圖



第 2 圖



K：熱傳導率　R：半徑　θ：溫度　h：熱傳達率

先づ輻射授受による誤差は無視し，又熱電對自身の熱傳導は無視出來るものとする．又保護管及その內部の充滿物質はその兩端が斷熱せられているものと假定する．座標軸は第 1 圖の如く選び熱電對は保護管內部中心軸上を端から端まで移動させて，その長さの方向の溫度分布を測定するものとする．

假定により (i) 保護管外壁と外部との熱の授受は外部反應流體との熱傳達のみによる．(ii)熱電對溫度計の示度は$(\theta_{I})_{\gamma=o}$を正確に與える．(iii) $l=o$ 及 $l=L$ に於て $\frac{\partial\theta_{I}}{\partial l}=\frac{\partial\theta_{II}}{\partial l}=o$ とし得る．すると保護管內部充滿物質及び保護管構成物質中に於て夫々次の微分方程式が成立つ．

$$K_{I}\left(\frac{\partial^{2}\theta_{I}}{\partial\gamma^{2}}+\frac{1}{\gamma}\frac{\partial\theta_{I}}{\partial\gamma}+\frac{\partial^{2}\theta_{I}}{\partial l^{2}}\right)=o \qquad (1)$$

$$K_{II}\left(\frac{\partial^{2}\theta_{II}}{\partial\gamma^{2}}+\frac{1}{\gamma}\frac{\partial\theta_{II}}{\partial\gamma}+\frac{\partial^{2}\theta_{II}}{\partial l^{2}}\right)=o \qquad (2)$$

境界條件は

$$\gamma=R_{I}\text{ に於て }\quad \theta_{I}=\theta_{II}\quad\text{及}\quad -K_{I}\frac{\partial\theta_{I}}{\partial\gamma}=-K_{II}\frac{\partial\theta_{II}}{\partial\gamma} \qquad (3)$$

$$\gamma=R_{II}\text{ に於て }\quad h(f(l)-\theta_{II})=K_{II}\frac{\partial\theta_{II}}{\partial\gamma} \qquad (4)$$

$$l=o\text{ 及 }l=L\text{ に於て }\quad \frac{\partial\theta_{I}}{\partial l}=\frac{\partial\theta_{II}}{\partial l}=o \qquad (5)$$

茲に各文字の意味は第 2 圖に示す通りである．そこで問題は，(1) (2) (3) (4) (5) を解いて $(\theta_{I}=)_{\gamma=o}=g(l)$ を求め，之と $f(l)$，即ち反應流體溫度とを比較すれば誤差の大きさが分ることになる．

Ⅱ．f(l) の形に對する假定

實際の場合には f(l) は種々な複雜な曲線であるが，茲では計算の便宜上次の代表的な二つ

の場合を選び計算を行い誤差の算定を行う．實際の場合にはこの兩者を適當に組合せ勘案すればば大略の誤差の程度を知ることが出來る．

イ．$f_1(l)=\theta_0+\Theta_1\sin\frac{\pi l}{L}$　（山　形）　（6）

ロ．$f_2(l)=\theta_0+\Theta_2\left(1-\frac{l}{L}\right)$　（直線狀）　（7）

Ⅱ．微分方程式の解

イの場合　g(l)を正確に求めると，

$$g_1(l)=\theta_0+\frac{2}{\pi}\quad 1+\sum_{m=1}^{\infty}A_m\cos\frac{2m\pi}{L}l \tag{8}$$

茲に
$$A_m=\frac{4}{\pi}\cdot\frac{\Theta_1}{1-(2m)^2}\cdot\frac{1}{Q_m} \tag{9}$$

$$Q_m=x_mI_1(x_m)\{K_0(y_m)-\alpha y_mK_1(y_m)\}(1-\sigma)I_0(x_m)+x_m\{I_0(y_m)+\alpha y_mI_1(y_m)\}\times[\sigma I_1(x_m)K_0(x_m)+I_0(x_m)K_1(x_m)] \tag{10}$$

茲に
$$x_m=\frac{2m\pi}{L}R_{I},\quad y_m=\frac{2m\pi}{L}R_{II},\quad \alpha=\frac{K_{II}}{hR_{II}},\quad \sigma=\frac{K_{I}}{K_{II}} \tag{11}$$

