



Title	気固系流動接触反応装置設計のための数学モデル
Author(s)	小林, 晴夫; Kobayashi, Haruo; 荒井, 深 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 35, 407-418
Issue Date	1964-06-30
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/40729">https://hdl.handle.net/2115/40729</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	35_407-418.pdf



# 気固系流動接触反応装置設計のための数学モデル

小林 晴 夫  
荒 井 深

## New Mathematical Model for the Design of Gas-Solid Fluidized Catalytic Reactors

Haruo KOBAYASHI  
Fukashi ARAI

### Abstract

A new computational model is proposed to describe the kinetics of complex reactions in fluidized bed. The generalized two phase model, previously reported, for the first-order irreversible reaction is reviewed and discussed briefly in relation to the new model. The new model consists of an adequate combination of  $P \leftrightarrow P$  or  $P \leftrightarrow C$  model for taking into account the characteristic distribution of the fluidized state along the flow axis.

Analytical treatments of this new model are developed for a typical complex reaction  $A \rightarrow B \rightarrow S$ , in which  $B$  is the desired product.



気固系流動接触反応装置は、温度制御性がすぐれているなどの多くの長所をもっているの  
で、今後ますますいろいろな反応の工業化の際に、採用されていくと考えられるが、過去 20  
年余り多くの研究<sup>1)</sup>にもかかわらず、その設計および操作の多くは、試行錯誤的手法および経  
験的要素に頼っている現状である。

これを科学的基礎にたつて、合理的に設計できるようにするためには、流動層内の流動状  
態を表す物理的因子および反応の性質を表す化学的因子について実験的に研究すると同時  
に、この物理的および化学的諸因子が、流動層内での化学反応に対して、どのような関係にあ  
るかを示す数学モデルが確立していることが一番必要なことである。

又、気固系流動接触反応装置に用いる触媒粒子はシリカ・アルミナ系のものも多く、かなり  
共通点があるから、ある反応を流動層を用いて工業化する場合に、工業規模での流動特性を示  
す物理的諸因子が過去のデータの整理などから定量的に推定できるようになれば、その反応  
についての実験室での速度論的研究の結果を加え、これら物理的因子および化学的因子の反応  
への関係を示す数学モデルを用いて、その最適操作条件を見つけることが可能になる。

以上の観点から、著者らは、現在までの諸実験結果の検討を行ない、反応に関与すると思  
われる重要な諸因子を含む一般化モデルをまず一次不可逆反応について発展させ、その諸因子

の反応結果に対する相対的重要度を線図の形で示し、過去種々提出されている数学モデルにつき、統一的な立場より検討を行なった<sup>9)</sup>。

しかし、工業的には、このような一次不可逆反応は、石油のクラッキングなどの場合には近似的に成立するが、一般にはむしろ選択性が問題となるような複合反応が対象となることが多いと考えられる。

その選択性が温度の影響を非常に受ける場合に、固定層による工業化では、温度分布が避け難いので、温度制御性の点で、流動層が有利と考えられるが、又一方、流動層では、流体混合、気固接触不良などが選択率および反応率に対して不利に働くことが予想される。それであるから、複合反応の工業化の際に、反応装置の形式として流動層が適するか否かの判断は非常に大切な事になる。この際にも、先に述べた様に、複合反応を取扱う上で適した数学モデルが開発されており、その中で用いる物理的因子及び化学的因子が知るうる場合には、電子計算機を用いて計算することによって反応成績のおおよその知見をえることができるから、実験も最小限にし、時間と経費を節約できる事になる。

先に提出したモデル<sup>9)</sup>では、濃厚相での流体混合の効果を、拡散モデルを用いて考慮しているため、このような複雑な反応を取扱えるように拡張する場合は、計算がかなり複雑になる事が避け難いという欠点をもっている。しかし、この欠点は、濃厚相での流体混合の効果を、完全混合槽列又はピストン流と完全混合流の直列の適当な組合せで表現することにより取り除くことができる。

更に、この流動層をいくつかの区分にわけて表現するという考え方を導入することによって、流動層の高さ方向で流動状態、気泡の状態などが異なるという場合も取扱うことができるようになり、先のモデルの他の欠点の一つを解決することができるようになる。

以上のように、先に提出したモデルを、複合反応のような複雑な反応、更に高さ方向での諸因子の分布も容易に取り扱えるようにし且つその計算の際に、電子計算機を利用に適するようなモデルへと発展させるのが目的である。

### (I) 先に提出したモデルの概要

気泡が存在することによる流動層内の不均一性を重視して発展された二相モデルを一般化し、諸因子の反応に対する影響を知ることにより、過去に提出された種々の数学モデル<sup>2), 4), 10), 11)</sup>で用いられている諸仮定の妥当性を検討した。

