流動層における化学反応転化率の推算法*

— 不均一相系一次反応について —

岩崎 光彦²⁾・古尾谷 逸生³⁾
末吉 秀夫⁴⁾・白崎 高保⁵⁾
越後谷 悦郎¹⁾

東京工業大学 資源化学研究所

緒 言

均一相系反応においては、反応装置の混合特性と反応転化率との関係は多くの研究者達により報告されているすなわち、ある反応装置のもつ滞留時間分布関数 $E(\phi)$ は種々のモデル、たとえば完全混合槽とその直列槽、循環式槽および槽列、拡散モデル、逆混合モデル、速度分布モデル、統計的モデルなどにより表現が試みられており、いずれもピストン流れと完全混合の間の状態を表わす結果になっている⁹⁾。

しかしながら、気-固系流動層における不均一相系一次反応については完全混合を仮定した場合よりもさらに反応転化率が低下する例が報告されているが¹⁰⁾、これは上記モデルのみでは説明できない。この原因としては反応流体の吹き抜けにより反応流体と触媒との接触が不充分であることが考えられる。つまり流動層による不均一相系反応においては反応流体と触媒との接触時間の分布が問題となる。このことを考慮したいわゆる二相モデルもあるが、著者らは、流動粉体に対して非吸着性および吸着性のガスをトレーサとして用い、それらの応答曲線を解析することにより流体の接触時間の分布を求め、これより不均一相系一次反応転化率を推算する方法を考案したが、実測反応転化率とよく一致したのでここに報告する。

1. 理 論

1.1 化学反応転化率と分布関数

均一相系一次反応転化率 α は流体混合機構のいかんを問わずつぎの式であたえられる⁹⁾。

$$\alpha = 1 - \int_0^{\infty} e^{-k\phi V/F} E(\phi) d\phi \quad (1)$$

つぎに不均一相系について考える。いま触媒層を、微小セル N 個に分割し、このセル中の触媒量を w_i 、流量を f_i とし、 f_i の全流量に対する比を β_i とする。

$$\frac{W}{F} = \frac{\sum_{i=1}^N w_i}{F} = \sum_{i=1}^N \frac{w_i}{f_i} \cdot \frac{f_i}{F} = \sum_{i=1}^N \frac{w_i}{f_i} \beta_i \quad (2)$$

いま、ある時点で濃度 c_0 の吸着性トレーサーガスを通じたとき i 番目のセルの入口におけるトレーサーガス濃度を c_i とし、このセルでの吸着保持時間を τ_i とすると、総括吸着速度が充分大きければ、つぎの式が成立する。

$$\text{吸着容量} = \lambda_e w_i c_i = f_i c_i \tau_i \quad (3)$$

$$\tau_i = t_{Ra} - t_{Rn} = \lambda_e w_i / f_i \quad (4)$$

また、反応装置に同時に入ると考えられる分子集団を同一径路を通る微小分子集団に分割すると、 j 番目の微小分子集団は、通過するそれぞれのセルで τ_i ずつの遅れ時間を生じ、装置を出るまでには合計 $\bar{\tau}_j$ の遅れ時間を生ずる。(Fig. 1a 参照)

$$\bar{\tau}_j = \sum_i \tau_i = \lambda_e \sum_i w_i / f_i \equiv \lambda_e \bar{w}_j / \bar{f}_j \quad (5)$$

(ただし i は通過したセル番号を示す)

装置出口ではこの $\bar{\tau}_j$ の分布関数が観測される。

いま、 i 番目のセルでの不均一相系一次反応の転化率を α_i とするとつぎの式が成立する。

$$1 - \alpha_i = \exp(-k w_i / f_i) \quad (6)$$

また、 j 番目の微小分子集団の合計未反応率 $1 - \bar{\alpha}_j$ は通過したそれぞれのセルでの未反応率の積で求められる。

$$1 - \bar{\alpha}_j = \prod_i (1 - \alpha_i) = \exp(-k \sum_i w_i / f_i) \\ = \exp(-k \bar{\tau}_j / \lambda_e) = \exp(-k \bar{w}_j / \bar{f}_j) \quad (7)$$

(ただし i は通過したセル番号を示す)

* <How to Estimate the Conversion of Catalytic First Order Reaction in the Fluidized Bed>
Received on May 1, 1965

