連続式多段流動層の設計計算法*

森 山 昭*

Akira Moriyama : Calculating Method of Design of the Continuous Multi-Stage Fluidized-Bed Reactor. Calculating method of design of the continuous multi-stage fluidized-bed-reactor for non-catalytic reaction was studied.

When the rate equation could be expressed as a product of the driving force of solid and gaseous phases, theoretical equations to calculate the average driving forces of both phases at each stage of the reactor were derived on the basis of the probability density function of the fractional degree of reaction for solid.

The two-phase (B-E-type) and homogeneous-phase theories of mathematical models of fluidization, and the gaseous flows contacting with solid particles of piston flow, complete mixing and incomplete mixing, were considered, respectively.

The mean driving forces of the gaseous reactant are graphically presented.

A graphical calculation of design can be conducted in principle by using the reaction rate curves and the operating lines. With regard to single-, two- and three-stage reactors, illustrative calculations are shown.

(Received November 4, 1966)

I. 緒 言

固気系無触媒反応を対象とした連続式多段流動層の設計計算法は、装置内で粒子が完全混合状態にある場合について報告^{(1)~(3)}があるが、これらは粒子の滞留時間に基づく解析法であり、装置内の気相反応物の濃度変化を考慮していない。

気相の濃度変化に関しては、単段流動層について国井ら

(4)(5)が押し出し流れの気相平均濃度を求めた式、鞭⁽⁶⁾が不完全混合流れのさいにおこなった評価法、およびガス流れが一定比率の完全混合部と押し出し流れ部からなるとした藤重⁽⁷⁾の方法がみられるが、これら気相濃度に関する考え方を粒子滞留時間分布の考え方と組み合わせて多段流動層の設計計算をおこなうことは困難である。

粒子反応率密度関数は単一完全混合槽に関するかぎり、Rozenal⁽⁸⁾、Rudd⁽⁹⁾らが示したように粒子滞留時間密度関

** 名古屋大学工学部鉄鋼工学教室 (Department of Iron & Steel Engineering, Faculty of Engineering, Nagoya University, Nagoya)

* 1966 年 10 月本会尼崎大会に発表

(1) 大島：化工，17(1953)，396.

(2) 神谷：化工，19(1955)，412.

(3) I.B.Ketteridge: Brit.Chem.Eng., 7(1962)，326.

(4) 矢木，国井：工化誌，56(1953)，131.

(5) S.Yagi and D.Kunii: Chem. Eng. Sci., 16(1961)，372.

(6) 鞭：化工，29(1965)，940.

(7) 藤重：工化誌，68(1965)，89.

(8) A.L.Rozenal: Int.Chem.Eng., 2(1962)，425.

(9) D.F.Rudd: Can.J.Chem.Eng., 40(1962)，197.

数と互換できる概念であるが、多段反応器の気相濃度を各段ごとに評価して設計計算をおこなうためには粒子反応率密度関数をもつとも基本的な概念となる。

最近、大竹、東稔ら⁽¹⁰⁾は攪拌羽根つき多段移動層でガスが押し出し流れの場合のガス濃度変化を考慮して、粒子反応率密度関数に基づく粒子反応率の計算法を示した。彼らは単一粒子の反応速度が反応生成ガスの吸着によつて抑制される場合について、平均粒子反応率の計算式を導びき、その図算法を示している。

本研究では単一粒子の反応速度が反応生成ガスの吸着によつて影響されない場合について、粒子反応率密度関数に基づき、反応速度曲線と操作線をもちいた作図法によつて連続式多段流動層を設計する図式解法を示した。解法は本質的に試行錯誤法となるが、この方法によると、3段程度以下の流動層の設計計算が容易におこなわれる。

また、気相の反応物の平均推進力を求めるため、流動層の数学的モデルとして、従来一般に知られている2相モデル(B-E型)と均一相モデルについて、粒子と接触するガス流れが完全混合、押し出し流れ、および不完全混合流の各場合の任意の段上の気相平均濃度を理論的に導びき、反応に関与する平均濃度推進力を知るための図を示した。

金属製錬分野においては、各種鉱石の酸化、塩素化、フッ素化および還元反応など多くの重要な気固系無触媒反応が知られており、これら諸反応の中には硫化鉱焙焼反応のように、すでに、流動層反応器による反応操作技術が実用されているものも少なくない。

本報の理論に基づけば、これら無触媒反応に関する実験室的な反応速度データを基礎として、単段もしくは多段連続式流動層の設計計算が比較的容易に行なわれる。

II. 理 論

固気系無触媒反応が Fig. 1 に示す向流型連続式 m 段流動層によつて進行するものとする。

Fig. 1 m -stages fluidized bed reactor and two-phase model (B/F-type).

