HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	気固系流動接触反応装置に関する研究
Author(s)	小林, 晴夫; 千葉, 忠俊
Citation	北海道大學工學部研究報告, 60, 11-28
Issue Date	1971-03-27
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/41038
Type	bulletin (article)
File Information	60_11-28.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

気固系流動接触反応装置に関する研究

小林晴夫*　千葉忠俊*

(昭和45年9月30日受理)

Theoretical and Experimental Studies on Fluidized Catalytic Reactors

H. KOBAYASHI　T. CHIBA

Abstract

This paper describes a theoretical and experimental study on gas-solid fluidized beds as a chemical reactor.

A new theoretical model, a generalized two-phase model, was constructed for the estimation of the degree of chemical conversion in a first-order reaction. The parameters, involved in the model were correlated to the bubble characteristics and operational factors such as the activity of catalyst, the height of bed, the velocity of reactant gas, etc., according to the results obtained from the measurements of the bubble behaviour, gas mixing, gas concentration profiles, and chemical reaction rates in the fluidized beds.

Good agreements were obtained between the calculated values from the model and the experimental values obtained by the authors and other workers over a wide range of operational conditions.

緒　言

化学工学の比較的新しい分野の一つとして化学反応工学がある。この化学反応工学の果すべき役割として,「対象とする系内の現象に対し,各要素を分析し,相互関係を明確にし,目的のためのこれらの要素の最適な組合せを見い出して操作する」ことがあり,そのための基礎を固めていく必要がある。一般にある反応の工業化に際して,反応装置の選択およびその最適操作の決定という最終の目的を満足するためには,既往の各反応装置についてそれぞれ最適設計することができ,そのうちの最適のものを選択できることが前提となる。工業的にみると,重要な化学反応の多くは複合反応であり,固体触媒を用いて流通系で行なわれ,そのための反応装置としては,現在まで固定層,流動層,移動層,などが運転されている。しかしながら,固定層反応装置の設計法は比較的明らかにされているのに対し,流動層反応装置は固定層に比べてその挙動の複雑さのためもあって,実用化されてからかなりの歴史があるにもかかわらず,科学的な設計基準が殆んど確立されていない反応装置の一つに数えられる。すなわち,固定層の場合にはガスの流れは均一なピストン流れであるのに対し,流動層では固体粒子も同時に運動し,不可避的に気泡発生が伴われ,気泡の層内運動による変動の時定数が通常われわれが問題とする化学反応の時定数とほぼ同程度のものであることから,現象の把握は極めて困難である。

* 化学工学科　化学反応工学講座

著者らは，流動層接触反応装置の特性は層内に発生する気泡の挙動によって支配されるという観点から，一連の理論的，実験的な研究を行ない，反応成績の予測を試みた。ここに現在まで得られた知見を整理し，気固系流動接触反応装置設計に対する基本的な考え方を述べる。

1. 一般化二相モデルと諸因子の考察

1.1 気固系流動層の一般的特性

気固系流動層とは粉体粒子が層下部から送入されるガスによって浮遊，懸濁された状態となり，粒子層全体があたかも均一な流体のような特性を示すものである。気固系流動層で，固体粒子層の下部からガス分散板を通してガスを送入すると，充填粒子によって決まるある一定ガス流速（流動化開始速度 u_{mf}）以下では，層は僅かながらスムーズに膨脹し，ガスは均一に層内を通過する。しかし，それ以上の流速になると，分散板から約1 cm 位上で粒子を殆んど含まない gas void を生じて，いわゆる aggregative fluidization の状態になる。この gas void は液体中の気泡と良く似た形をしており，また挙動も似ているので，気固系流動層でも気泡と呼ばれている。また，この際，気泡外部の粒子層の見掛けの空隙率はほぼ流動化開始時の空隙率 ε_{mf} に保たれていることから，流動化開始状態を保つのに必要なガス量以上のガス量は気泡となって層内を通過するものと考えられている（二相説[1]）。すなわち，気固系流動層は固体粒子を殆んど含まない気泡相と，粒子濃度が静止層と殆んど変らない連続相とから成る不均一系であり，この点が固定層と大いに異なっている。さらに固定層と異なる点は，気泡の運動によって層内で粒子群の運動が惹き起こされることで，その結果，気固接触状態は固定層に比べて複雑になる。しかし，粒子群が流体のように層内を運動し，互いにあるいは塔壁と激しく衝突を繰り返すことは，一方では粒子を連続的に供給したり，排出することや，また層-塔壁間および粒子-ガス間の伝熱速度を増して層内温度を均一に保つことを可能にする。接触反応装置として用いる時，気固系流動層は主にこの点で固定層より優れた性能を示すことになる。

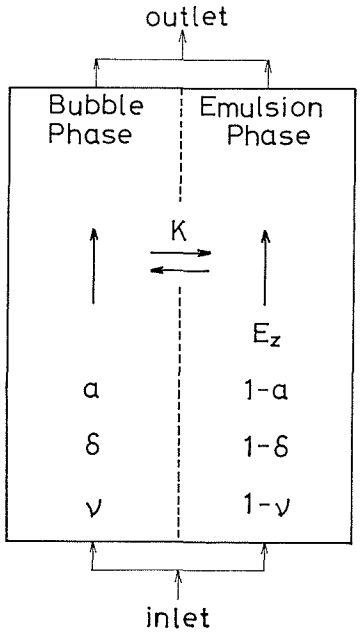

Fig. 1 Generalized two-phase model of fluidized bed

1.2 一般化二相モデル

気固接触反応装置としての流動層に関する研究は数多く行なわれてきているが，その挙動が装置によって異なるなどの複雑さもあって，個々の知見を一般化する努力はあまり効果をあげていない。各実験の間には矛盾した結果も多く，その整理のためのモデルの間にも考慮する因子などに差があり十分統一されていない。そこで，まず，既往のモデル間の矛盾を統一するため，これらの全ての因子を包括した一般化モデルをたて，各条件によって各因子の化学反応に対する影響を定量的に検討する必要がある。このような立場から次のような一般化二相モデルを提出する。

一般化二相モデルは **Fig. 1** に示したような6個のパラメーターによって流動層を記述しようというものである。すなわち，流動層は体積割合が δ の気泡相（B 相）と $(1-\delta)$ の濃厚相（E 相）から成り，送入されるガスのうち流量割合で ν のガスは B 相を，$(1-\nu)$ のガスは E 相を流れ，両相間では，単位時間，層単位体積当り K の量のガス交換が行なわれる。触媒粒子は重量割合で a および