考慮した因子は  $\nu$ ,  $\delta$ ,  $M_r$ ,  $D_a$ ,  $a$ ,  $B_0$  の6ヶであり、その内容は、

$\nu$ …流動層に送り込まれる気体のうち、気泡として通過するものの体積割合。

$\delta$ …流動層内の粒子内空隙も含めた全空間体積に対する気泡群の占める体積割合これは、気泡が上昇する際に、通過する断面の、全通過可能な空隙断面積に対する割合を示し気固系接触反応では直接には反応に関与しないが、滞留時間分布に関係する重要な因

子である。

$a$ …流動層内の全触媒のうち、気泡内に分散している触媒の割合。

$D_a$ …一次不可逆反応の Damköhler number であり、全触媒の重量を  $W$ 、体積を  $V$  とし、触媒単位重量当りの速度恒数  $k_W$ 、を単位体積当りのそれを  $k_V$ 、送入気体の体積速度を  $F$  で表わせば、 $D_a = k_W W / F = k_V V / F$  又流動層高を  $L_0$ 、気体の空塔基準線速度を  $U_0$  とすれば  $D_a = k_V L_0 / u_0$  で表わされる。

$M_r$ …いわゆる cross-flow ratio<sup>1)</sup> と呼ばれるものに相当し、気泡群が上昇する際に、単位時間、流動層見掛け単位体積当りに、濃厚相と乱流フラックス等により気体を交換する割合  $K$  と  $D_a$  で述べた  $L_0$ 、 $u_0$  を用いて表わすと、 $M_r = KL_0 / u_0$  又、流動層の見掛け体積を  $V_0$  とすると  $M_r = KV_0 / F$  で表わされる。 $M_r / \nu$  は、気泡が上昇中にその体積の何倍に相当する気体交換を行なうかを示している。

$B_0$ …濃厚相の不完全混合の程度を示すもので、Bodenstein number である。不完全混合を拡散モデルで表現し、乱流拡散係数  $E$ 、濃厚相内での気体の線速  $u_e (= (1-\nu)u_0 / (1-\delta)\epsilon)$  ( $\epsilon$  = 空隙率) とすると、 $B_0 = u_e L_0 / E$ 。

なお一つの気泡内のガス組成は均一で完全混合とみなされ、気体交換を濃厚相と行ないつつ一定速度で上昇するとすれば、数式の上からみると、一定断面積を有する気泡相を一定速度で、ピストン流が流れるとした場合と同じになるので、気泡相の逆混合は無視した。

又気泡が存在したとしても、気泡と濃厚相の間の気体交換が非常に大きい場合には、事実上、均一相として取扱うことが出来る。すなわち、上の二相モデルで  $M_r \rightarrow \infty$  とした場合は、拡散モデルになる。

#### 基礎式および境界条件

$$\frac{dC_b}{dX} + a_1 C_b = a_2 C_e \quad (1)$$

$$\frac{d^2 C_e}{dX^2} + b_1 \frac{dC_e}{dX} + b_2 C_e = b_3 C_b \quad (2)$$

$$\left. \begin{aligned} C_b(0^+) &= 1.0 \\ C_e(0^+) - \frac{1}{B_0} \frac{dC_e(0^+)}{dX} &= 1.0 \\ \frac{dC_e(1^-)}{dX} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

$$\left. \begin{aligned} a_1 &= (M_r + a D_a) / \nu \\ a_2 &= M_r / \nu \\ b_1 &= B_0 \\ b_2 &= -B_0 \{ M_r + (1-a) D_a \} / (1-\nu) \\ b_3 &= -B_0 \cdot M_r / (1-\nu) \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

ただし,  $b$ ,  $e$  は夫々に気泡相および濃厚相を表わし, 又濃度  $C$  および入口からの距離  $X$  は夫々入口反応物質濃度, 全層高を基準として, それに対する比で表わした無次元化濃度および無次元化距離である。

解は,

$$C_b(X) = A_1 \exp(P_1 X) + A_2 \exp(P_2 X) + A_3 \exp(P_3 X) \quad (5)$$

$$C_e(X) = B_1 \exp(P_1 X) + B_2 \exp(P_2 X) + B_3 \exp(P_3 X) \quad (6)$$

$$C(1) = \nu C_b(1) + (1-\nu) C_e(1) \quad (7)$$

ただし,  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$  は次の (8) 式の根

$$Q(P) = P^3 + (a_1 + b_1) P^2 + (a_1 b_1 + b_2) P + (a_1 b_2 - a_2 b_3) = 0 \quad (8)$$