定常状態で任意の第 i 段流動層は2相モデルにしたがつて気泡相(B相)と濃厚相(E)相とからなると考える。粒子径は簡単のため一定とみなし、E相の粒子は十分に混合していると考える。また、各段は等温とし、層高は一般に等しくないと考える。

均一相モデルは2相モデルのB相が消失したものと考えられる。

単一粒子の反応速度が一般に固体側およびガス側の推進力の積として(1)式の形で表わされる場合には、第 i 段における平均の反応速度は(2)式で表現できる。

$$R^* = \lambda(f) \cdot (C - C^*) \quad (1)$$

$$\bar{R}_i^* = \{\lambda(f)\}_{i,av} \cdot \Delta C_{i,av} \quad (2)$$

ここで

$$\{\lambda(f)\}_{i,av} = \int_0^1 \lambda(f) \cdot E_i(f) df \quad (3)$$

$$\Delta C_{i,av} = \frac{1}{L_{fi}} \int_0^{L_{fi}} (C_e - C^*) dZ \quad (4)$$

$E_i(f)$ は第 i 段層の粒子反応率密度関数である。

粒子とガスに関する物質収支から、

$$\bar{R}_i^* = \alpha S (A_T / A_e L_{fi}) (\bar{f}_i - \bar{f}_{i-1}) \quad (5)$$

$$\bar{R}_i^* = u_0 (A_T / A_e L_{fi}) (C_{i+1} - C_i) \quad (6)$$

また、(5)、(6)式から

$$\bar{f}_i - \bar{f}_{i-1} = \frac{u_0}{\alpha S} (C_i - C_{i+1}) \quad (7)$$

(2)式は反応速度式、(6)式は操作線を表わす式と呼ぶことができ、両式が本計算法の基礎となる。(7)式は C_i と C_{i+1} とから粒子反応率を求めるための式である。

1. 粒子反応率密度関数

各段内で粒子が完全混合の場合には粒子滞留時間密度関数 $E_i(\theta)$ はよく知られているように(8)式で与えられる。

$$E_i(\theta) = \frac{1}{\theta_{h,i}} e^{-\theta/\theta_{h,i}} \quad (8)$$

θ は第 i 段内での粒子滞留時間であり、 $\theta_{h,i}$ は第 i 段の粒子平均滞留時間であつて、(9)式で表わされる。

$$\theta_{h,i} = (1 - \epsilon_e) \rho_b L_{fi} A_e / A_T S \quad (9)$$

第 i 段における単一粒子の反応速度は層内平均気相濃度推進力をつかつて(10)式で表わされる。

$$R_i^* = (1 - \epsilon_e) \rho_b \alpha (df/d\theta) = \lambda(f) \cdot \Delta C_{i,av} \quad (10)$$

第 $i-1$ 段を反応率 $f' \sim f' + df'$ で去る粒子割合は $E_{i-1}(f') \cdot df'$ 、また、第 i 段で $\theta \sim \theta + d\theta$ だけ滞留する粒子割合は $E_i(\theta) \cdot d\theta$ であることから、第 i 段の粒子反応率密度関数 $E_i(f)$ は(11)式で表わされる。

$$E_i(f) df = \int_{f'=0}^{f'=f} [E_i(\theta) d\theta] \cdot E_{i-1}(f') df' \quad (11)$$

(8)~(10)式を(11)式に代入することによつて、(12)式が得られる。

† 分布粒径粒子を扱う場合は、あとで現われる $\bar{R}_i^*$, $\bar{f}_i$, $\{\lambda(f)\}_{i,av}$ は粒径分布に関して平均することが必要である。

$$E_i(f) = \frac{P_i}{\lambda(f)} \int_0^f E_{i-1}(f') \exp \left[-P_i \int_{f'}^f \frac{df}{\lambda(f)} \right] df' \quad (12)$$

$$\text{ここで, } P_i = \alpha A_T S / A_s L_{f,i} \Delta C_{i,av} \quad (13)$$

最初の段への流入粒子が未反応粒子であるとするれば

$$\begin{aligned} E_1(f) &= \frac{P_1}{\lambda(f)} \int_0^f \delta(f') \exp \left[-P_1 \int_{f'}^f \frac{df}{\lambda(f)} \right] df' \\ &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left\{ \frac{P_1}{\lambda(f)} \int_0^{\epsilon} \frac{1}{\epsilon} \exp \left[-P_1 \int_{f'}^f \frac{df}{\lambda(f)} \right] df' \right\} \\ &= \frac{P_1}{\lambda(f)} \exp \left[-P_1 \int_0^f \frac{df}{\lambda(f)} \right] \quad (14) \end{aligned}$$