Table 1 Basic equation and solution

Model	Basic Eq. and Boundary conditions	Soln.	$\nu=1$
$P_B \leftrightarrow (IC)_E$	$\frac{dC_B}{dh}+a_1C_B=a_2C_E \quad C_B(0)=1 \quad (1)$ $\frac{d^2C_E}{dh^2}+b_1\frac{dC_E}{dh}+b_2C_E=b_2C_B \quad (2)$ $C_E(0)-\frac{1}{PeB}\frac{dC_E(0)}{dh}=1$ $\frac{dC_E(1)}{dh}=0$ $\nu=1$ $\frac{dC_E(0)}{dh}=0$	$C(1)=\sum_{i=1}^{3}\frac{N_i}{Q}(q_1(P_i)+(1-\nu)\cdot exp(P_i)$ $q_1(P)=\frac{a_2}{P+a_1}, \quad q_2(P)=\frac{P+b_1}{b_1}, \quad q_3(P)=P\cdot exp(P)$ $Q=\begin{vmatrix} q_1(P_1) & q_1(P_2) & q_1(P_3) \\ q_2(P_1) & q_2(P_2) & q_2(P_3) \\ q_3(P_1) & q_3(P_2) & q_3(P_3) \end{vmatrix},$ $N_1=\begin{vmatrix} q_2(P_j) & q_2(P_k) \\ q_3(P_j) & q_3(P_k) \end{vmatrix}-\begin{vmatrix} q_1(P_j) & q_1(P_k) \\ q_3(P_j) & q_3(P_k) \end{vmatrix}$ P_i: *roots of* $P^3+(a_1+b_1)P^2+(a_1b_1+b_1)P+(a_1b_2-a_2b_3)=0$	$C(1)=\frac{1}{D_1+D_2+D_2}\sum_{i=1}^{3} D_i\cdot exp(P_i)$ $D_1=\frac{1}{q(P_1)}\left\{exp(P_3)-exp(P_2)\right\}$ $D_2=\frac{1}{q(P_2)}\cdot\frac{P_2}{P_1}\left\{exp(P_1)-exp(P_3)\right\}$ $D_3=\frac{1}{q(P_3)}\cdot\frac{P_1}{P_3}\left\{exp(P_2)-exp(P_3)\right\}$ $q(P)=P+Mr+aNr$ P_i: *roots of* $P^3+a_1P^2+b_2P+(a_1b_2-a_2b_3)=0$
$P_B \leftrightarrow P_E$	$\frac{dC_B}{dh}+a_1C_B=a_2C_E$ $C_B(0)=1$ $\frac{dC_E}{dh}+b_2'C_E=b_3'C_B$ $C_E(0)=1$	$C_B(1)=\frac{1}{D}\left[(P_1+b_2'+a_2)\,exp(P_1)-(P_2+b_2'+a_2)\,exp(P_2)\right]$ $C_E(1)=\frac{1}{D}\left[(P_1+a_1+b_3')\,exp(P_1)-(P_2+a_1+b_3')\,exp(P_2)\right]$ $C(1)=C_B(1)+(1-\nu)C_E(1)$ $P_1=\{-(a_1+b_2')+D\}/2, \quad P_2=\{-(a_1+b_2')-D\}/2$ $D=\sqrt{(a_1+b_2')^2-4(a_1b_2'-a_2b_3')}$	$C(1)=exp\left[-\frac{\{(Mr+a(1-a)Nr\}Nr}{Mr+(1-a)Nr}\right]$
$P_B \leftrightarrow C_E$	$\frac{dC_B}{dh}+a_1C_B=a_2C_E$ $C_B(0)=1$ $C_E-C_E(0)+b_2'C_E=$ $b_3'\int_0^1 C_B dh, \quad C_E(0)=1$	$C_E=\frac{b_3'(1-exp(-a_1))+a_1}{a_1(1+b_2')-a_2b_3'\{1-(1-exp(-a_1))/a_1\}}$ $C_B(1)=\frac{a_2}{a_1}C_E+\left(1-\frac{a_2}{a_1}C_E\right)exp(-a_1)$ $C(1)=C_B(1)+(1-\nu)C_E$	$\frac{1}{1-C(1)}=\frac{1}{1-exp[-(Mr+aNr)]}+\frac{1}{Nr(1+aNr/Mr)\{1+a(1-a)Nr/Mr\}}$

P: piston flow
C: complete mixing
IC: incomplete mixing
B: bubble phase
E: emulsion phase

$Mr=\frac{KL}{u_0}$ $\quad Nr=\frac{kL}{u_0}$ $\quad PeB=\frac{u_0L}{E_z}$

$a_1=\frac{1}{\nu}(Mr+aNr)$ $\quad a_2=\frac{Mr}{\nu}$ $\quad b_1=-(1-\nu)PeB$ $\quad b_2=-PeB\left\{Mr+(1-a)Nr\right\}$

$b_3=PeB\cdot Mr$ $\quad b_2'=\frac{1}{1-\nu}\left\{Mr+(1-a)Nr\right\}$ $\quad b_3'=\frac{Mr}{1-\nu}$

$(1-a)$ の量がそれぞれ B 相および E 相に存在し，E 相単位体積当りの速度定数が k_{mf} の一次不可逆反応に関与する。また，B 相のガスの流れは，個々の気泡内でガスが完全混合しているとすると，数式的にピストン流れと考えられるが，E 相の流れは，一般には軸方向乱流拡散係数 E_z で表現されるような，混合を伴う流れであると考える。

一般化二相モデルの基礎式および境界条件，一般解および $\nu=1$，$E_z=0$，$E_z=\infty$ の場合の解をまとめて **Table 1** に示す。

1.3 一般化二相モデルに基く諸因子の解析的検討

種々の条件で一般化二相モデルに含まれる上記の諸因子の化学反応率に対する影響の度合いを評価するため，モデルに基いて計算した結果の例を **Figs. 2, 3** および **4** に示す。これらの結果から引き出される主な結論を簡単にまとめると次のようになる。

物質移動強度 Mr の効果： Fig. 2 は反応が濃厚相だけで起こる $(a=0)$ とし，$\nu=0.9$ とした場合の未反応率 $C(1)$ と Nr の関係を Mr をパラメーターとして示したもので，これから，Mr が Nr に比べて小さな範囲では Mr が大きいほど反応率が高くなるが，Mr が大きく，また反応率があまり大きくない範囲では，Mr の増加による反応率および接触効率 $\eta(=-\{lnC(1)\}/Nr)$ の増加の割合は次第に低下する。なお，$a\neq 0$ の場合にも Mr によって反応率が増加する範囲があるが，PeB が小さな時は $a=0$ の場合と同様に Mr が増加しても反応率はあまり増加しない。

気泡相における触媒分布割合 a の効果： Fig. 3 は上記の $a=0$ の場合に対して $a=0.05$ となった時，どれほど反応率が増加するかを $C(1)$ に対して Mr, Nr, PeB をパラメーターとして示したものである。図から明らかなように同じ Mr なら Nr が大きいほど，また同じ Nr なら Mr が小さいほど a を考慮する場合としない場合の反応率の差 $-\Delta C(1)$ は大きくなる。

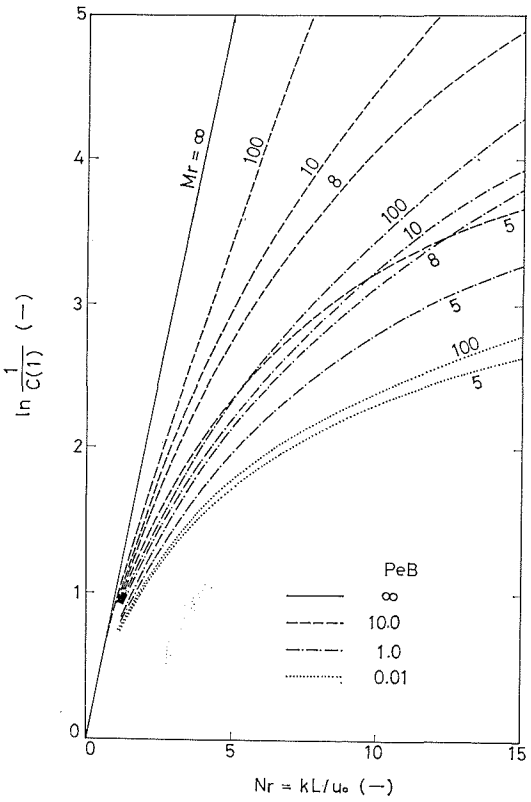

Fig. 2. $ln\ 1/C(1)$ vs. Nr for various values of PeB and Mr

気泡として上昇するガス流量割合 ν の効果： Fig. 4 は Mr, Nr をパラメーターとし，$\nu=1.0$ から 0.9 に減少させた時の未反応率の減少分をとったものである。これによると ν の効果は上述の a の効果に類似していて，同じ Mr なら Nr，反応率がともに大きいほど，また同じ Nr なら Mr，反応率がともに小さいほど ν の変化による反応率の変化も大きい。

反応強度 Nr の効果： Fig. 2 からもわかるように，触媒活性 k を増加して Nr を大きくした場合は，反応率は増加するが，接触効率は低下する。層高 L を大きくして Nr を増加させた場合は，a がかなり大きくならないかぎり Mr が減少し，PeB が増大しても反応に与える効果が小さい時が多いので，一般には反応率が増大しても接触効率は低下することが多いことになる。