化学工学協会 第29年会 (昭和39年4月) および第3回総合シンポジウム (昭和39年11月) にて講演発表

- 1) Etsurō Echigoya (Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute of Technology, Tokyo, Japan)
- 2) Mitsuhiro Iwasaki (日本揮発油 (株) Japan Gasoline Co., Ltd.)
- 3) Itsuo Furuoya (武田薬品工業 (株) Takeda Chemical Industries, Ltd.)
- 4) Hideo Sueyoshi (三井石油化学工業 (株) Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.)
- 5) Takayasu Shirasaki (室蘭工業大学化学工学科 Dept. of Chem. Eng., Muroran Institute of Technology)

したがって全体での反応転化率 α_c を求める式として Eq.(1) と類似した式がえられる。

$$\alpha_c = 1 - \int_0^\infty e^{-k\theta W/F} C(\theta) d\theta \quad (8)$$

ここで

$$\theta = \bar{\tau}_j / \lambda_c (W/F) = (\bar{w}_j / \bar{f}_j) / (W/F) \quad (9)$$

$\bar{w}_j / \bar{f}_j$ は接触時間に比例すると考えられ、したがってその分布関数 $C(\theta)$ はガスの種類にはよらない。

$\bar{w}_j / \bar{f}_j$ の分布のモデルとして、たとえば Fig. 1b のように垂直方向に壁で仕切られた中に $\bar{w}_j$ の触媒があり、ガス流れは $\bar{f}_j$ なる流量のピストン流れのものが考えられる。

1.2 計 算 法

流動層下部へ吸着性のトレーサーガスを送入すると、その波形は流動層入口までの伝達関数 $g_1(t)$ 、流動層の伝達関数 $g_2(t)$ 、吸着の伝達関数 $g_3(t)$ 、流動層出口より検出までの伝達関数 $g_4(t)$ により変化する。

流動層下部にパルス波を送入して流動層入口においてサンプリングしたときの応答を $x(t)$ 、出口においてサンプリングしたときの非吸着性ガスの応答を $y(t)$ 、吸着性ガスの応答を $z(t)$ とする。

ここでつぎの仮定をおくと Eq.(10), (11) が成立する。

- 仮定1: (1) この系は線形である。
(2) 吸着等温線において直線性が成立する。
(3) 吸着は瞬時に平衡に達する。
(4) 各伝達関数は直列である。

$$y(t) = \int_0^t x(a) g_2(t-a) da \quad (10)$$

$$z(t) = \int_0^t y(a) g_3(t-a) da \quad (11)$$

ここで、

$$E(\phi) = g_2(\phi), \quad C(\theta) = g_3(\theta) \quad (12)$$

$x(t)$, $y(t)$, $z(t)$ の実測結果から Eq.(10), (11) を用いて数値計算を行えば直接 $E(t)$, $C(t)$ を求めることができるが、その結果は逐次計算による誤差が大きくなるので好ましくない。より有効な $E(t)$, $C(t)$ の計算法にはつぎのようなものがある。

計算法 1: $x(t)$ または $y(t)$ が指数関数形で近似できるときはそれらの時定数をそれぞれ T_1 , T_2 , 遅れ時間をそれぞれ Δt_1 , Δt_2 とする。 $x(t)$ が指数関数形で近似できるときは、 t についてラプラス変換して $E(s)$ に関しつぎの式が成立する¹⁾。

$$X(s) = G_1(s) G_4(s) = \frac{e^{-\Delta t_1 s}}{1 + T_1 s} \quad (13)$$

$$E(s) = G_2(s) = \frac{Y(s)}{X(s)} = \frac{(1 + T_1 s) Y(s)}{e^{-\Delta t_1 s}} \quad (14)$$

Eq.(14) を逆変換したつぎの式を用いて $E(t)$ を計算

(a) An example of the flowing path of the j th small molecular group

(b) A model of $\bar{w}_j / \bar{f}_j$ distribution
Fig. 1

Fig. 2 Calculation method 2

することができる。

$$E(t - \Delta t_1) = y(t) + T_1 \frac{d}{dt} y(t) \quad (15)$$

また同様に $y(t)$ が指数関数形で近似できるときは、 $C(t)$ に関しつぎの式が成立する。

$$C(t - \Delta t_2) = z(t) + T_2 \frac{d}{dt} z(t) \quad (16)$$

計算法 2: $x(t)$ の時間幅 Δ と $y(t)$ の時定数 T との比 Δ/T が 1 より小さいときは Fig. 2 の $y(t)$ 曲線 abc を $a'bc$ のように修正して $E(t)$ とすることができる。 $C(t)$ についても同様である。