ここで $\delta(f')$ はデルタ関数である。

以下, (12) 式に基づいて逐次段計算を繰返し, m 段流動層の排出粒子の反応率密度関数として (15) 式が得られる。

$$E_m(f) = \sum_{i=1}^m \frac{P_i / \lambda(f)}{\prod_{j=1}^m (1 - P_j / P_i)} e^{-P_i \int_0^f \frac{df}{\lambda(f)}}, \quad (j \neq i) \quad (15)$$

2. 固体側平均推進力

一般に粒子の反応モデルの選択は自由であるが, ここで は例として界面反応モデルを考え, 著者ら⁽¹¹⁾にしたがって固体側推進力を (16) 式で表わす。

$$\lambda(f) = \frac{3(1 - \epsilon_s) / \phi r_0}{1/k_f + r_0 \{ (1-f)^{-1/3} - 1 \} / D_s + (1-f)^{-2/3} / k \left(1 + \frac{1}{K} \right)} \quad (16)$$

(3) 式の定義と (15), (16) 式から (17) 式が求まる。

$$\begin{aligned} \{\lambda(f)\}_{m,av} &= \sum_{i=1}^m \frac{P_i}{\prod_{j=1}^m (1 - P_j / P_i)} \\ &\quad \left\{ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{g_i^{(n)}(0)}{(n+1)!} \right\}, \quad (j \neq i) \quad (17) \end{aligned}$$

ここで,

$$\begin{aligned} g_i^{(1)}(0) &= -(\phi_{I,i} + \frac{1}{3} \phi_{III,i}) \\ g_i^{(2)}(0) &= -\frac{2}{3} (\phi_{II,i} + \frac{1}{3} \phi_{III,i}) + (\phi_{I,i} + \frac{2}{3} \phi_{III,i})^2 \\ g_i^{(3)}(0) &= -\frac{2}{9} (4 \phi_{II,i} + \frac{5}{3} \phi_{III,i}) + 2 (\phi_{II,i} + \frac{1}{3} \phi_{III,i}) \\ &\quad (\phi_{I,i} + \frac{1}{3} \phi_{III,i}) - (\phi_{I,i} + \frac{1}{3} \phi_{III,i})^3 \\ g_i^{(4)}(0) &= -\frac{8}{27} (7 \phi_{II,i} + \frac{10}{3} \phi_{III,i}) + \frac{8}{9} \\ &\quad (4 \phi_{II,i} + \frac{5}{3} \phi_{III,i}) (\phi_{I,i} + \frac{1}{3} \phi_{III,i}) \\ &\quad - 4 (\phi_{II,i} + \frac{1}{3} \phi_{III,i}) \times (\phi_{I,i} + \frac{1}{3} \phi_{III,i})^2 \\ &\quad + \frac{4}{3} (\phi_{II,i} + \frac{1}{3} \phi_{III,i})^2 + (\phi_{I,i} + \frac{1}{3} \phi_{III,i})^4 \end{aligned}$$

また, $\phi_{I,i} = \theta_{I,i} / \theta_{h,i}$, $\phi_{II,i} = \theta_{II,i} / \theta_{h,i}$, $\phi_{III,i} = \theta_{III,i} / \theta_{h,i}$

$$\theta_{I,i} = \alpha \phi \rho_b r_0 / 3 k_f \Delta C_{i,av}$$

$$\theta_{II,i} = \alpha \phi \rho_b r_0^2 / 6 D_s \Delta C_{i,av}$$

$$\theta_{III,i} = \alpha \phi \rho_b r_0 / k \left(1 + \frac{1}{K} \right) \Delta C_{i,av}$$

$\theta_{I,i}$, $\theta_{II,i}$, $\theta_{III,i}$ は国井ら⁽⁴⁾⁽⁵⁾のいわゆる反応完結時間である。各律速条件下では (17) 式は (18) ~ (20) 式となる。

境膜拡散律速:

$$\{\lambda(f)\}_{m,av} = \sum_{i=1}^m \frac{P_i}{\prod_{j=1}^m (1 - P_j / P_i)} (1 - e^{-\phi_{I,i}}) / \phi_{I,i} \quad (18)$$