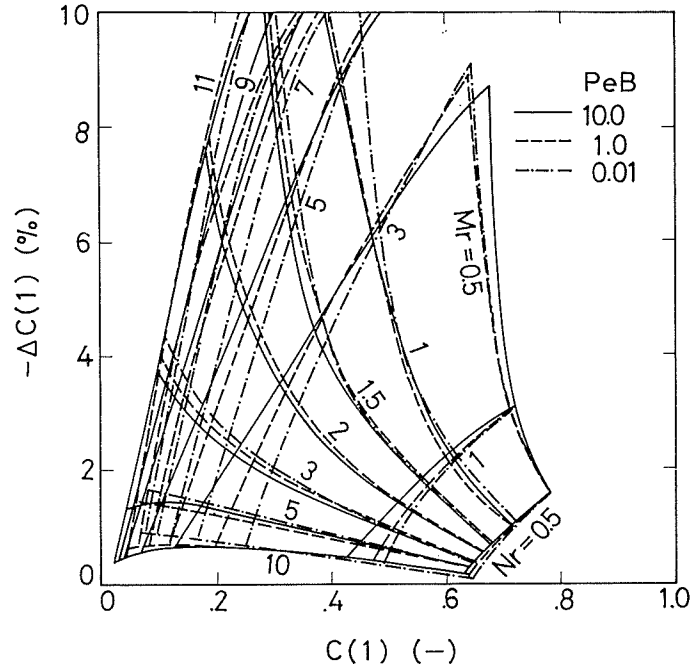

Fig. 3. Effects of a on the conversion

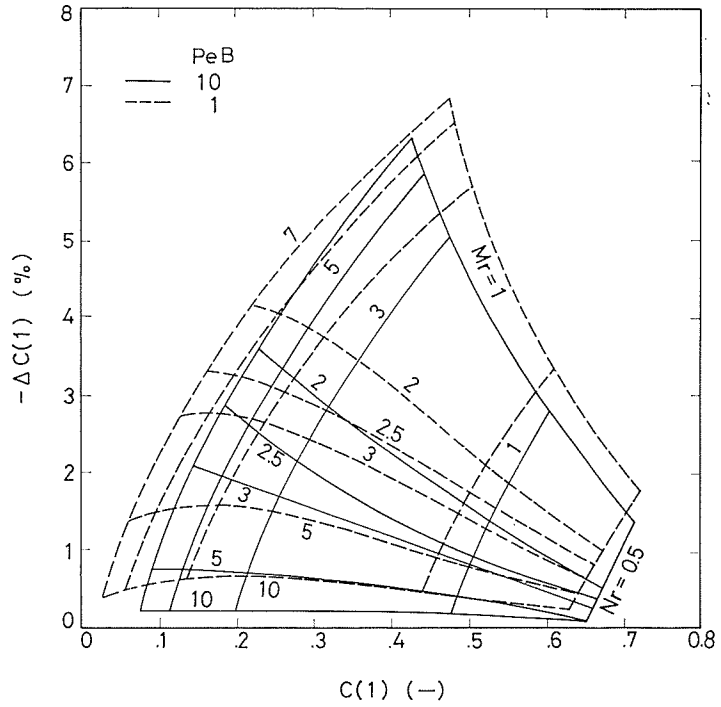

Fig. 4. Effects of ν on the conversion

また，流速 u_0 を増大して Nr を小さくする場合には a，PeB は増大するがが，ν が増大し，Mr が減少する傾向を示すので一般に反応率は低下する。

濃厚相内のガス混合係数 *PeB* の効果： Fig. 2 からわるように，Mr が小さく，Nr もあまり大きくない範囲では PeB の反応に対する影響は無視できるほどである。また Mr がある程度大きくなっても，Nr があまり大きくない範囲では，PeB の変化による反応率の変化はそれほど顕著ではない。

このように一般化二相モデルに含まれる各因子が反応効率におよぼす影響の程度を評価した上で，次にこれらの因子と気泡などの挙動との関連を明らかにするが，上記の解析結果からわかるように，反応効率には，Mr，Nr，a 各因子がの特に重要な影響を与えている。これらの因子のうち，Nr に含まれる k は触媒活性すなわち反応速度定数であり，L および u_0 はそれぞれ層高，ガス流速であるから，これらは任意に選ぶことができる操作量である。したがって，気泡の挙動と塔径，層高，ガス流速および粒子物性などの操作条件との関連，さらに，諸因子，特に K および a と気泡の挙動との関連をつけることができれば，ある操作条件での化学反応の成績は予測できる。

2. 流動層内の気泡の挙動

2.1 測定装置と方法

本実験に使用した装置は **Fig. 5** に示すような内径 10 cm および 20 cm の円筒で，側面には高さ方向に 10 cm の間隔で検知端挿入口を付してある。検知端は **Fig. 6** に示すような対向した豆電球とフォトトランジスターからなり，それぞれガラス管に封入してある。粒子層中にこの検知端を高さの異なる二点にそれぞれ一対ずつ設置し，Fig. 6 の回路および記録装置によって検知端間を通過する気泡を検知する。記録されたオシログラムのピークの幅と，二つの検知端で記録された一対のピーク間の時間のずれから気泡の高さと上昇速度をまたピークの高さから気泡内の粒子密度を求めることができる。

2.2 測定結果

流動層ではガス分散板を通して送入されたガスの一部は直上で気泡となり，会合，分裂を繰り返して成長しながら層内を上昇する。このような気泡は層内の同じ位置で測定してもその大きさ，上昇速度などにかなり大幅の分布があるのでここでは 30～100 個の測定値について平均をとった。60～80 メッシュ（平均径 d_p=194 μ）のシリカゲル粒子を用いて種々の層高の流動層について気泡の垂直高さ D_B，上昇速度 u_B を層内各高さ h で測定し，次のような結果を得た。

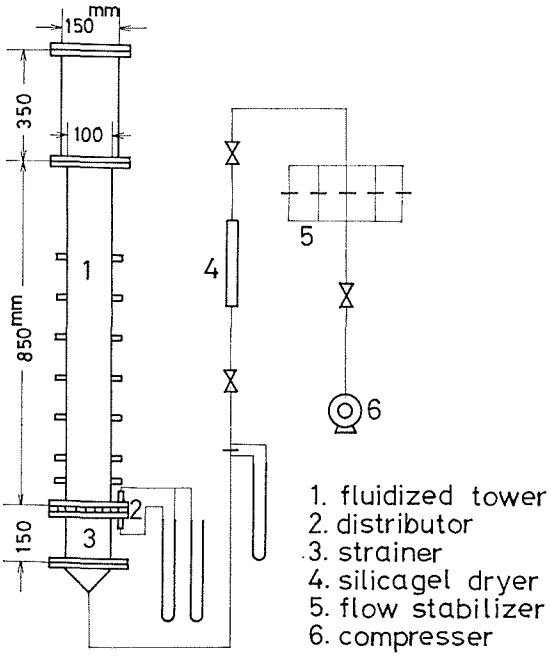

Fig. 5. Schematic diagram of experimental apparatus for measurements of bubble behaviour (D_T=10 cm)