$A_i$ ,  $B_i$  は

$$q_1(P) = a_2 / (P + a_1) \quad (9)$$

$$q_2(P) = (P + b_1) / b_1 \quad (10)$$

$$q_3(P) = P \exp(P) \quad (11)$$

で表わし,

$$Q = \begin{vmatrix} q_1(P_1) & q_1(P_2) & q_1(P_3) \\ q_2(P_1) & q_2(P_2) & q_2(P_3) \\ q_3(P_1) & q_3(P_2) & q_3(P_3) \end{vmatrix} \quad (12)$$

$$N_1 = \begin{vmatrix} q_2(P_2) & q_2(P_3) \\ q_3(P_2) & q_3(P_3) \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} q_1(P_2) & q_1(P_3) \\ q_3(P_2) & q_3(P_3) \end{vmatrix} \quad (13)$$

$$N_2 = \begin{vmatrix} q_1(P_1) & q_1(P_3) \\ q_3(P_1) & q_3(P_3) \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} q_2(P_1) & q_2(P_3) \\ q_3(P_1) & q_3(P_3) \end{vmatrix} \quad (14)$$

$$N_3 = \begin{vmatrix} q_2(P_1) & q_2(P_2) \\ q_3(P_1) & q_3(P_2) \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} q_1(P_1) & q_1(P_2) \\ q_3(P_1) & q_3(P_2) \end{vmatrix} \quad (15)$$

とおくと,

$$B_1 = N_1 / Q, \quad B_2 = N_2 / Q, \quad B_3 = N_3 / Q \quad (16)$$

$$A_1 = B_1 q_1(P_1), \quad A_2 = B_2 q_1(P_2), \quad A_3 = B_3 q_1(P_3) \quad (17)$$

で表わされる。

上のモデルで,  $a \rightarrow 0$  としたものは, May のモデル<sup>11)</sup>, さらに  $B_0 \rightarrow 0$  又は  $\infty$  としたものは Johnstone 等のモデル<sup>4)</sup> に相当する。

実際には, 一般に気泡内に触媒粒子が分散しており<sup>8), 10), 13)</sup>, 又濃厚相内は不完全混合である。

それを, 上のような仮定を用い取扱いを簡単化すると, 例えば  $a=0$  とすることは, 接触効率が余り高くない場合に, かなり大きな誤差を生ずることになり, 又濃厚相が不完全混合で

あるのに、これをピストン流又は完全混合で近似することは、接触効率が大きな場合には、大きな誤差を生ずることになり、望ましくない<sup>5),6)</sup>。

$\nu$ の算出には、流動開始速度  $u_{mf}$  以上の気体が、気泡として上昇するという実験事実<sup>13)</sup>に基づいて行なえるが、この  $u_{mf}$  に比し非常に大きい流速範囲で操作されることも工業的にはよく行なわれており、この際には、 $\nu=1$  と近似しうる。

$\nu=1$  の仮定が成立する場合には、上の計算は簡単となり、

$$C(1) = \{D_1 \exp(P_1) + D_2 \exp(P_2) + D_3 \exp(P_3)\} / (D_1 + D_2 + D_3) \quad (18)$$

ただし、

$$\left. \begin{aligned} D_1 &= \{\exp(P_3) - \exp(P_2)\} / q(P_1) \\ D_2 &= P_2 / P_1 \{\exp(P_1) - \exp(P_2)\} / q(P_2) \\ D_3 &= P_1 / P_3 \{\exp(P_2) - \exp(P_1)\} / q(P_3) \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

$$q(P) = P + M_r + aD_a \quad (20)$$

又、 $P_1, P_2, P_3$  は次(21)の式の根。

$$\begin{aligned} Q(P) &= P^3 + (M_r + aD_a)P^2 - B_o \{M_r + (1-a)D_a\}P \\ &\quad - B_o \{M_r + a(1-a)D_a\}D_a = 0 \end{aligned} \quad (21)$$

$$B_o = u_0 L_0 / \{(1-\delta)\epsilon E\}$$

このモデルで  $a \rightarrow 0$  としたものが Van Deemter<sup>2)</sup>,  $B_o \rightarrow 0$  又は  $\infty$  にしたものが Lewis 等<sup>10)</sup>のモデルに相当するが、これらの仮定の導入による単純化の誤差が、無視できない程度になりうることは、先の  $\nu \neq 1$  の場合について指摘したと同様である<sup>5)</sup>。

## (II) 新しいモデルの提出

### (1) 複合反応を取扱う場合

先のモデルを、複合反応にも適用できるように、拡張する場合には、その解析的取扱いは次のような理由により、きわめて複雑になる。すなわち、基礎式は多元の連立二階微分方程式となるため、複合反応が一次反応の組合せで表わせる場合にも、多次代数方程式の根を求め、この複雑な関数の形で解を得なければならないし、更に一次以外の反応の場合には、解析解は得られず、数値解を試行錯誤により求めなければならない。

このように、解析的取扱いが複雑になる原因は、先に指摘したように、濃厚相の流体混合の効果を、拡散モデルを用いて表現したことにある。

拡散モデルが、流動層に対し適用できるためには、濃厚相での流体および粒子の運動が全く、ランダムである場合であり、大型装置では、この仮定は、かなり満足されると考えられる。又流動層全体を拡散モデルで近似表現しようとした人々の研究成果<sup>12),14)</sup>によって、今二相モデルの立場から、濃厚相の不完全混合の程度を、ある程度、推定できることも、見のがすことが