粒内拡散律速:

$$\begin{aligned} \{\lambda(f)\}_{m,av} &= \sum_{i=1}^m \frac{P_i}{\prod_{j=1}^m (1 - P_j / P_i)} \\ &\quad \left\{ 1 - \frac{67}{405} \phi_{II,i} + \frac{1}{90} \phi_{II,i}^2 - \right\} \quad (19) \end{aligned}$$

界面反応律速:

$$\begin{aligned} \{\lambda(f)\}_{m,av} &= \sum_{i=1}^m \frac{3 P_i}{\prod_{j=1}^m (1 - P_j / P_i)} \\ &\quad \left\{ \frac{1}{\phi_{III,i}} - \frac{2}{\phi_{III,i}^2} + \frac{2}{\phi_{III,i}^3} (1 - e^{-\phi_{III,i}}) \right\} \quad (20) \end{aligned}$$

この場合, いずれも $j \neq i$ である。

任意の段の粒子側平均推進力は反応操作条件からきまる諸定数値と着目段に先行する各段上の気相の平均推進力によつて定まることがわかる。

3. 気相平均推進力

(1) ガスが完全混合流の場合

(i) 2相モデル

任意の第 i 段における B 相の物質収支式は, ガスが押し出し流れであることから (21) 式で与えられる。

$$\frac{dC_b}{dz} + \frac{a_i A_T F_c}{F_b} (C_b - C_{e,i}) = 0 \quad (21)$$

境界条件: $Z=0$ で $C_b = C_{i+1}$ の下で (21) 式をといて (22) 式がえられる。

$$C_b = C_{e,i} + (C_{i+1} - C_{e,i}) e^{-a_i A_T F_c z / F_b} \quad (22)$$

一方, 2相モデルでは (23) 式がつねに成立つ。

$$C_i = (C_b / F_b + C_{e,i} / F_i) / F_i \quad (23)$$

(22) 式において, $Z = L_{f,i}$ で $C_b = C_{b,i}$ とおき (23) 式と組合わせて

$$C_{e,i} = \frac{C_i - (F_b / F_i) C_{i+1} e^{-a_i A_T F_c L_{f,i} / F_b}}{1 - (F_b / F_i) e^{-a_i A_T F_c L_{f,i} / F_b}} \quad (24)$$

したがって, 気相平均推進力は (25) 式で与えられる。

$$\Delta C_{i,av} = \frac{C_i - (F_b / F_i) C_{i+1} e^{-a_i A_T F_c L_{f,i} / F_b}}{1 - (F_b / F_i) e^{-a_i A_T F_c L_{f,i} / F_b}} - C^* \quad (25)$$

(25) 式の関係を Fig. 2 に図示したが, 式中 F_b / F_i , $a_i A_T F_c L_{f,i} / F_b$ は装置の大きさと操作条件によつてきまる定数と考えることができるので, C_i および C_{i+1} と $\Delta C_{i,av}$ の関係が図上で評価できる。

(ii) 均一相モデル

気相平均推進力は (26) 式で与えられるから $\Delta C_{i,av}$ は C_{i+1} に関係なく, C_i だけで定まる。

$$\Delta C_{i,av} = C_i - C^* \quad (26)$$

(2) ガスが押し出し流れの場合

(11) 森山, 八木, 鞭: 本誌, 29(1965), 528.

(i) 2 相モデル

E 相と B 相のガス反応物濃度に関する基礎式は、それぞれ

Fig. 2 Average driving force of gas phase in the case of complete mixing flow through emulsion phase.

$$\Psi = (F_b/F_i) e^{-a_i A_T F_c L_{f,i} / F_b}.$$

れ (27), (28) 式で示される.

$$\frac{dC_e}{dz} + \frac{A_e \{\lambda(f)\}_{i,av}}{F_e} (C_e - C^*) - \frac{a_i A_T F_c}{F_e} (C_b - C_e) = 0 \quad (27)$$

$$\frac{dC_b}{dz} + \frac{a_i A_T F_c}{F_b} (C_b - C_e) = 0 \quad (28)$$

境界条件: $z=0$ で $C_e = C_b = C_{i+1}$ のもとで (27), (28) 式を連立させたとき, (29) および (30) 式がえられる.