気泡の高さ *D_B*： D_B は静止層高に

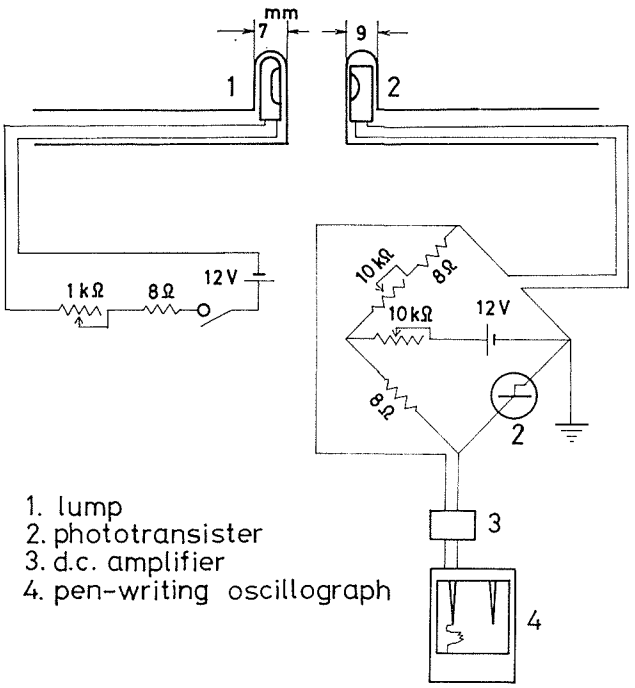

Fig. 6. Detector for bubbles

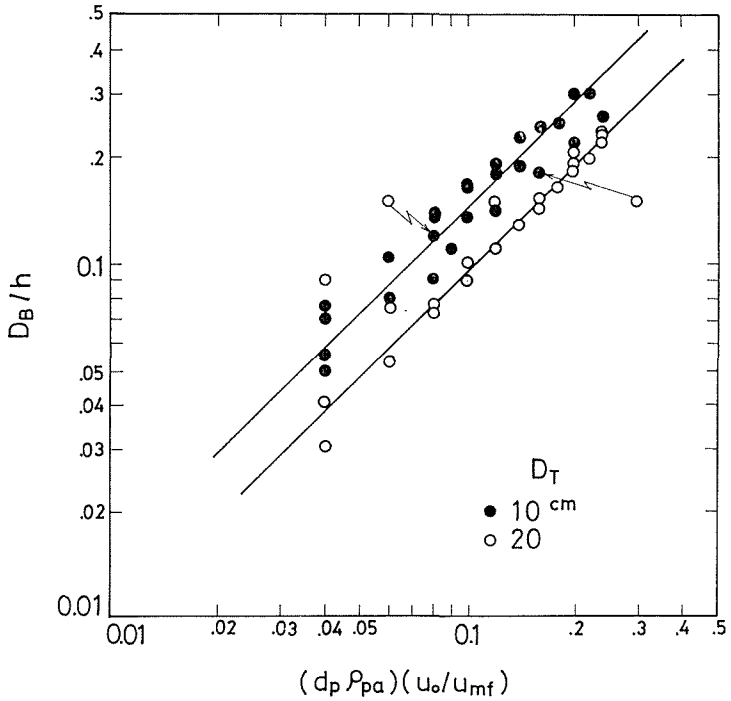

Fig. 7. Mean height of bubbles

は殆んど影響されず，ガス流速 u_0 を増せば大きくなり，層内では分散板からの距離 h にほぼ比例して大きくなる。測定結果を D_B/h と粒子径 d_p，粒子見掛け密度 ρ_{pa}，および u_0/u_{mf} と相関させた結果を **Fig. 7** に示す。これから，この関係は

$$\frac{D_B}{h} = b\,(d_p \rho_{pa}) \left(\frac{u_0}{u_{mf}}\right) \qquad (1)$$

で表わされ，$D_T=10$ cm およびここでは省略したが既往の他の研究の者結果の場合には $b=1.4$，また $D_T=20$ cm の場合には $b=0.96$ である。

気泡の上昇速度 u_B： 静止層を異にする測定結果も含めて u_B と D_B を相関させると **Fig. 8** のようになる。この結果から，気泡の上昇速度は静止層には関係なく気泡の大きさが大きいほど大きくなることが認められる。この場合，同一の D_B に対する上昇速度 u_B は塔径 $D_T=20$ cm における値の方が $D_T=10$ cm の場合より僅かながら早くなる傾向がある。これは $D_T=10$ cm の場合の方が塔壁および粒子循環流の影響を受け易いためであろう。これらの関係は次式で与えられる 。

$$u_B = 0.67\sqrt{gD_B} \quad ; \quad D_T = 10 \text{ cm} \qquad (2)$$

$$u_B = 0.79\sqrt{gD_B} \quad ; \quad D_T = 20 \text{ cm} \qquad (3)$$

g： 重力の加速度

u_B が $D_B^{1/2}$ に比例することは単一気泡の場合に認められているが[2~5]，上の関係は気泡群の場合にも同一の関係が成立することを示している。

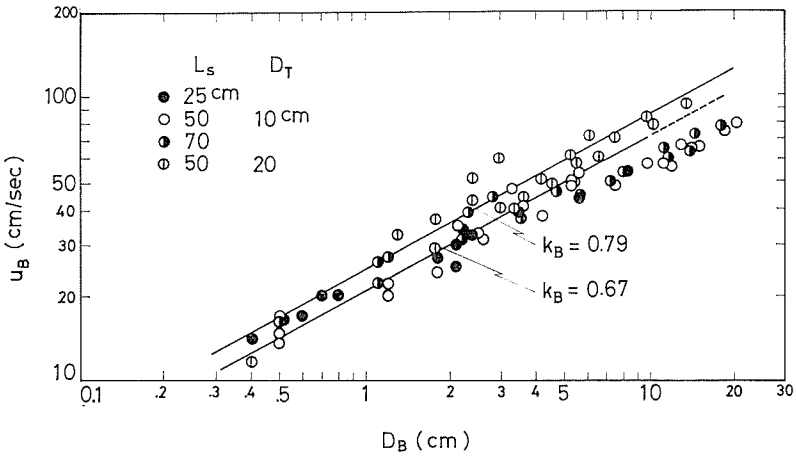

Fig. 8. Rising velocity of bubbles

気泡内粒子密度 ρ_B： ρ_B と D_B との関係は **Fig. 9** のようになる。ρ_B の値は本実験範囲では約 $10\sim30\times10^{-3}$ g/cm^3 で，D_B が大きくなるとともに減少する。これより，層の膨脹をすべて気泡によるものとし，$h=L_f/2$ における気泡の大きさおよび粒子密度から気泡内粒子分布割合 a_p を求めると，**Fig. 10** にみられるように，ほぼ1% 以下であり，後述のように化学反応から求められる a の値の 1/10 以下となる。また図には Davidson[6]，Murray[7] の理論から導かれ，Rowe[8] の実験によって確められた，気泡周囲に拡がるガスである gas cloud 中に含まれる気泡周囲および下部の wake (体積割合 f_w) 内それぞれの粒子割合 a_c，a_w も点綴してあるが，これらと比べても a_p は極めて小さく，気泡内には殆んど粒子はないといえる。