計算法 3: パルステスト法により周波数特性を求めて²⁾、えられた周波数伝達関数 $E(j\omega)$ の実数部 $R(\omega)$ を折線近似して梯形法により $E(t)$, $C(t)$ を計算する³⁾。

$$E(j\omega) = \int_0^\infty y(t) e^{-j\omega t} dt$$

$$C(j\omega) = \int_0^\infty x(t) e^{-j\omega t} dt$$

Fig. 3 Experimental data and computed breakthrough curves

Fig. 4 Effect of W/F on breakthrough curves

Fig. 5 Experimental apparatus used for measuring $C(\theta)$

$$\frac{\left\{ \frac{\sin \frac{\omega \Delta t_y}{2}}{\frac{\omega \Delta t_y}{2}} \right\}^2 \sum_{i=1}^{n-1} y(i \Delta t_y) e^{-j\omega(i \Delta t_y)} \Delta t_y}{\left\{ \frac{\sin \frac{\omega \Delta t_x}{2}}{\frac{\omega \Delta t_x}{2}} \right\}^2 \sum_{i=1}^{n-1} x(i \Delta t_x) e^{-j\omega(i \Delta t_x)} \Delta t_x} \quad (17)$$

$$E(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} E(j\omega) e^{j\omega t} d\omega = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} R(\omega) \cos(\omega t) d\omega$$

$$\begin{aligned} &= \frac{2}{\pi} \sum_{i=0}^{n-1} (r_i - r_{i+1}) \frac{\omega_i + \omega_{i+1}}{2} \\ &\left\{ \frac{\sin \frac{\omega_i + \omega_{i+1}}{2} t}{\frac{\omega_i + \omega_{i+1}}{2} t} \right\} \left\{ \frac{\sin \frac{\omega_{i+1} - \omega_i}{2} t}{\frac{\omega_{i+1} - \omega_i}{2} t} \right\} \quad (18) \end{aligned}$$

$C(t)$ についても同様である。

2. 実験

2.1 吸着

実験方法： 従来の定容法吸着装置によりシリカアルミナ (FCC 触媒) によるプロパンまたはエチレンの吸着等温線を求めた。つぎに、内径 5.5 mm 銅管に同じ触媒を層高約 10 cm となるように充てんして恒温槽に浸し、空気中のプロパンの過渡応答曲線を求めて吸着過程について検討した。

実験結果： 吸着等温線は分圧約 0.1 atm までは直線で近似でき仮定 (3) を満足することがわかった。

吸着についての詳細な結果は別に発表予定であるが、ここでは一例を Fig. 3 に示す。粒径の影響のみられない 80~100 メッシュの粉体について Chu ら¹⁾ の式 Eq. (19) より k_f を計算し、つぎに境界拡散と吸着過程律速のときの Masamune ら²⁾ の式 Eq. (20) より λ を仮定して計算した曲線と実測の曲線とを照合して、 $\lambda = 180 \text{ cc/g} \cdot \text{sec}$ (at 20°C) の値がえられた。

$$1 < R_{ep} < 30 :$$

$$j_M = \frac{k_f}{u} (Sc)^{2/3} = 5.7 R_{ep}^{-0.78} \quad (19)$$

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{2} + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} e^{-\lambda_0 k_0 (\lambda^4/1 + \lambda^4)} \sin \left(\theta \lambda_0 k_0 \lambda^2 - \lambda_0 k_0 \frac{\lambda^2}{1 + \lambda^4} \right) \frac{d\lambda}{\lambda} \quad (20)$$

つぎに、実験条件のうち W/F が変化したときの過渡応答曲線を Eq. (20) より計算して Fig. 4 に示した。

2.2 滞留時間分布と接触時間分布

実験方法： (1) 2" 管ガラス製流動層 (吹出口：ガラスフィルター No. 4) を用い、60~80 メッシュおよび 100~150 メッシュのアルミナおよびシリカアルミナ粉体を静止層高 5~15 cm となるよう充てんして、常温~200°C の水素および空気流動化させた。流動層下部にトレーサガス (非吸着性のアルゴンおよび吸着性のプロパン、エチレン) のパルスを送入して、流動層入口または出口のガスを外径 3 mm、内径 2 mm の銅管を用いて 20 cm/sec の流速で定期的にサンプリングしトレーサの濃度変化を熱伝導度セルで検知し、記録させた。

(2) 3" 管ステンレススチール製流動層(吹出口: 多孔質素焼板)を用い, 100~150メッシュのシリカアルミナ粉体を静止層高8cmとなるよう充てんして, 400~470°Cの水素で流動化させた。流動層下部よりトレーサガスを一定濃度で流しておき瞬間的に一定値に変化させて残余濃度曲線を求めた。サンプリング管は(1)で使用した外径3mmの銅管の先端をラッパ状に開いたものを使用した。トレーサガスとして非吸着性の窒素(濃度8→0%)および吸着性のベンゼン(濃度10→3%)を使用した。また(1)と同様に常温~300°Cの水素気流中にトレーサパルスとしてアルゴン, エチレン, プロパンを送入する実験も行なった。