$$C_e - C^* = \frac{C_{i+1} - C^*}{\alpha_1 - \alpha_2} \left\{ (a+b+\alpha_1) e^{\alpha_1 z / L_{f,i}} - (a+b+\alpha_2) e^{\alpha_2 z / L_{f,i}} \right\} \quad (29)$$

$$C_b - C^* = (C_{i+1} - C^*) \left[e^{-bz / L_{f,i}} + \frac{b}{\alpha_1 - \alpha_2} \left\{ \frac{a+b+\alpha_1}{b+\alpha_1} (e^{\alpha_1 z / L_{f,i}} - e^{-bz / L_{f,i}}) - \frac{a+b+\alpha_2}{b+\alpha_2} (e^{\alpha_2 z / L_{f,i}} - e^{-bz / L_{f,i}}) \right\} \right] \quad (30)$$

ここで, $R = 2 L_{f,i} \{\lambda(f)\}_{i,av} / u_e$

$$u_e = F_e / A_e$$

$$a = a_i A_T F_c L_{f,i} / F_e$$

$$b = a_i A_T F_c L_{f,i} / F_b$$

α_1, α_2 は α に関する 2 次方程式 (31) の根である.

$$\alpha^2 + (a+b+R/2)\alpha + bR/2 = 0 \quad (31)$$

(29), (30) 式において, $Z = L_{f,i}$ で $C_e = C_{ei}$, $C_b = C_{bi}$ とおき, (23) 式に代入すると (32) 式がえられる.

$$\frac{C_i - C^*}{C_{i+1} - C^*} = \frac{F_b}{F_i} \left[\left\{ 1 + \frac{ab}{(b+\alpha_1)(b+\alpha_2)} \right\} e^{-b} + \frac{1}{\alpha_1 - \alpha_2} \left\{ (a+b+\alpha_1) \left(\frac{F_i}{F_b} - \frac{\alpha_1}{b+\alpha_1} \right) e^{\alpha_1} - (a+b+\alpha_2) \left(\frac{F_i}{F_b} - \frac{\alpha_2}{b+\alpha_2} \right) e^{\alpha_2} \right\} \right] \quad (32)$$

(32) 式の $a, b, F_b/F_i$ は装置の大きさと操作条件によつてきまる定数と考えられるが, α_1, α_2 に含まれる R は, 定

Fig. 3 Relations between the concentration of inlet and outlet gas and the operation conditions in the case of piston flow through emulsion phase.

Fig. 4 Relations of Eq. (33).

義によつて $\{\lambda(f)\}_{i,av}$ を含み, このままでは $\Delta C_{i,av}$ を決定することが困難である. しかし, (2) 式と (6) 式から R_i^* を消去してえられる (33) 式はガス流れに関係なく成立つので, (32) 式と (33) 式を連立させて両式から R を消去することができる. この計算は (32), (33) 式を図示した Fig. 3 および Fig. 4 を使えば簡単に行なわれる.

$$\Delta C_{i,av} = (2/R) (F_i/F_b) (C_{i+1} - C_i) \quad (33)$$

(ii) 均一相モデル

ガス反応物に関する基礎式(34)を境界条件: $Z=0$ で $C=C_{i+1}$ のもとでとき, 結局, ガス側平均推進力として(35)式が得られる.

$$\frac{dC}{dz} + \frac{1}{u_0} \{\lambda(f)\}_{i,av} (C-C^*) = 0 \quad (34)$$

$$\Delta C_{i,av} = (C_i - C_{i+1}) / \ln \frac{C_i - C^*}{C_{i+1} - C^*} \quad (35)$$

(35)式で C^* が反応温度によつて定まるほかは装置の大きさと操作条件にかかわらず C_i と C_{i+1} とから $\Delta C_{i,av}$ が定まる. (35)式の関係を Fig.5 に示した.

Fig.5 Average driving force of gas phase in the case of piston flow in homogeneous model.
 $x = (C_i - C^*) / (C_{i+1} - C^*)$

(3) ガスが不完全混合流の場合

(i) 2相モデル

E相に関する基礎式は(36)で与えられる.

$$\frac{d^2 C_e}{dz^2} - \frac{F_e}{\epsilon_e A_e E_z} \cdot \frac{dC_e}{dz} - \frac{1}{\epsilon_e E_z} \{\lambda(f)\}_{i,av} (C_e - C^*) + \frac{a_i A_i F_c}{\epsilon_e A_e E_z} (C_b - C_e) = 0 \quad (36)$$

B相に関する基礎式は(28)式と同一である.