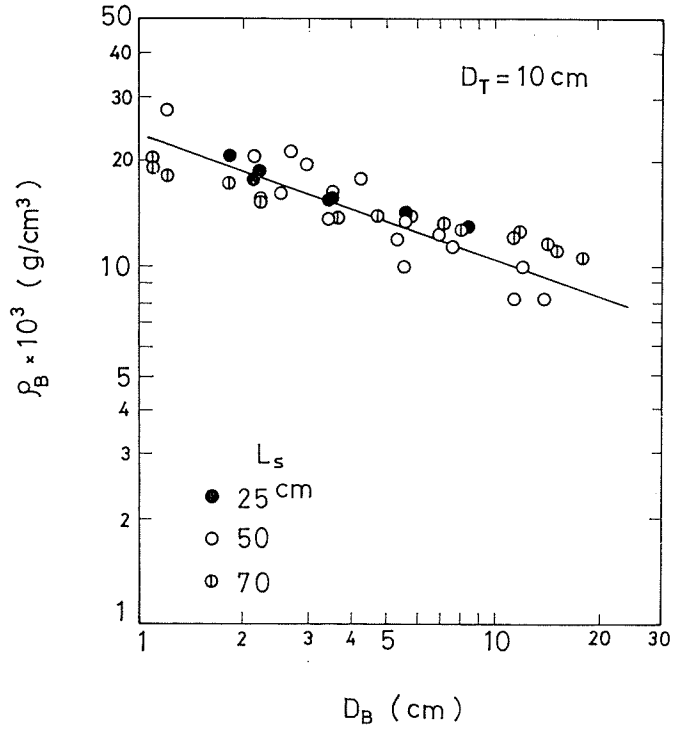

Fig. 9. Particle density in bubble

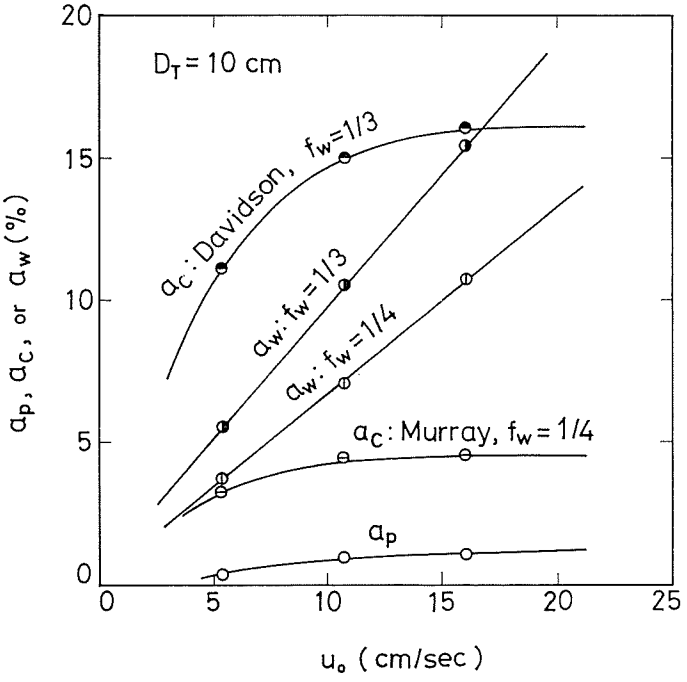

Fig. 10. Weight fraction of particle in bubble phase

3. 一般化二相モデルに含まれる主要因子の実験的検討

3.1 残余濃度特性の測定による二相間ガス交換係数の決定

実験に使用した流動塔は内径 $D_T=8.4$ cm の円筒で，流動化粒子は気泡の挙動の実測の場合と同じ粒子を用いた。流動化ガスは十分乾燥した空気を用い，トレーサーとしては吸着の影響の少ない *He* を用いた。残余濃度の測定にあたっては，あらかじめ一定濃度の *He* を含む空気で流動化しておき，電磁弁によって *He* を等量の空気に切り換える方法により全流量が変化しないようにして出口の *He* 濃度の変化を追跡した。用いた *He* の初濃度は約7% である。トレーサーガスの出口濃度は，気泡相および濃厚相からの混合ガスについて測定する必要があるので，検出端には流動層から出る全ガスが通過するように配慮した。すなわち，流動層全断面に広がる放射状の枠に直径 50 μ，長さ 46 cm の白金線を二重に張ったものを検出端とし，この白金線を対向する二辺とするブリッジに組み，*He* 濃度に対応して変化する非平衡電圧を増幅し，オシログラフで連続的に記録した。

残余濃度曲線の実測値から二相間ガス交換係数を求めるためには，気泡相および濃厚相の流れの状態を規定する必要がある。まず両相ともピストン流れとし，両相間にガス交換を考慮し，$\nu=1-u_{mf}/u_0$ として残余濃度曲線を解析し，二相間ガス交換係数を求めた。この解析に用いた基礎式およびこれに基く非定常特性を **Table 2** に一括して示す。

Table 2 Basic equation and solution

$P\leftrightarrow P$, $\nu=1-u_{mf}/u_0$

Basic equation	Solution
$\dfrac{\partial C_B}{\partial \phi}=-\dfrac{\nu}{\delta}\dfrac{\partial C_B}{\partial h}-\dfrac{Mr}{\delta}(C_B-C_E)$ $\dfrac{\partial C_E}{\sigma\phi}=-\left(\dfrac{1-\nu}{1-\delta}\right)\dfrac{\partial C_E}{\partial h}+\dfrac{Mr}{1-\delta}(C_B-C_E)$ $C_B(0,\ h)=C_E(0,\ h)=0$ $C_B(\phi,\ 0)=C_E(\phi,\ 0)=1$	$C_B(u,\ v)=exp(-Mr\cdot u)\times\left[exp(-Mr\cdot v)\,I_0(2Mr\sqrt{uv})+Mr\int_0^v exp(-Mr\cdot v)\,I_0\times(2Mr\sqrt{uv})\,dv\right]$ $h=1,\ u=v=1,\ \phi=1$ $\dfrac{\partial C_B}{\partial \phi}\fallingdotseq\dfrac{\nu}{2(\nu-\delta)}\,exp-(-2Mr)\,I_1(2Mr)\cdot 2Mr$
or	
$\dfrac{\partial C_B}{\partial u}+\dfrac{\partial C_E}{\sigma v}=0$ $\dfrac{\partial C_E}{\partial v}=Mr(C_B-C_E)$ $C_E(u,\ 0)\fallingdotseq 0,\ C_B(0,\ v)\fallingdotseq 1$ $u=\left(\dfrac{1-\nu}{\nu-\delta}\right)\left[\left(\dfrac{1-\delta}{1-\nu}\right)h-\phi\right]$ $v=\dfrac{\nu}{\nu-\delta}\left(\phi-\dfrac{\delta}{\nu}h\right)$	

解析の結果，気泡単位体積当りの二相間ガス交換係数 K_B と $h=L_f/2$ における気泡の平均径 $\bar{D}_B$ との関係は **Fig. 11** になった。図には Davidson ら[9]，国井ら[10] および Zenz[11] の式による計算値も実線によって示してあるが，図から明らかなように，Zenz による次式の計算値が実測値と最も良く一致する。

$$K_B = \frac{3u_{mf}}{D_B} \qquad (4)$$

3.2 化学反応の測定による気泡相内触媒粒子分布割合の決定

化学反応としては，一次不可逆な表面反応律速反応であること，前述の残余濃度測定実験と同じ温度，ガスおよび流動条件で行なえること，容易に活性の異なる触媒をつくり得ること，および反応率の測定を正確，迅速に行なえること，などを考慮してオゾン接触分解反応を採用し，触媒としては他の実験と同様のシリカゲルに塩化コバルトあるいは硝酸ニッケルをつけたものを用いた。使用した実験装置の概略を **Fig. 12** に示す。反応に用いたオゾンは乾燥酸素をオゾン発生器に通してつくり，これを乾燥空気で 250～800 *p.p.m.* に稀釈して反応装置に送入した。また反応器の入口および出口のオゾン濃度は紫外分光光度計に吸引し，波長 253.7 $m\mu$ における吸収強度によって連続的に分析した。実験条件の範囲は塔径 D_T=8.4 および 20 cm，流速 u_0/u_{mf}≒2～10，静止層高 L_s≒10～100 cm，触媒活性 k_{mf}≒0.1～3.0 sec^{-1} である。

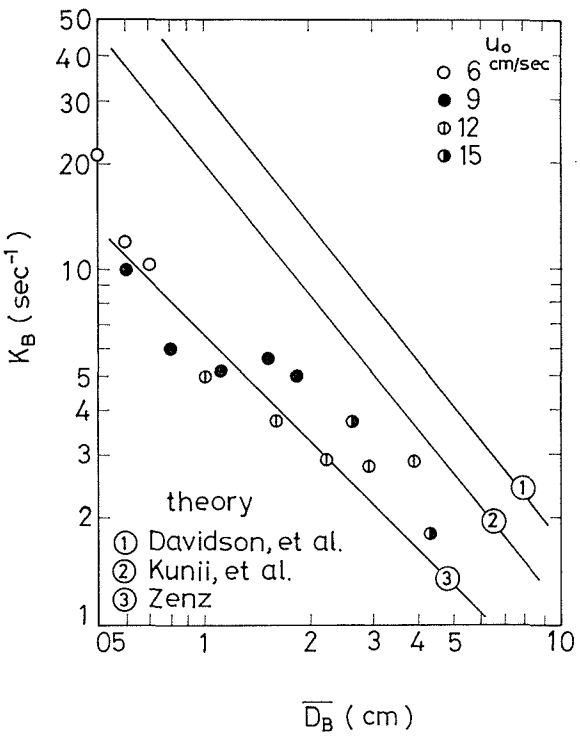

Fig. 11. Gas exchange coefficients between two phases

反応率の実測結果から a は次のようにして求められる。前節に述べた残余濃度曲線の解析に当っては，気泡相，濃厚相ともピストン流れとし，両相間にガス交換のあるモデルが適当であると推定したが，a の解析に当っては，さらにこれを確認する目的で，濃厚相が完全混合である場合，濃厚相に有効な逆混合がある場合についても検討した。まず，一般化二相モデルに含まれる各因子と残余濃度特性ならびに接触反応との関係は次のように表わされる。

残余濃度特性	δ	
	ν	
	a	
	$Mr\,(\equiv KL/u_0)$	
	$Nr\,(\equiv kL/u_0)$	
	$PeB\,(\equiv u_0L/E_Z)$	