実験結果と考察:

(1) トレーサ量の影響 3" 流動層を常温の空気により線速度 $3 \sim 11 u_{mf}$ ($u_{mf} = 0.23 \text{ cm/sec}$) の条件下で流動させた。これにトレーサガスをパルスとして2~30ccの範囲で変化させて送入了ところ5~20ccの範囲でえられた $C(\theta)$ はよく一致した。また残余濃度法ではトレーサ濃度3~10%の範囲で変化させたが応答関数はいずれもよく一致した。同様に2" 流動層ではトレーサ量1~10ccの範囲で $C(\theta)$ はよく一致し, これらの範囲でこの系は線形であること, すなわち仮定(1)を満足することが帰納された。以下の各種分布関数を求める実験は上記の線形とみなせる範囲で行なった。

(2) サンプリング速度の影響 3" 流動層において常温の空気中で流動させたときのパルス応答を例に示す。流動層入口の波形はサンプリング速度の影響を受けないが, 出口の波形は Fig. 6 のように変化する。しかし, 立上りまでの遅れ時間はほとんど変化しない。分布関数を計算した結果, $E(\phi)$ は多少サンプリング速度の影響を受けるが, $C(\theta)$ はサンプリング速度の影響を受けないことがわかった。

(3) サンプリング位置の影響 軸方向および径方向について数点ずつ実験した。流動層入口および流動層上端面部分においては径方向による波形の差異は認められないが, 流動層内部および流動層上部空筒(上端面より約2cm以上の位置)においては径方向により波形はかなり異なる。両分布関数の計算は, 径方向の位置による影響のみられない流動層入口および流動層上端面部分でサンプリングしたときの応答曲線を用いて行なった。

(4) 計算法の検討 応答曲線の代表例を Fig. 7 に示した。 $E(\phi)$ について計算法2と計算法3との比較を Fig. 8 に示した。これより計算法2はよい近似をあたえることがわかる。また $C(\theta)$ と $E(\phi)$ とを Fig. 8 で比較

Fig. 6 Effect of sampling rate on pulse response curves

Fig. 7 Representative pulse response curves

Fig. 8 Comparison between $E(\phi)$ and $C\theta$, and that between calculation method 2 and 3

Fig. 9 Representative frequency response (2" fluidized bed)

Fig. 10 Comparison between calculation method 1 and 3

Fig. 11 Effect of adsorption rate on contact time distribution

Fig. 12 Comparison of estimated conversions with chemical reaction data

した。これより両者はかなり異なることがわかる。

計算法3によるボード線図と周波数伝達関数の実数部との代表例をFig. 9に示した。

$C(\theta)$ について計算法1と計算法3との比較をFig. 10に示した。これより計算法1は本実験ではよい近似をあたえることがわかった。

(5) 吸着平衡定数 λ_e の影響 実験温度および吸着性ガスの種類を変えて λ_e の影響を調べた。線速度を一定にしたとき、プロパンのパルス応答では10~80°Cの範囲で、またベンゼンの残余濃度法では350~470°Cの範囲で $C(\theta)$ はよく一致した。また λ_e の異なるプロパン、エチレンのパルス応答について同一流動条件における $C(\theta)$ を比較したところよく一致した。このことは同一流動状態に対しては実験温度、吸着性ガスの種類などの影響で λ_e が変化しても、仮定(2)、(3)が満足されるならば、同一の $C(\theta)$ がえられることを実証している。ただし、 λ_e があまり小さくなると吸着保持時間の絶対値が小さくなり、そのために $C(\theta)$ を求める計算は困難になる。

(6) 総括吸着速度の影響 $C(\theta)$ の一例としてFig. 8について検討する。Fig. 4の結果を用いて総括吸着速度の影響による吸着保持時間の分布を計算して $\theta = 0.1, 1.0, 3.0$ についてFig. 11に示した。ピークの高さは便宜上 $C(\theta)$ と等しくとった。図からわかるようにこの分布の時間幅は $C(\theta)$ の時間幅に比べて小さく、したがって流動層では総括吸着速度は十分に大きく、仮定(3)を満足する。また稀薄相と濃厚相との物質交換速度が大きいかも考慮すると仮定(4)のうち $q_2(t)$ と $q_3(t)$ との直列性を満足すると考えられる。