又 $I_n(x)$，$K_n(x)$ は夫々第1種及第2種のn階の變形ベツセル函數である．

ロの場合

同様に
$$g_2(l)=\theta_0+\tfrac{1}{2}\quad 2+\sum_{m=1}^{\infty}A_m\cos\frac{(2m-1)\pi}{L}l \tag{12}$$

$$A_m=\frac{4\Theta_2}{(2m-1)^2\pi^2}\,\frac{1}{Q_m} \tag{13}$$

（Q_m はイの場合と同形，但しロの場合は（11）の x_m，y_m の式の右邊の $2m\pi$ を $(2m-1)\pi$ となる）．

Ⅲ．誤差に關する考察

上述のような意味に於て誤差は f(l) と g(l) との差で與えられる．即ち

$$\Delta(l)=\left|\,f(l)-g(l)\,\right| \tag{14}$$

今，イの場合に誤差とそれに入つてくる諸恒數との關係を求めるに，先づ保護管の壁が薄く且つ保護管が細くて長いという條件を入れると通常の場合に適合する Q_m（(10)式）の近似式として

$$Q_m=(1+\tfrac{1}{4}x_m^2)\{1+\alpha(x_m+\delta_m)\delta_m\}+\tfrac{1}{2}\beta(x_m^2-\delta_m^2)+\tfrac{1}{2}\sigma x_m\delta_m \tag{15}$$

を得る．茲に

$$\beta=\sigma\alpha=\frac{K_I}{h_{II}R_{II}},\qquad \delta_m=y_m-x_m$$

である．これを (6) (8) (9) (14) に代入して考察すれば次の結論を得る．

（i）R_I 及 K_I が小なる程誤差は小となる．

（ii）K_{II} が次の値をとるとき誤差は最小になる．

$$(K_{II})_{min}\approx\sqrt{K_I hR_I}$$

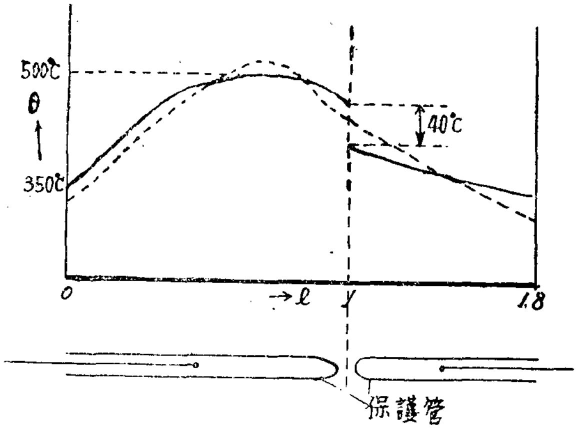
(iii) なるべく保護管の長さの方向に對して中央部に熱電對の先端がくるようにして測溫するほど誤差は小となる.

ロの場合も同様の結論を得る.

Ⅴ. 實驗との比較結果

1½″ ガス管を使用し，$ZnO-Cr_2O_3$ 系觸媒 2.20 l を 1.8 m の長さに充塡し，アセチレンを 200 l (N.T.P)/hr の流速で2000 g/hrの水蒸氣と共に常壓で通過せしめる. 保護管は ⅛″ ガス管を使用しその測溫方式は反應溫度は第3圖の通りとする.

第 3 圖



—— 反應溫度實測値
…… 反應溫度推定値(定性的に書いたもの)

第3圖に於て2つの保護管の接目に於て40°Cという相當大なる不連續曲線を示す. これが如上の原因に基くものとして上述の理論を適用して見る. 近似的に，$l=0\sim l$ の部分にはイの場合の f(l)式を採用し，第3圖より $\Theta_1=100$ とする. 又 $l=l\sim 1.8$ の部分にはロの場合の f(l) 式を採用し $\Theta_2=100$ とし，次の各數値を用いて(14)式より Δ の値を求めると，

イの場合(L=1)　$\Delta_1(L)=25$　即ち不連續部分の喰違い

ロの場合(L=0.8)　$\Delta_2(0)=12$　$\Delta_{discont}=\Delta_1(L)+\Delta_2(0)=37°C$

即ち實驗的の喰違い40°Cと極めてよく一致する. これは少くとも本論文の如き誤差機構の存在の可能性を示すものである.

パラジウムによる水素の吸着

多羅間公雄・宮川俊男・森島直正

パラジウム(Pd)の觸媒作用に關する研究に關連して，吾々が使用せんとする Pd- 觸媒に對する水素の吸着を研究した結果に就き報告する. 測定法は普通の靜的方法により恒壓下で容積變化から吸着量を測定する方法を以て，吸着速度と平衡吸着量とを溫度 0°〜180°C, 壓力 1〜⅛atm の範圍で測定した. 使用した Pd- 觸媒は鹽化パラジウム溶液からマグネシユウムによ