

用を伴ふ熱作用であつて、其結果として熱處理により膨潤能力の低下せる物に對して、その能力恢復効果を生ぜしめるに止らず、新に膨潤活性點を生成せしむる如き膨潤能力増大効果を生ぜしめる。

4. 熱示差分析曲線及加熱減量曲線：爐の加熱速度 $12 \pm 2^\circ\text{C}/\text{分}$ にて測定せる電氣透析試料の熱示差分析曲線及加熱減量曲線は、夫々第3圖及第4圖に示す如くである。

第3圖を見るに、ベントナイトには3つの吸熱の谷と一つの發熱の山がある。而して第一の吸熱に關係ある脫水が完了し第二の吸熱に關係ある構造水の脫出の始まる限界が 450°C 附近にある如くである。此の點は各種のカチオン置換ベントナイトの加熱減量曲線を比較するとき、 450°C 附近以上の部分では置換イオンに依る差殆んど無きも、それ以下にてイオン置換物は水素ベントナイトに比し、其減量速度が第4圖點線の如く小になることから推定される。尙第1圖及第2圖より明かな如く、第一の吸熱に關係ある脫水により相當著しい膨潤度減少を示すが之は其後の超音波處理により略可逆的に恢復されている。又上の推定に従えば、 500°C では既に第二の吸熱に關係ある脫水が始まつていてと考えられる。實際に 500°C 處理物はそのままにては搖變性ゲルを作り得なく成つてゐる。又 450°C 以上で第二の吸熱過程が起つた部分では、超音波の膨潤度増大効果がなく成ると考えれば、 $400, 500^\circ\text{C}$ 處理物間に超音波効果の大差の起るのがよく了解される。更に温度が高くなるに伴い超音波効果が減少して行き、 800°C 處理物では第二の吸熱過程が完了し、膨潤性を完全に失うと同時に超音波の効果も現われなくなる。

反應管内温度分布に関する研究(續報)

兒玉信次郎・福井謙一・川崎明裕

前報(化研講演會，昭和22年11月23日，京都；化研講演集，第16輯)に於て外部より冷却(又は加熱)媒體により，冷却(又は加熱)を行う流動法長管式反應管内部の温度分布式を與え，反應流體の流速によつて反應管内最高(又は最低)温度が如何に變化するかを論じた。前報に於ては反應管中心軸上の温度分布式 $\theta_z(x)$ の形を與え，又この函數は或る x にて極大値 $(\theta_z)_{\max}$ をとり，この値は流速 v によつて異り，又 $(\theta_z)_{\max}$ と v との關係曲線は或る v にて曲率半徑の値極小となる。この v の値を v_{crit} と名づけた。即ち v が v_{crit} より小なる間は $(\theta_z)_{\max}$ は殆ど直線的に増大するが， v が v_{crit} より大となれば最早 $(\theta_z)_{\max}$ は v に殆ど無關係に一定となる。一定の化學反應を行わしめる場合，或は條件に於て流速を増加せしめたとき反應管内の最高温度が著しく上昇するか，或は殆ど上昇しないかは實驗室的にも，又工業的にも極めて重要な事である。之を實驗によつて求めるには多數回の實驗を繰返さねばならぬ。依て之を計算によつて大略の判定が下せたらば至極便利というべきである。そこで問題は結局 v_{crit} の値を R ,

$\eta, [A], k, K, c, \rho, U$ の函数で與えることに歸着する。所が之では變數の値が多すぎて不便であるので次のようにする。今

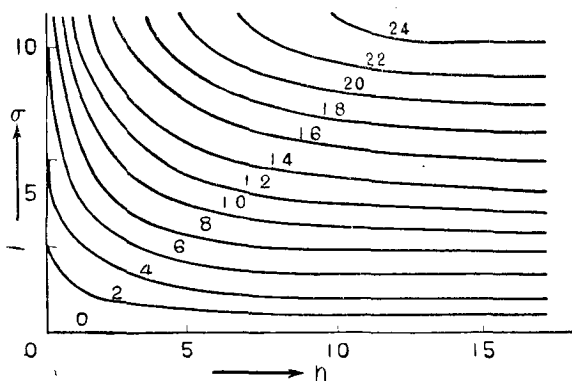
$$\frac{\theta_z(x)}{\alpha} = \tau(x), \quad \beta\gamma = \sigma$$