できない。

このように、濃厚相の混合を、拡散モデルで表現することは、長所があるが、複合反応を取扱う際には、複雑になりすぎるという欠点をもっている。

先に Lanneau<sup>8)</sup> は、小型流動層では、壁を伝わって降下し、それに伴って気体が逆流する事が逆混合の原因とみなした二相モデルを提出している。この場合には、複合反応の取扱いという点から考えると、計算は簡単になり好ましいが、このモデルの根拠となる実験の精度にも問題があり、又大型装置への適用性にも疑問があると云えよう。

このようなことから、先に行なった濃厚相を拡散モデルで表わすことの長所を生かし、且つ複合反応を比較的簡単に取扱うようにすることが望ましいと考える。

均一相の場合が、流体混合の程度を表現するのに、拡散モデル同様よく用いられるものに完全混合槽列モデルがある。

この両者の間の関連性については、例えば Kramer 等<sup>7)</sup> は、デルタ応答における分散の対応性を検討し、 $B_0$ ,  $n$  (槽数) の間に、 $B_0$ ,  $n$  小なる範囲で、 $n \doteq B_0/2+1$ , 大なる範囲で  $n \doteq B_0/2$  の関係を導いている。反応に関しての対応性は、必ずしもこれと一致しないが<sup>9)</sup>、反応率が余り大きくない範囲では、近似的に成立する<sup>1)</sup>。

以上の事情から、過去の多くの研究成果を活用でき、かつ大型装置における複合反応をかなりの精度で簡単に取扱うことができるように、次のモデルを考える。

すなわち、流動層を  $n$  ケの基本単位の直列組合せとし、それぞれの基本単位は、気泡相をピストン流、濃厚相を完全混合とし、両相間に気体の交換を考える  $P \leftrightarrow C$  モデル<sup>5), 6)</sup> を適用できるものとする。今、 $i$  番目の基本単位における反応に関与する諸因子は先のモデルの記号に  $i$  の suffix をつけて用いるとそれぞれ、

$V_i \cdots u_{mf}$  以上が気泡として上昇するとすれば  $\nu$  と同じ。

$\delta_i \cdots$  高さ方向に分布がない場合は  $\delta$  と同じ。

$a_i \cdots$  高さ方向の分布ないとき  $a$  と同じになるが、基本単位中の触媒量  $W_i$  が同じでなく  $W_i = W/n$  の関係が成立しないときは当然変るが、ここでは分布を考えないから  $a$  と同じ。

$(M_r)_i \cdots K_i(L_0)_i/u_0$  で高さ方向の分布なしの場合には、 $K_i = K$ ,  $(L_0)_i = L_0/n$ , となり  $(M_r)_i = M_r/n$  となる

$(D_a)_{ji} \cdots$  複合反応には、一般に  $k_j C_{i0}^{m-1} (L_0)_i / u_0$  ( $m$  次反応) で表わされ、全体の  $(D_a)_j$  は  $(D_a)_j = k_j C_{i0}^{m-1} L_0 / u_0$ ,  $(D_a)_{ji} = (D_a)_j / n$  となる。 $j$  は  $j$  番の反応を表わす。

今、 $s$  番目の物質について、基礎式をたてると、

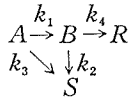
$$\nu_i \frac{dC_{bsi}}{dX_i} - (M_r)_i (C_{bsi} - C_{esi}) - a_i r_{bs} = 0 \quad (22)$$

$$(1-\nu_i) \left\{ C_{esi}(0^-) - C_{esi} \right\} + (M_r)_i \left\{ \int_0^1 C_{bsi} dX_i - C_{esi} \right\} - (1-a_i) r_{es} = 0 \quad (23)$$

$C_{bsi}$  および  $C_{esi}$  は、それぞれ  $i$  番目の基本単位における、 $S$  物質の気泡相及び濃厚相での無次元化濃度を示す。又  $C(0^-)$  はある成分の、 $i$  番目の基本単位に入る前の無次元化濃度を示す。又無次元化濃度の基準には、流動層前の反応物質濃度をとる。

$r_{bs}$  および  $r_{es}$  はそれぞれ  $S$  物質の気泡相、濃厚相での反応速度に関する項で  $S$  及び他物質の濃度おそび各  $(D_a)_{ji}$  の関数である。

今、具体的にするため、次のような一次反応の複合反応において、 $B$  が目的生成物である場合を考える。



反応に関与する Damköhler number として

$$(D_a)_{1i} = (k_{1i})_W W_i/F, \quad (D_a)_{2i} = (k_{2i})_W W_i/F, \quad (D_a)_{3i} = (k_{3i})_W W_i/F, \quad (D_a)_{4i} = \{(k_{1i})_W + (k_{3i})_W\} W_i/F, \\ (D_a)_{5i} = \{(k_{2i})_W + (k_{4i})_W\} W_i/F, \quad k_{ji} = k_j, \quad W_i = W/n, \quad a_i = a, \quad \nu_i = \nu.$$