すなわち，一般化二相モデルでは残余濃度特性は δ，ν，Mr，PeB の 4 個のパラメーターによって規定されるのに対し，接触反応特性はこの外に，さらに a および Nr の 6 個のパラメーターによって左右される。残余濃度特性の解析では δ および ν は実験条件からそれぞれ

$$\delta = \frac{L_f - L_{mf}}{L_f} \qquad (5)$$

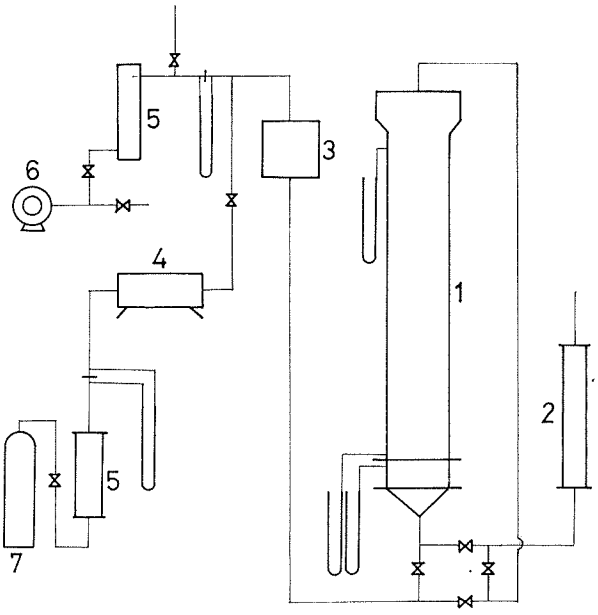

Fig. 12. Schematic diagram of experimental apparatus for the reaction of catalytic ozone decomposition

$$\nu = \frac{u_0 - u_{mf}}{u_0} \qquad (6)$$

と与えられ，PeB は上述のように ∞ と近似して残る1個の未知因子 Mr を求めこれから K を決定した。一方，Nr は触媒活性 k を実測によって直接求めることにより直ちに与えられるので，接触反応の実測結果から残る唯一の未知パラメーターである a を求めることが可能になる。以上の立場で a を既述の数種のモデルに基いて求めてみた結果，両相ともピストン流れとするモデルが最も合理的に実測結果を説明できることが明らかになり，残余濃度特性の解析の際に用いた仮定が妥当であることが示された。このモデルによって算出された a の値を **Fig. 13** に示す。図から，a は静止層基準の触媒活性 k_s すなわち化学反応速度には影

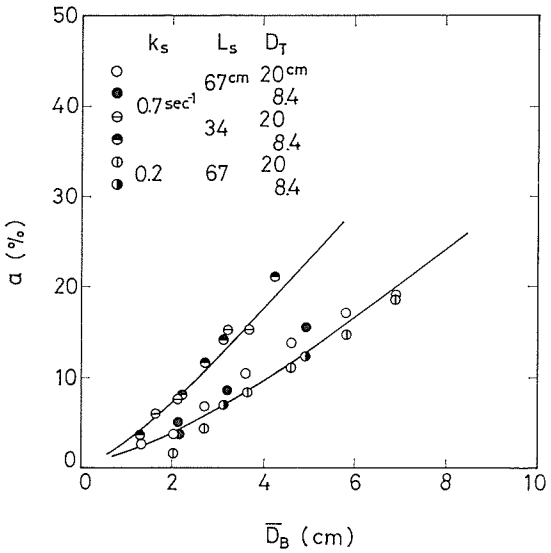

Fig. 13. Weight fraction of catalyst in bubble phase calculated from chemical condersion

響されない物理量であり，静止層高 L_s がは同じであれば塔径 D_T が異なっても，前述の層平均気泡径 $\bar{D}_B$ によって一義的に定められることが明らかである。なお，L_s によって a が異なるのは，L_f が変化すると流動化による層膨脹率 $(L_f-L_s)/L_s$ が異なることによるものである。

4. 流動層内での濃度分布の測定

以上の流動層反応の研究においては，すべて流動層の出口の反応率だけを測定してモデルの検討を行なっているが，この方法では流動層内部での反応進行状況が明らかでないので不十分である。そこで，本研究では，流動層内部での反応の進行度を実測し，モデルの検討を行ったな。

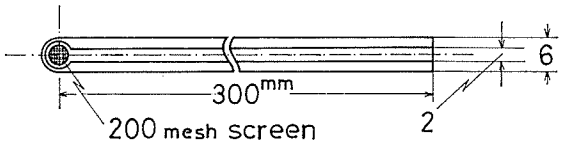

Fig. 14. Gas sampler used

4.1 測定装置と方法

塔径 $D_T=20$ cm の流動層を用い，3.2で述べたと同様の触媒を用いてオゾン分解反応を行ない，**Fig. 14** に描かれているようなサンプラーにより層内各位置からガスを連続的に吸引分析して，半径方向および層高さ方向のオゾン濃度分布を測定した。

4.2 測定結果

半径方向濃度分布：測定結果の一例を **Fig. 15** に示した。図から明らかなように層内は半径方向に濃度分布があり，これは気固接触状態が濃厚相より気泡相の方が悪く，かつ従来多くの観測結果が示しているように，気泡群が層の中心部に集まりやすいことに起因するものである。

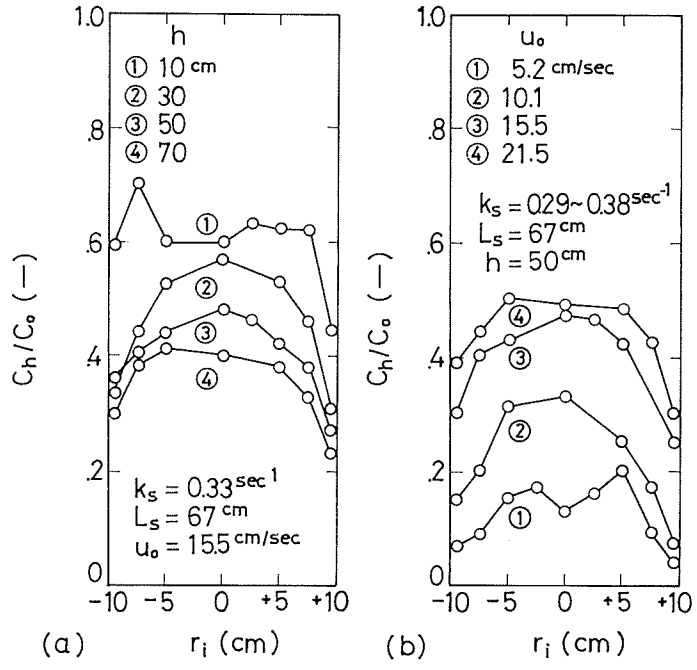

Fig. 15. Radial gas concentration profiles

高さ方向濃度分布：前述の半径方向濃度分布から，層内 h なる高さでの平均ガス濃度 $\bar{C}_h$ を次式によって求めて **Fig. 16** に示した。

$$\bar{C}_h = \frac{\sum \bar{C}_{hi} \cdot S(r_i)}{\sum S(r_i)} = \frac{\sum \bar{C}_{hi} S(r_i)}{(\pi D_T^2/4)} \qquad (7)$$

一般に $\bar{C}_h/C_0$ は $h=5\sim10$ cm の範囲で急激に低下し，それ以上の高さでは低下のしかたは次第にゆるやかになる。静止層高 $L_s=34$ cm の $\bar{C}_h$ の曲線は $L_s=67$ cm の曲線とスムーズに重なることから，流動層の静止層高を高くしても下部の反応率には変化を与えない。すなわち層の積み上げ効果はないことが確認された。一方，$L_s=9.6$ cm の場合には $h=5$ cm と 10 cm における $\bar{C}_h$ にはほとんど差がなく，ガス分散板直上では粒子の激しい運動のために，ガスが完全混合に近いと考えられる。そこで完全混合の仮定の下に次式

$$C_h = 1/\{1+(k_s L_s/u_0)\} \qquad (8)$$

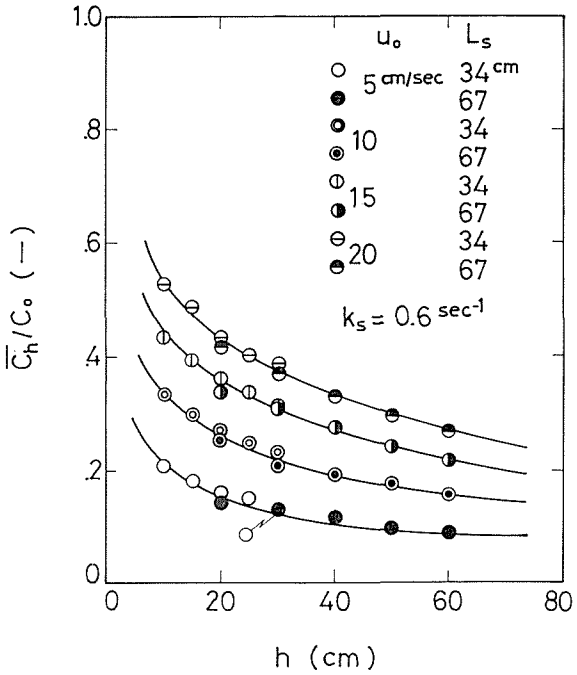

Fig. 16. Longitudinal gas concentration profiles

で反応率を計算し，実測値と比較した結果，**Table 3** のように極めてよく一致した。この結果は，分散板直上付近ではガスの流れは化学反応に対して完全混合流れと仮定して計算できることを示すものといえよう。