$$\text{境界条件: } z=0 \text{ で } C_b = C_{i+1} \quad (37)$$

$$dC_e/dz = - (F_e / \epsilon_e A_e E_z) (C_{i+1} - C_e) \quad (38)$$

$$Z = L_{f,i} \text{ で } dC_e/dZ = 0 \quad (39)$$

(28)式と(36)~(39)式をといて(40), (41)式がえられる.

$$C_e - C^* = \sum_{k=1}^3 A_k e^{\alpha_k z / L_{f,i}} \quad (40)$$

$$C_b - C^* = (C_{i+1} - C^*) e^{-bz/L_{f,i}} + \sum_{k=1}^3 \left\{ \frac{b A_k}{\alpha_k + b} (e^{\alpha_k z / L_{f,i}} - e^{-bz/L_{f,i}}) \right\} \quad (41)$$

ここで, $M = u_e L_{f,i} / 2 \epsilon_e E_z$, また, α_k は α に関する3次方程式(42)の根, A_k は以下に示す.

$$\alpha^3 + (b - 2M) \alpha^2 - M(2a + 2b + R) \alpha - bMR = 0 \quad (42)$$

$$A_1 = \frac{2M(C_{i+1} - C^*)}{\lambda} \left[\alpha_3 \left\{ \alpha_1 \alpha_3 + (a+b)(\alpha_1 + \alpha_3 + b) \right\} \right]$$

$$e^{\alpha_3} - \alpha_2 \left\{ \alpha_1 \alpha_2 + (a+b)(\alpha_1 + \alpha_2 + b) \right\} e^{\alpha_2}$$

$$A_2 = \frac{2M(C_{i+1} - C^*)}{\lambda} \left[\alpha_1 \left\{ \alpha_1 \alpha_2 + (a+b)(\alpha_1 + \alpha_2 + b) \right\} \right]$$

$$e^{\alpha_1} - \alpha_3 \left\{ \alpha_2 \alpha_3 + (a+b)(\alpha_2 + \alpha_3 + b) \right\} e^{\alpha_3}$$

$$A_3 = \frac{2M(C_{i+1} - C^*)}{\lambda} \left[\alpha_2 \left\{ \alpha_2 \alpha_3 + (a+b)(\alpha_2 + \alpha_3 + b) \right\} \right]$$

$$e^{\alpha_2} - \alpha_1 \left\{ \alpha_1 \alpha_3 + (a+b)(\alpha_1 + \alpha_3 + b) \right\} e^{\alpha_1}$$

$$\lambda = (\alpha_1 + b)(\alpha_2 - \alpha_3) \alpha_2^2 e^{\alpha_1} + (\alpha_2 + b)(\alpha_3 - \alpha_1) \alpha_2^2 e^{\alpha_2} + (\alpha_3 + b)(\alpha_1 - \alpha_2) \alpha_3^2 e^{\alpha_3}$$

(40), (41)式において, $z = L_{f,i}$ で $C_e = C_{e,i}$, $C_b = C_{b,i}$ とおき(23)式に代入すると(43)式がえられる.

$$C_i - C^* = \frac{F_b}{F_i} (C_{i+1} - C^*) e^{-b} + \sum_{k=1}^3 A_k \left\{ \left(1 - \frac{F_b}{F_i} \cdot \frac{\alpha_k}{\alpha_k + b} \right) e^{\alpha_k} - \frac{b F_b}{(\alpha_k + b) F_i} e^{-b} \right\} \quad (43)$$

(43)式は第 i 段における入口および出口ガスの濃度と反応操作条件の関係を示すものであるが, E相ガスが押し出し流れの場合の(32)式と比較して, あらたにパラメーター M が加わっているため一つの図上に一般的な関係を示すことが困難である. しかし, M を操作条件から定めて Fig.3 と同じ関係図を作成すれば, 前回と同様にして(43)式と(33)式から R を消去することができ, $\Delta C_{i,av}$ を C_i と C_{i+1} とから決定することができる.

(ii) 均一相モデル

気相濃度に関する基礎式は(44)式で与えられる.

$$\frac{d^2 C}{dz^2} - \frac{u_0}{\epsilon E_z} \cdot \frac{dC}{dz} - \frac{\{\lambda(f)\}_{i,av}}{\epsilon E_z} (C - C^*) = 0 \quad (44)$$

$$\text{境界条件: } z=0 \text{ で } dC/dz = \frac{u_0}{\epsilon E_z} (C - C_{i+1}) \quad (45)$$

$$z = L_{f,i} \text{ で } dC/dz = 0 \quad (46)$$

(44)~(46)式の解から(47)式がえられる.

$$\frac{C_i - C^*}{C_{i+1} - C^*} = \frac{4\beta}{(1+\beta)^2 e^{-M(1-\beta)} - (1-\beta)^2 e^{-M(1+\beta)}} \quad (47)$$

Fig.6 Relation between the concentration of inlet and outlet gas and the operation conditions in the case of incomplete mixing flow of homogeneous model.