であり、

基本式は、

$$\frac{dC_{bAi}}{dX_i} + a_{1i} C_{bAi} = a_{2i} C_{eAi} \quad (24)$$

$$a_{4i} \int_0^1 C_{bAi} dX_i = (1+a_{3i}) C_{eAi} - C_{eAi}(0^-) \quad (25)$$

$$\frac{dC_{bBi}}{dX_i} + b_{1i} C_{bBi} = a_{2i} C_{eBi} + b_{2i} C_{bAi} \quad (26)$$

$$a_{4i} \int_0^1 C_{bBi} dX_i = (1+b_{3i}) C_{eBi} - b_{4i} C_{eAi} - C_{eBi}(0^-) \quad (27)$$

ただし、 $a_{ji}$  および  $b_{ji}$  は

$$\left. \begin{array}{l} a_{1i} = \{(M_r)_i + a(D_a)_{4i}\}/\nu = a_1/n \\ a_{2i} = (M_r)_i/\nu = a_2/n \\ a_{3i} = \{(M_r)_i + (1-a)(D_a)_{4i}\}/(1-\nu) = a_3/n \\ a_{4i} = (M_r)_i/(1-\nu) = a_4/n \\ b_{1i} = \{(M_r)_i + a_i(D_a)_{5i}\}/\nu = b_1/n \\ b_{2i} = a(D_a)_{5i}/\nu = b_2/n \\ b_{3i} = \{(M_r)_i + (1-a)(D_a)_{5i}\}/(1-\nu) = b_3/n \\ b_{4i} = (1-a)(D_a)_{5i}/(1-\nu) = b_4/n \end{array} \right\} \quad (28)$$

解は、

$$C_{eAi} = g_{1i} C_{bAi}(0^-) + g_{2i} C_{eAi}(0^-) \quad (29)$$

ただし,

$$\left. \begin{aligned} q_{1i} &= a_{1i}(1-a_{3i}) - a_{2i}a_{4i} [1 - \{1 - \exp(-a_{1i})\}/a_{1i}] \\ q_{1i} &= a_{4i} \{1 - \exp(-a_{1i})\}/q_{1i} \\ q_{2i} &= a_{1i}/q_{1i} \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

$$C_{cBi} = g_{3i} C_{cBi}(0^-) + g_{4i} C_{bBi}(0^-) + g_{5i} C_{bAi} + g_{6i} C_{eAi} \quad (31)$$

ただし,

$$\left. \begin{aligned} q_{2i} &= a_{2i}/b_{1i} [1 - \{1 - \exp(-b_{1i})\}/b_{1i}] - (1+b_{3i})/a_{4i} \\ d_{1i} &= (Da)_{1i}/\{(Da)_{4i} - (Da)_{5i}\} \times \\ &\quad [\{1 - \exp(-a_{1i})\}/a_{1i} - \{1 - \exp(-b_{1i})\}/b_{1i}] \\ d_{2i} &= -a_{2i}b_{2i}/(a_{1i}b_{1i}) [1 - \{1 - \exp(-b_{1i})\}/b_{1i}] - b_{4i}/a_{4i} \\ g_{3i} &= -1/(a_{4i}q_{2i}) \\ g_{4i} &= -\{1 - \exp(-b_{1i})\}/(b_{1i}q_{2i}) \\ g_{5i} &= d_{1i}/q_{2i} \\ g_{6i} &= d_{3i}/q_{2i} \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

$$C_{bAi}(1) = g_{7i} C_{eAi} + g_{8i} \exp(-a_{1i}) \quad (33)$$

ただし,

$$\left. \begin{aligned} g_{7i} &= a_{2i}/a_{1i} \\ g_{8i} &= C_{bAi}(0^-) - (a_{2i}/a_{1i}) C_{eAi} \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

$$C_{bBi}(1) = g_{9i} + g_{10i} \exp(-a_{1i}) + g_{11i} \exp(-b_{1i}) \quad (35)$$

ただし,

$$\left. \begin{aligned} g_{9i} &= a_{2i}/b_{1i} \{C_{cBi} + (b_{2i}/a_{1i}) C_{eAi}\} \\ g_{10i} &= (Da)_{1i}/\{(Da)_{5i} - (Da)_{4i}\} \times \{C_{bAi}(0^-) - (a_{2i}/a_{1i}) C_{eAi}\} \\ g_{11i} &= C_{bBi}(0^-) - g_{9i} - g_{10i} \end{aligned} \right\} \quad (36)$$