Table 3 The values of $C_h(1)/C_0$ at low bed height ($I_{mf}=9.6$ cm)

k_s (1/sec)	u_0 (cm/sec)	$C_h(1)/C_0$ calc. (—)	$C_h(1)/C_0$ exp. (—)
0.2	5	0.72	0.71
	10	0.84	0.83
	15	0.89	0.88
	20	0.91	0.91
0.6	5	0.47	0.45
	10	0.63	0.63
	15	0.72	0.72
	20	0.78	0.77
1.0	5	0.34	0.35
	10	0.51	0.52
	15	0.61	0.60
	20	0.68	0.67

気泡相および濃厚相内ガス濃度分布： 二相モデルの評価にあたって，気泡相，濃厚相内の濃度分布を分離して求めることは，それぞれの相での化学反応の進行の状態を知ることによって流動接触反応装置の特性を把握する上で重要な意味をもつものと考えられる。そこで，上述の

$\bar{C}_h$ の測定値から次の方法で両相の濃度分布を分離算出した。すなわち，本実験のように層内からガスを連続的に吸引している場合は，ガスサンプラーが前述の gas cloud からガスを吸引している平均時間割合は

$$\delta = \frac{2}{3}\cdot\frac{D_c\cdot f_B}{u_B} \tag{9}$$

であるから，気泡相，濃厚相のガス濃度をそれぞれ C_B および C_E として

$$\bar{C}_h = \delta C_B + (1-\delta)\, C_E \tag{10}$$

である。一方，層出口で捕集したガスの平均濃度を $C_h(1)$ とすると

$$C_h(1) = \nu C_B + (1-\nu)\, C_E \tag{11}$$

であるから，両式から

$$C_B = \{(1-\delta)\, C_h(1) - (1-\upsilon)\, \bar{C}_n\}/(\nu-\delta) \tag{12}$$

$$C_E = \{\nu\bar{C}_h - \delta C_h(1)\}/(\nu-\delta) \tag{13}$$

と求められる。(9) 式中の gas cloud の直径 D_c は気泡の直径を D'_B とすると，Murray の式から

$$\frac{D_c}{D'_B} = \left(\frac{\alpha}{\alpha-1}\right)^{1/3},$$

$$\alpha = \frac{u_B\varepsilon_{mf}}{u_{mf}} \tag{14}$$

また，D'_B, f_B, u_B は実測から与えられるとして，これらの式から C_B および C_E の層内分布を求めると **Fig. 17** のようになる。図をみると，C_B の減少の様子から気泡相ガスの流れはほぼピストン流れであることがわかる。また，C_E についても層上部では一様に減少していることから，濃厚相の流れもピストン流れに近いことが推察される。なお，C_B, C_E とも $h=0$ で必ずしも 1 でなく，層低部でガスの混合が起っていることを示している。特に C_E は分散板直上で急激に減少しているが，これは，さらに，層内での化学反応は層下部では濃厚相での反応が支配的になっていることを示すものである。

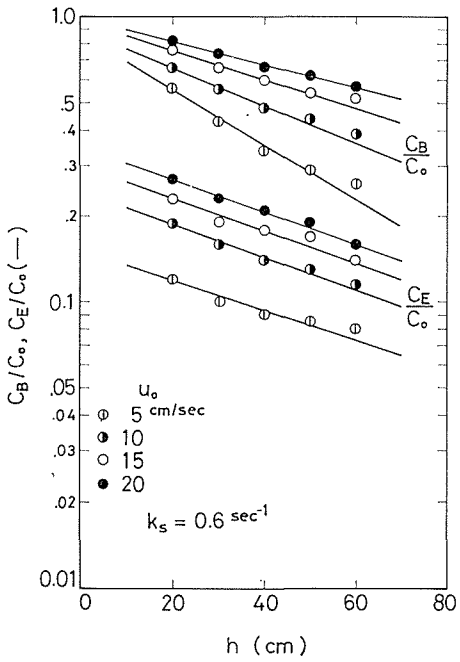

Fig. 17. Gas concentration within bubble and emulsion phases

5. 流動層接触反応率の推算

5.1 一般化二相モデルの主要因子の推算法

以上で流動層内の気泡の挙動および反応モデルに含まれる各因子と気泡の挙動の関連が十分に考察されたはいいがたいが，現段階で一般化二相モデルに基づいて化学反応率を推算する方法をまとめてみよう。

二相間ガス交換係数の推算： 残余濃度特性から求められた実測値は Zenz の理論式から推算される値と最も良く一致する。そこで Mr は次式によって算出することにする。

$$Mr = K_B \delta L_f / u_0$$
$$= (3u_{mf}/D_B) \cdot \delta L_f / u_0 \qquad (15)$$

気泡相内触媒分布割合の推算： Davidson あるいは Murray の理論によれば，**Fig. 18** に示したように，気泡相を形成するのは gas cloud に他ならない。Murray によれば，gas cloud の直径は (14) 式で表わされ，一方，Davidson によれば次式で表わされる。

$$\frac{D_c}{D'_B} = \left(\frac{\alpha+2}{\alpha-1}\right)^{1/3} \qquad (16)$$

このような gas cloud に含まれる触媒粒子は前述のように気泡内に含まれる粒子，気泡下部の wake に含まれる気泡との体積割合が f_w の粒子，および気泡，wake 周辺の粒子であるから，これらの a に対する寄与をそれぞれ a_p，a_w および a_c とすると

$$a = a_p + a_w + a_c \qquad (17)$$

とすることができ，a_w および a_c はそれぞれ

$$a_w = \frac{f_w}{1-f_w} \cdot \frac{L_f - L_{mf}}{L_{mf}} \qquad (18)$$

$$a_c = \frac{1}{1-f_w} \cdot \frac{L_f - L_{mf}}{L_{mf}} \cdot \left(\frac{D_c^3}{D_B'^3} - 1\right) \qquad (19)$$

で与えられる。a_p は，Fig. 10 から明らかなように，a_c，a_w に比べて小さいので無視し，a_w と a_c から a を計算して化学反応実験の結果から求めた a と比較してみると **Fig. 19** のようになり，両者は良く一致する。そこで a の推定は (17) 式によるものとする。