ここで, $\beta = \sqrt{1 + R/M}$

(47) 式は Fig. 6 のように図示できる†. Fig. 6 と, さきの Fig. 4 とから $\Delta C_{i,av}$ を C_i, C_{i+1} から評価することができる.

III. 設 計 計 算 法

1. 計 算 法

関数 M_i を (48) 式で定義すると (2) 式と (17) 式から, 流動層各段の平均反応速度は (49) 式で表わすことができる.

$$M_i = P_i \Delta C_{i,av} \left\{ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{g_i^{(n)}(0)}{(n+1)!} \right\} \quad (48)$$

$$\left. \begin{aligned} \bar{R}_1^* &= M_1, & \bar{R}_2^* &= A_1 M_1 + A_2 M_2 \\ \bar{R}_3^* &= A_3 M_1 + A_4 M_2 + A_5 M_3, & \bar{R}_4^* &= \dots \end{aligned} \right\} \quad (49)$$

$$\left. \begin{aligned} A_1 &= (\Delta C_{2,av} / \Delta C_{1,av}) / (1 - P_1/P_2) \\ A_2 &= 1 / (1 - P_2/P_1) \\ A_3 &= (\Delta C_{3,av} / \Delta C_{1,av}) / (1 - P_1/P_2) (1 - P_1/P_3) \\ A_4 &= (\Delta C_{3,av} / \Delta C_{2,av}) / (1 - P_2/P_1) (1 - P_2/P_3) \\ A_5 &= 1 / (1 - P_3/P_1) (1 - P_3/P_2) \end{aligned} \right\} \quad (50)$$

第II章で示したように $\Delta C_{i,av}$ は一般に C_i と C_{i+1} から評価できるので, まず直交座標系の第1象限に (48) 式に基づく M_i-C_i 関係を C_{i+1} をパラメーターとしてえがく (Fig. 7 参照).

Fig. 7 Graphical method of calculations.

均一相モデルでガスが完全混合流の場合 だけは, $\Delta C_{i,av}$ が C_{i+1} によらないので M_i-C_i 関係が一本の曲線で示される. つぎに第2象限に任意の A_k をパラメーターとして

† Fig. 6 は均一系1次反応に関する管型反応器でえられた関係(矢木, 宮内: 化工, 19(1955), 507)と同じである.

$A_k M_i-M_i$ 関係をえがく. さいごに, 第4象限に (6) 式(操作線)に基づき $\bar{R}_i^*-C_i$ を C_{i+1} をパラメーターとしてえがく.

Fig. 8 Relations of Eq. (50). A_1

Fig. 9 Relations of Eq. (50). $A_2 \sim A_5$

いておく.

計算は第1段の出口ガス濃度 C_1 を仮定してはじめる†. (49) 式によつて M_1 は $\bar{R}_1^*$ に等しいので, C_1 の仮定値と操作線 (6) 式によつて C_2 が決定できる. C_2 がきまると第1象限の曲線のパラメーターとして C_3 を仮定することによつて M_2 が決定できる. (49) 式の関係から $\bar{R}_2^*$ が第2象限上の作図計算によつて求められるが, この作図計算は簡単な代数演算にすぎないから, 図計算を省略して, ただちに第4象限タテ軸上に $\bar{R}_2^*$ を求めてもよい. この場合, A_1, A_2 は (50) 式をえがいた Fig. 8 および 9 から容易に求められる. もちろん, ΔC_1 と ΔC_2 は仮定値 C_1, C_3 と計算値 C_2 とから第II章に掲げた図に求めておく.

そこで, 第4象限上に点 $(C_2, \bar{R}_2^*)$ をとることができて, この点を通る操作線 (6) 式の横軸上の切片が C_3 となるの

† ここでは, 層入口ガス濃度と操作条件を定めた設計問題を例にとつたが, 層出口ガス濃度を指定して, 他の操作条件を求める設計問題も解くことができる.