なお,  $i$  番目の基本単位への初期条件は, その前の  $(i-1)$  番目の基本単位の出口での濃度と一致するから,

$$\left. \begin{aligned} C_{bAi}(0^-) &= C_{bA(i-1)}(1) \\ C_{eAi}(0^-) &= C_{eA(i-1)} \\ C_{bBi}(0^-) &= C_{bB(i-1)}(1) \\ C_{cBi}(0^-) &= C_{cB(i-1)} \end{aligned} \right\} \quad (37)$$

入口すなわち  $i=0$  では,  $A$  のみで入るとすれば,

$$\left. \begin{aligned} C_{bA0} &= C_{eA0} = 1.0 \\ C_{bB0} &= C_{cB0} = 0 \end{aligned} \right\} \quad (38)$$

流動層を出る気体中の  $A$ ,  $B$  の無次元化濃度は, それぞれ, 次の式で表わされる。

$$\left. \begin{aligned} C_{An}(1) &= \nu C_{bAn}(1) + (1-\nu) C_{eAn} \\ C_{Bn}(1) &= \nu C_{bBn}(1) + (1-\nu) C_{eBn} \end{aligned} \right\} \quad (39)$$

以上のように、かなり複雑な形となるが、繰返し型の計算であり、電子計算機を用いるのに、都合がよく、容易に計算することができる。

又、上の反応例は、逐次反応と並行反応とが、同時におこる場合についてであるから、より単純な反応例では、解での  $D_n$  を変えることにより、簡単に求めることができる。

## (2) 高さ方向の流動状態の変化を考慮する場合

以上のモデルでは、触媒密度気泡内の触媒分布、気泡と濃厚相との気体交換の度合などが高さ方向でさほど顕著な差がなく、それぞれ一定値とみなするという前提にたっている。

これに対し、上の諸因子などが、気泡が上昇するにしたがって成長し大きくなる。又はガス分散板の影響のため、高さ方向でかなりの差があるという場合も指摘されている<sup>3),9)</sup>。

したがって、これら諸因子が分布していることが、反応に対して、どのような効果があるか、又あるとすれば、流動層全体の挙動を把握するための諸因子の代表値として、どのような値をとればよいかなどのことを知ることが、実際上も、非常に大切なこととなる。

そのためにも、流動層高さ方向での諸因子の分布の効果を考慮した数学モデルが必要となる。このために、まず考えられるのは、先の(II)(1)のような  $P \leftrightarrow C$  基本単位の適当な組合せをつくり、それぞれの基本単位内の  $W_i$ ,  $L_{oi}$ ,  $a_i$ ,  $K_i$  などに、相当する位置での測定値又は推定値を用いることであるが、その直列組合せは、濃厚相の流体混合をも満足させなければならないから、使用しうる範囲は限定される。そこで、更に  $P \leftrightarrow P$  モデルで表わされる基本単位を考え、この二つの基本単位で、濃厚相の流体混合と同時に、高さ方向の分布をも考慮することができる。

又、流動層を大きく区分して、分散板直上の部分と、中間部および上部の希薄相の三つに分ける必要がある場合も、この二種の基本単位の適当な組合せを用い近似することにより、実際の高さ方向の顕著な差を考慮していくことができる。

一般に、流動層のモデル化の際に、因子の数をいたずらにふやすことは、結果をきわめて複雑にするから避けるべきであるが、高さ方向の分布が著しいときは、これは反応結果に対し非常に大きな影響を与えると考えられ、これを無視することは、かなり大きな誤差を生ずることになるが予想される。又場合によっては、他の諸因子よりも、ある因子例えば  $K_i$  の高さ方向の分布の仕方の方が、反応結果に大きな影響を与えるということも十分ありうると考えられる。このような場合は、先にあげた諸因子に加えて、最小限その分布を考慮した数学モデルを開発しておくことは、流動層の挙動の正しい把握という学問上からも、又設計に用いるという実用上の理由からも大切である。

以上の観点から、もう一つの基本単位  $P \leftrightarrow P$  モデルについても、先の複合反応例について計算を行なう。

基礎式は,

$$\frac{dC_{bAi}}{dX_i} + a_{1i}C_{bAi} = a_{2i}C_{eAi} \quad (40)$$

$$\frac{dC_{eAi}}{dX_i} + a_{3i}C_{eAi} = a_{4i}C_{bAi} \quad (41)$$

$$\frac{dC_{bBi}}{dX_i} + b_{1i}C_{bBi} = a_{2i}C_{eBi} + b_{2i}C_{bAi} \quad (42)$$

$$\frac{dC_{eBi}}{dX_i} + b_{3i}C_{eBi} = a_{4i}C_{bBi} + b_{4i}C_{eAi} \quad (43)$$