とおけば、 θ_z と x との關係は τ と x との關係式に直され次のようにかける。

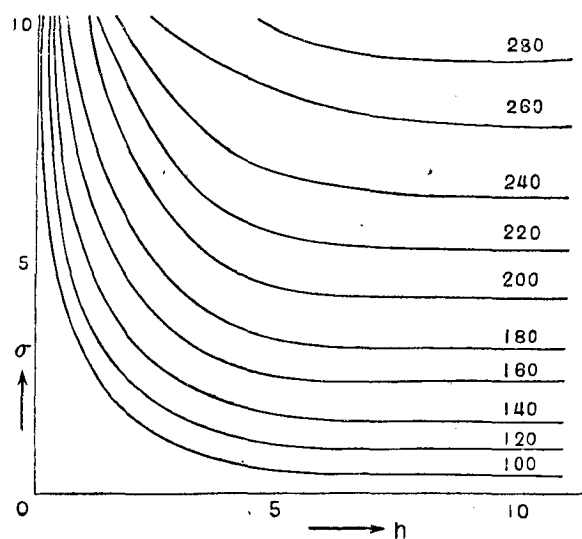
$$\tau = \frac{1}{\frac{\sigma}{r} \left(\frac{\sigma}{r} + r \right)} \left\{ \left\{ \sqrt{\frac{\sigma}{r} \left(\frac{\sigma}{r} + r \right)} J_0 \left(\sqrt{\frac{\sigma}{r} \left(\frac{\sigma}{r} + r \right)} \right) + h J_0 \left(\sqrt{\frac{\sigma}{r} \left(\frac{\sigma}{r} + r \right)} \right) \right\}^{-1} \right. \\ \left. - \frac{\sigma}{r} x - \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2h \frac{\sigma}{r} \left(\frac{\sigma}{r} + r \right) e^{\alpha i x}}{\left(b_i^2 + h^2 \right) \left\{ b_i^2 - \frac{\sigma}{r} \left(\frac{\sigma}{r} + r \right) \right\} J_0(b_i)} \right\} \quad (1)$$

即ち、このようにすれば τ は σ, r, h, x の四變數によつて完全に決定され、従つて $\tau_{\max}$ は σ, r, h の三變數によつて定まる。而して v によつて變化する變數は r のみで、而も r は v に比例する。依つて v の代りに r を選び、 θ の代りに τ を選んで流速の溫度分布に及ぼす影響を論ずることが出来る。従つて、 γ_{crit} に対応して全く同じ意味で r_{crit} が定義される。而して r_{crit} は σ と h の二變數によつて決定されることになる。依つて、 r_{crit} の値を、 σ, h を兩軸とする等高線圖で表わしておけば、與えられた反應條件によつて計算した σ, h に対応して、同圖より直ちに r_{crit} 、従つて又 γ_{crit} が求められる。この r_{crit} と σ, h との關係は、本論文の假定の成立つすべての反應條件に對して成立し、又 σ, h, r はすべて無次元數であるから如何なる統一された單位系にも適用できる。

第1圖 $r_{\text{crit}} - (\sigma, h)$ 等高線圖



第2圖 (1) $r_{\text{crit}} - (\sigma, h)$ 等高線圖 (1) $\lambda = 50$



第1圖にこの $r_{crit}—(\sigma, h)$ 等高線圖を示す。

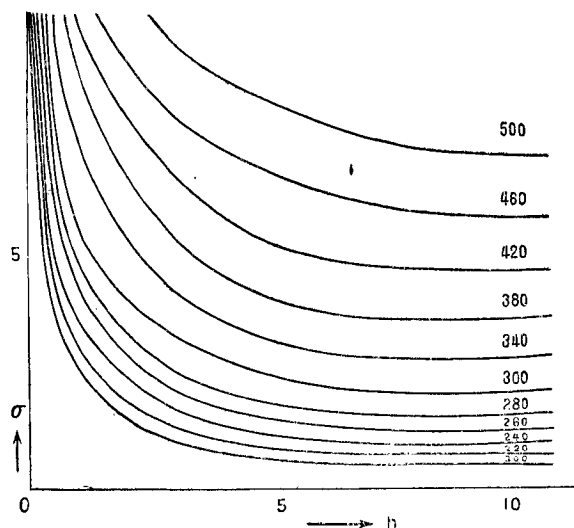
又この場合 x_{max} が $\frac{L}{R}=\lambda$ よりも小なるか否かを吟味しなければならぬ。式(1)に於て、 τ_{max} を與へる x_{max} は σ, r, h の函數である。従つて $x_{max}=\lambda$ となる如き r (之を r_λ と名づける) は σ, h 及 λ の函數である。依つて r_λ の値を一定の r に對して σ, h を兩函とした等高線圖で表わしておけば、一定の反應條件に於ける r_λ の値がこの圖より直に求まる。即ち、

$(\theta_z)_{max}$ の出来る位置が反應層の中にあるか否かを決定することが出来る。この $r_\lambda—(\sigma, h)$ 等高線圖を第2圖に示す。

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内最高溫度と、流速との關係に就ての實驗に於て流速が増しても、 $(\theta_z)_{max}$ は殆ど増さず、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 r_{crit} を求めると $r_{crit}=0.0039$ 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 $v>30$ の所で行つていたのであるから、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々恒値となる限界流速を知ることが出来る。
- (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様が大概知り得る。
- (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。

第2圖(□) $r_\lambda—(\sigma, h)$ 等高線圖(2) $\lambda=100$



保護管附熱電對に依る觸媒充填層の 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