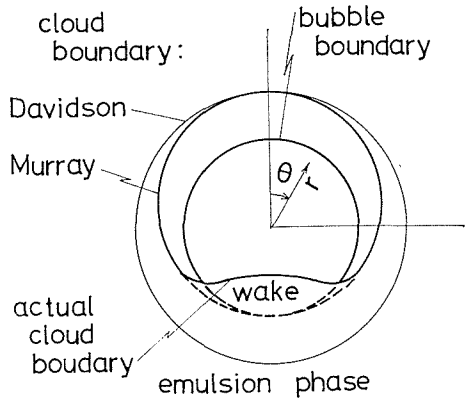

Fig. 18. Gas cloud

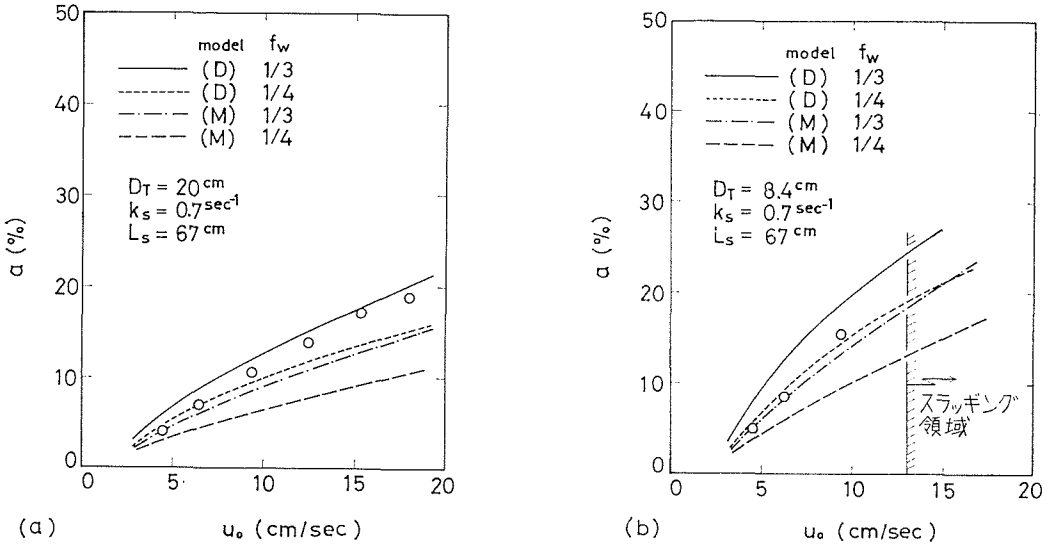

Fig. 19. Estimation of a

流動層内のガスの流れ： 化学反応率からの a の算出および層内ガス濃度分布の実測結果から，気泡相，濃厚相ともガスの流れはほぼピストン流れであることが示され，さらに Table 3 では層低部でガスは完全混合流れであることが指摘された。そこで，層全体で両相ともピストン流

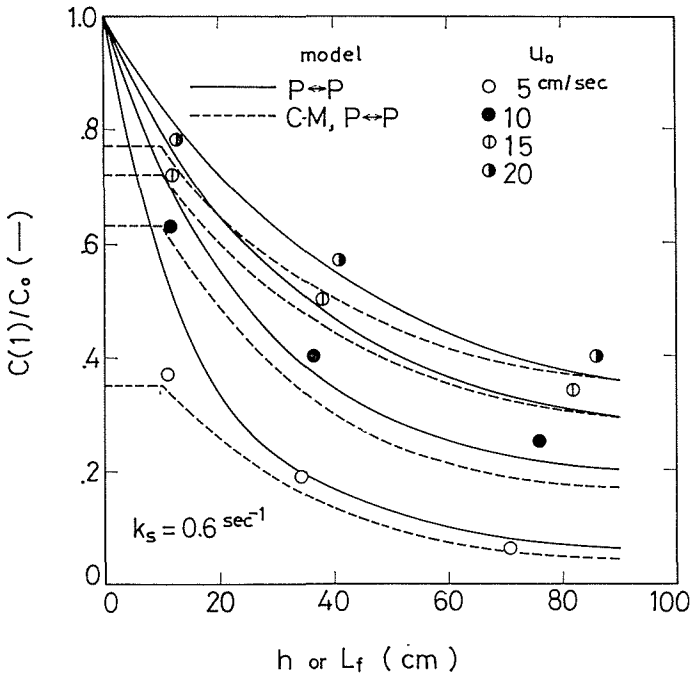

Fig. 20. Estimation of mean gas concentration at reactor exit

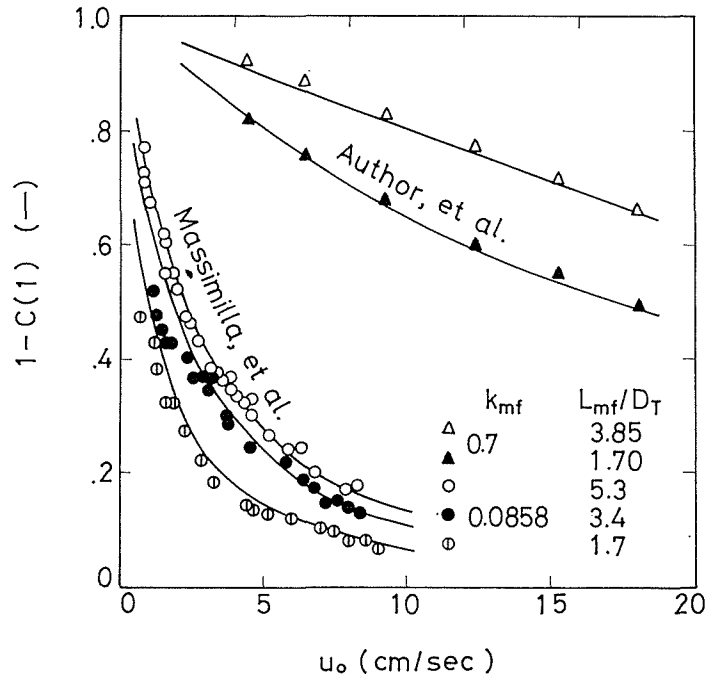

Fig. 21. Estimation of chemical conversion

れとした場合と，$h \leqq 10$ cm の範囲だけは完全混合槽とした場合の反応率を，層を 10 cm の高さに区切り，一般化二相モデルに基いて分割計算して実測値との適合性を比較してみると **Fig. 20** のようになる。図から，反応率の計算にあたっては，層の高さがそんなに低くなければ層低部に特に完全混合状態を考慮する必要がないことが明らかである。

5.2 反応率の推算例

触媒活性，層高，ガス流速，その他の操作条件を与え，前節で述べた各式によりモデル中のパラメーターを求めて反応率を計算し，既往の化学反応実験の結果と比較した一例を **Fig. 21** に示す。図中の実線は計算値を示すもので，この計算にあたっては D_e を (16) 式で，また $f_w=1/3$ と与えた。これをみると，著者らと Massimilla ら[12] の実験条件がかなり異なっているにもかかわらず，計算曲線と実測値の一致性は両者に差なく極めて良い。したがって，このような方法によってかなり広範囲な操作条件での反応率の予測が可能であると思われる。

結　論

気固系流動接触反応装置の反応成績を予測することを目的として，まず，既往の反応モデルを包括する一般化二相モデルを考え，これに基づいて，含まれる各パラメーターの反応率に及ぼす影響を検討し，二相間ガス交換係数 K と気泡相内触媒分布割合 a が最も重要なパラメーターであることを明らかにした。次いで，層内の気泡群の挙動の実測，ガス混合実験，および化学反応実験を行ない，反応モデル中の全てのパラメーターを操作条件だけから推算する方法を導いた。さらに，この方法による推算値と，著者らおよび操作条件の異なる既往の化学反応率の実測値とを比較した結果，両者に満足すべき一致をみた。このことから，このような方法によってかなり広範囲な操作条件での反応率の予測が可能であるといえる。

付　記

この研究は，合成化学工学科，化学反応工学講座において研究室の主要テーマの一つとして過去約7年間にわたって行なわれたもので，現在病気療養中の荒井助教授はじめ，卒論，修論研究としてこれに携わった多くの方々の努力に負うものである。ここで，これらの方々に深く感謝する。

Literature cited

1) Toomy, R. D. and Johnstone, H. F.: Chem. Eng. Progr., **48**, 220 (1952).
2) Davidson, J. F., Paul, R. C., Smith, M. J. S. and Duxbury, H. A.: Trans. Instn. Chem. Engrs., **37**, 323.
3) Harrison, D. and Leung, L. S.: Trans. Instn. Chem. Engrs., **40**, 146 (1962).
4) Rowe, P. N. and Partridge, B. A.: Trans. Instn. Chem. Engrs., **43**, 157 (1965).
5) 桐栄, 松野, 石井, 小島: 化学工学協会第3回総合シンポジウム予稿集, p. 32 (1964).
6) Davidson, J. F.: Trans. Instn. Chem. Engrs., **39**, 290 (1961).
7) Murray, J. D.: J. Fluid Mech., **22**, 57 (1965).
8) Rowe, p. N.: Chem. Eng. Progr. Symp. Series, **58** (38), 42 (1962).
9) Davidson, J. F. and Harrison, D.: "Fluidised Partides" (London: Cambridge Univ. Press) (1963).
10) Kunii, D. and Levenspiel, O.: I. and E. C. (Fund.), **7** (3), 446 (1968).
11) Zenz, F. A. and Othmer, D. F.: "Fluidization and Fluid Particle Systems" (New York: Reinhold,), p. 278 (1960).