であり,  $a_{ji}$ ,  $b_{ji}$  は (28) 式と同じである。

解は,

$$C_{bAi}(1) = g_{1i}C_{bAi}(0^-) + g_{2i}C_{eAi}(0^-) \quad (44)$$

ただし,

$$\left. \begin{aligned} d_{1i} &= a_{1i} + a_{3i} \\ d_{2i} &= \sqrt{[d_{1i}^2 - 4(a_{1i}a_{3i} - a_{2i}a_{4i})]} \\ S_{1i} &= (-d_{1i} + d_{2i})/2 \\ S_{2i} &= (-d_{1i} - d_{2i})/2 \\ g_{1i} &= [(S_{1i} + a_{3i}) \exp(S_{1i}) - (S_{2i} + a_{3i}) \exp(S_{2i})]/d_{2i} \\ g_{2i} &= (a_{2i}/d_{2i}) \{ \exp(S_{1i}) - \exp(S_{2i}) \} \end{aligned} \right\} \quad (45)$$

$$C_{eAi}(1) = g_{3i}C_{bAi}(0^-) + g_{4i}C_{eAi}(0^-) \quad (46)$$

ただし,

$$\left. \begin{aligned} g_{3i} &= (a_{4i}/d_{2i}) \{ \exp(S_{1i}) - \exp(S_{2i}) \} \\ g_{4i} &= \{(S_{1i} + a_{1i}) \exp(S_{1i}) - (S_{2i} + a_{1i}) \exp(S_{2i})\}/d_{2i} \end{aligned} \right\} \quad (47)$$

$$C_{bBi}(1) = g_{5i} \exp(S_{1i}) + g_{6i} \exp(S_{2i}) + g_{7i} \exp(S_{3i}) + g_{8i} \exp(S_{4i}) \quad (48)$$

ただし,

$$\left. \begin{aligned} d_{5i} &= b_{1i} + b_{3i} \\ d_{6i} &= \sqrt{[d_{5i}^2 - 4(b_{1i}b_{3i} - a_{2i}a_{4i})]} \\ Q_A(S) &= (S + a_{1i})(S + a_{3i}) - a_{2i}a_{4i} \\ Q_B(S) &= (S + b_{1i})(S + b_{3i}) - a_{2i}a_{4i} \\ P_A(S) &= \{a_{4i}b_{2i}(S + a_{3i}) + a_{4i}b_{4i}(S + b_{1i})\} C_{bAi}(0^-) + \\ &\quad \{a_{2i}a_{4i}b_{2i} + b_{4i}(S + a_{1i})(S + b_{1i})\} C_{eAi}(0^-) + \\ &\quad a_{4i}Q_A(S) C_{bBi}(0^-) + (S + b_{1i}) Q_A(S) C_{eBi}(0^-) \\ P_B(S) &= \{b_{2i}(S + a_{3i})(S + b_{3i}) + a_{2i}a_{4i}b_{4i}\} C_{bAi}(0^-) + \\ &\quad \{a_{2i}b_{2i}(S + b_{3i}) + a_{2i}b_{4i}(S + a_{1i})\} C_{eAi}(0^-) + \\ &\quad (S + b_{3i}) Q_A(S) C_{bBi}(0^-) + a_{2i}Q_A(S) C_{eBi}(0^-) \end{aligned} \right\} \quad (49)$$

$$\left. \begin{aligned}
 g_{5i} &= P_B(S_{1i})/\{d_{2i}Q_B(S_{1i})\} \\
 g_{6i} &= -P_B(S_{2i})/\{d_{2i}Q_B(S_{2i})\} \\
 g_{7i} &= -P_B(S_{3i})/\{d_{6i}Q_A(S_{3i})\} \\
 g_{8i} &= -P_B(S_{4i})/\{d_{6i}Q_A(S_{4i})\}
 \end{aligned} \right\}$$

$$C_{eBi}(1) = g_{9i} \exp(S_{1i}) + g_{10i} \exp(S_{2i}) + g_{11i} \exp(S_{3i}) + g_{12i} \exp(S_{4i}) \quad (50)$$

ただし,

$$\left. \begin{aligned}
 g_{9i} &= P_A(S_{1i})/\{d_{2i}Q_B(S_{1i})\} \\
 g_{10i} &= -P_A(S_{2i})/\{d_{2i}Q_B(S_{2i})\} \\
 g_{11i} &= P_A(S_{3i})/\{d_{6i}Q_A(S_{3i})\} \\
 g_{12i} &= -P_A(S_{4i})/\{d_{6i}Q_A(S_{4i})\}
 \end{aligned} \right\} \quad (51)$$

( $i-1$ ) 番目が  $P \leftrightarrow C$  モデルであるとき, (37) 式が  $P \leftrightarrow P$  モデルであるときは,

$$\left. \begin{aligned}
 C_{bAi}(0^-) &= C_{bA(i-1)}(1) \\
 C_{eAi}(0^-) &= C_{eA(i-1)}(1) \\
 C_{bBi}(0^-) &= C_{bB(i-1)}(1) \\
 C_{eBi}(0^-) &= C_{eB(i-1)}(1)
 \end{aligned} \right\} \quad (52)$$