で、さきに第1象限で仮定したパラメーター C_3 と第4象限横軸上の切片として求めた C_3 が一致すれば仮定値が正しかつたことになる。以上の試行錯誤法によつて仮定値 C_1 に基づく計算値 C_2 および C_3 が決定されるから、ふたたび第1象限で C_4 を仮定し、 C_3 を決定したのと同じ手順で C_4 を決定できる。この場合、 A_3, A_4, A_5 は Fig. 9 から求められる。 A_3 は第二章の方法によつて計算値 C_3 および仮定値 C_4 から算定できる。3段流動層においては C_4 が入口濃度 C_0 に相当するので仮定値 C_4 は設計にあたって定められた気相反応物初濃度 C_0 に等しく、第4象限上で点 $(C_3, \bar{R}_3^*)$ を通る操作線の横軸切片が C_0 に等しくなれば、最初の仮定値 C_1 は正しい。もし、横軸切片が C_0 より大きい場合は最初の C_1 の仮定値を小さくし、図上演算をくりかえす。横軸上切片が C_0 より小さければ、最初の仮定値より大きい C_1 を新しく定めて演算をくりかえさなければならない。

4段以上の多段流動層の設計計算も、原理的には3段以下の場合と同じであるが試行錯誤の回数が増加するため計算時間がかかなりふえる。

2. 計算例

均一相モデルについてはガスが押し出し流れ、完全混合の場合、また、2相モデルについてはガスが完全混合の場合について行なつた計算例を示す。

反応は界面反応モデルにしたがうものとし、 $\Phi_{M,i} = 1 \times$

Fig.10 Illustrative calculation. -Relations of Eq. (48).

$10^{-5} \Delta C_{i,av}$ [cm³/mol], $\alpha S / L_{f,i} = 1 \times 10^{-3}$ [mol/cm³·min] の数値の界面化学反応律速条件を選んだ。

この場合の $M_i - C_i$ 関係を Fig.10 に示したが、この関係に基づいて、前節の計算法によつて求めた単段、2段お

Fig.11 Illustrative calculation. -Fractional degree of the reaction with 1-, 2- and 3-stages fluidization.

よび3段流動層の反応成績と操作条件 ($u_0 / L_{f,i}$) の関係は Fig.11 のようになる。

V. 総 括

反応率密度関数に基づく連続式多段流動層の設計計算法について考察した。

流動層の数学的モデルとして2相モデルおよび均一相モデルに着目し、ガス流れが完全混合、押し出し流れおよび不完全混合の際の各段平均濃度推進力を理論的に求め、それらを図上で簡単に評価する方法を示した。

反応速度曲線と操作線に基づく作図法によつて連続式多段流動層の設計計算をおこなう方法を示した。この計算法によると3段程度以下の流動層反応器の設計計算が容易である。

VI 記 号

- a_i : 気泡相/濃厚相接触界面面積 [cm²/cm³ (bed)]
- A_T, A_c : 層および濃厚相断面面積 [cm²]
- C, C^* : ガス濃度および平衡濃度 [mol/cm³]
- C_b, C_e : 気泡相および濃厚相ガス濃度 [mol/cm³]
- D_s : 粒内拡散係数 [cm²/min]
- $E(f)$: 粒子反応率密度関数 [-]
- $E(\theta)$: 粒子滞留時間密度関数 [1/min]
- E_z : 混合拡散係数 [cm²/min]
- $f, \bar{f}$: 粒子反応率および平均反応率 [-]
- F_b, F_e, F_i : 気泡相、濃厚相および全流動層を流れるガス流量 [cm³/min]
- F_c : 単位接触面あたりガス交換速度 [cm³/cm²·min]
- k : 反応速度定数 [cm/min]
- k_f : 境膜物質移動係数 [cm/min]
- K : 平衡定数 [-]

L_f : 流動層高 [cm]

$R^*, \bar{R}^*$: 反応速度および平均反応速度 [mol(gas)/cm³(bed)·min]

r_0 : 粒子半径 [cm]

S : 固体粒子供給速度 [g/cm²(bed)·min]

u_0, u_e : 空塔および濃厚相基準ガス流速 [cm/min]

Z : 層内高さ [cm]

α : 粒子 1 g と反応するガス量 [mol(gas)/g(solid)]

$\varepsilon, \varepsilon_e$: 層および濃厚相空間率 [—]

θ, θ_h : 時間および粒子平均滞留時間 [min]

$\lambda(f)$: 粒子側推進力 [1/min]

ρ_b : 粒子のみかけ密度 [g/cm³]

ϕ : 粒子形状係数 [—]