$n$  番目が,  $P \leftrightarrow P$  モデルであるときは,

$$\left. \begin{aligned}
 C_{An}(1) &= \nu C_{bAn}(1) + (1-\nu) C_{eAn}(1) \\
 C_{Bn}(1) &= \nu C_{bBn}(1) + (1-\nu) C_{eBn}(1)
 \end{aligned} \right\} \quad (53)$$

## ま と め

以上, 流動層気固系接触反応装置設計のための数学モデルについて, 先に提出した一般モデルについての概要を述べ, 複合反応を取扱うのに  $P \leftrightarrow C$  の基本単位の  $n$  個の直列モデルを提出, 更に高さ方向の分布の効果を考慮する場合に  $P \leftrightarrow C$  および  $P \leftrightarrow P$  の二種の基本単位の適当な組合せを用いることにより近似することを提案した。又反応例として, 一般性のある  $A \rightarrow B \rightarrow R$  について, この二種の基本モデルにつき, 反応に対する諸因子の関係を示



した。

なお, これらの計算には, 電子計算機を用いることになるが, これらのモデルは, その目的にきわめて都合がよく, 又滞留時間分布特性に関する計算にも便利である。

## Nomenclature

$a$ : fraction of catalyst dispersed in bubbles

$B_0$ : Bodenstein number  $u_e L_0 / E$  [dimensionless group]

$b$ : bubble phase

$C$ : dimensionless concentration; ratio of concentration to concentration of reactant in feed gas

$(Da)_j$ : Damköhler number  $k_j C_{j0}^{m-1} L_0 / u_0$  [dimensionless group] ( $m$ -th order reaction)

- $E$ : eddy diffusivity [cm<sup>2</sup> sec<sup>-1</sup>]  
 $e$ : emulsion phase  
 $F$ : feed rate [cm<sup>3</sup> sec<sup>-1</sup>]  
 $K$ : gas cross-flow between bubble and emulsion phases [cm<sup>3</sup> cm<sup>-3</sup> sec<sup>-1</sup>]  
 $k_V$ : catalytic reaction rate per unit volume of catalyst (1st order) [sec<sup>-1</sup>]  
 $k_W$ : catalytic reaction rate per unit weight of catalyst (1st order) [cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> sec<sup>-1</sup>]  
 $L$ : Distance from the bottom  
 $L_0$ : bed height  
 $M_r$ : cross-flow ratio  $KL_0/u_0$  [dimensionless group]  
 $u$ : linear velocity  $=u_0/\varepsilon$  [cm sec<sup>-1</sup>]  
 $u_0$ : linear velocity based on empty tube [cm sec<sup>-1</sup>]  
 $u_{mf}$ : minimum fluidization velocity [cm sec<sup>-1</sup>]  
 $V$ : volume of catalyst [cm<sup>3</sup>]  
 $V_0$ : apparent volume of fluid bed [cm<sup>3</sup>]  
 $W$ : weight of catalyst [g]  
 $X$ : dimensionless distance  $L/L_0$   
 $\delta$ : volume fraction of bubbles in the total void volume of fluid bed  
 $\varepsilon$ : void fraction  
 $\nu$ : volume fraction of gas passing as bubbles

#### Reference

- 1) R. Aris: "The Optimal Design of Chemical Reactors", 47 (1961), Academic Press.
- 2) J. J. Van Deemter: Chem. Eng. Sci., **13**, 143 (1960).
- 3) A. Gomezplata and W. W. Schuster: A. I. Ch. E. Journal **6**, 450 (1960).
- 4) H. F. Johnstone, J. D. Batchelor and C. Y. Shen: A. I. Ch. E. Journal, **1**, 318 (1955).
- 5) 小林晴夫, 荒井深: 「化学工学協会第1回総合シンポジウム講演前刷集」(1962).
- 6) 小林晴夫, 荒井深, 伊沢信雄, 砂川隆久: 「第3回反応工学シンポジウム講演前刷集」, 52 (1963).
- 7) H. Kramer: Alberta, Chem. Engng. Sci., **2**, 173 (1953).
- 8) K. P. Lanneau: Trans. Instn. Chem. Engrs., **38**, 125 (1960).
- 9) O. Lebenspiel: "Chemical Reaction Engineering" (1963), Wiley Press.
- 10) W. K. Lewis, E. R. Gilliland and W. Glass: A. I. Ch. E. Journal, **5**, 419 (1959).
- 11) W. G. May: Dechema Monograph, **32**, 261 (1959).
- 12) 梶 巖, 間室規, 佐々木健二: 化学工学, **25**, 747 (1961).
- 13) G. Yasui and L. N. Johanson: A. I. Ch. E. Journal, **4**, 445 (1958).
- 14) F. A. Zenz and D. F. Othmer: "Fluidization and Fluid-Particle System", 301 (1960), Reinhold Chemical Engineering Series.