2.3 化学反応

実験方法： 通常の流通法により固定層および流動層反応装置でFCC用のシリカアルミナ触媒を用いて次式で示されるクメンの気相接触分解反応を行なった。

触媒は触媒化成KK製品から100~150メッシュの範囲の粒度のものを選びこれを600°Cで3時間空气中で焼成したもの (cat. 1)、および流動層により温度800°Cで水蒸気処理(水蒸気対空気モル比4, $W/F = 10 \text{ g} \cdot \text{hr} / \text{mol}$ の条件で2時間処理)し、活性を低下させたもの (cat. 2) の二種類を用いた。反応温度はEq.(21)以外の副反応のおこらない400~500°Cとした。原料クメンは減速モーターで注射器により予熱層に送入し、水素によりモル比で10倍に稀しくして反応器に送り込んだ。

固定層反応装置は内径18mmの石英管反応器を使用し、触媒1.5g, $W/F = 0.5 \sim 3 \text{ g} \cdot \text{hr} / \text{mol}$ の条件でEq.(21)の反応をさせた。流動層は2.2で用いた3"のものを使用し、触媒量175g(静止層高約8cm), $W/F = 4 \sim 30 \text{ g} \cdot \text{hr} / \text{mol}$ の条件で反応させた。水素はボンベ詰市販品を銅触媒で精製して使用した。反応に用いて炭素質を折出して劣化した触媒の再生は空気を通じながら550°Cで約5時間焼成して行なった。反応生成物は、ドライアイス-メタノールトラップおよびトルエン吸収筒により捕集し、成分中のクメン、ベンゼンなどをシリコンオイル550-シリカゲルカラムを使用したガスクロマ

Table 1 Experimental reaction data

[°C]	α_s [—]	cat. 1			cat. 2		
		k [mol/g·hr]	W/F [g·hr/mol]	α [—]	k [mol/g·hr]	W/F [g·hr/mol]	α [—]
470	0.987	1.83	$\begin{cases} 7.5 \\ 15.0 \\ 25.0 \end{cases}$	$\begin{cases} 0.803 \\ 0.910 \\ 0.940 \end{cases}$	0.193	$\begin{cases} 4.0 \\ 8.0 \\ 13.0 \end{cases}$	$\begin{cases} 0.326 \\ 0.399 \\ 0.430 \end{cases}$
435	0.965	1.41	$\begin{cases} 7.5 \\ 15.0 \\ 25.0 \end{cases}$	$\begin{cases} 0.753 \\ 0.850 \\ 0.909 \end{cases}$	0.113	$\begin{cases} 4.0 \\ 8.0 \\ 13.0 \end{cases}$	$\begin{cases} 0.280 \\ 0.359 \\ 0.386 \end{cases}$
400	0.925	1.03	$\begin{cases} 7.5 \\ 15.0 \\ 25.0 \end{cases}$	$\begin{cases} 0.683 \\ 0.749 \\ 0.842 \end{cases}$	0.065	$\begin{cases} 4.0 \\ 8.0 \\ 13.0 \end{cases}$	$\begin{cases} 0.195 \\ 0.275 \\ 0.324 \end{cases}$

* reaction temperature

Table 2 Estimated results

[°C]	cat. 1			cat. 2		
	W/F [g·hr/mol]	α_C [—]	α_E [—]	W/F [g·hr/mol]	α_C [—]	α_E [—]
470	25.0	0.940	1.00	13.0	0.569	0.784
435	25.0	0.919	1.00	13.0	0.471	0.644
400	25.0	0.888	1.00	13.0	0.369	0.488
400	15.0	0.827	0.999	8.0	0.286	0.353
400	7.5	0.736	0.976	4.0	0.183	0.210

* reaction temperature

トグラフで分析した。

実験結果と考察： 固定層の実験により粒径の影響はなく、また Eq.(21) の反応はつぎの式で整理できることがわかったので、この式より k の値を求めた。

$$kW/F = \ln\{1/(1-\alpha/\alpha_s)\} \quad (22)$$

k の値および流動層の実験結果を Table 1 に示した。 k および $C(\theta)$ より Eq.(8) で反応転化率 α_C を計算し、 k および $E(\phi)$ よりつぎの Eq.(23) で α_E を計算した。

$$\alpha_E = 1 - \int_0^\infty E(\phi) e^{-k\phi(W/F)} d\phi \quad (23)$$

3" 流動層について反応条件での $C(\theta)$ 、 $E(\phi)$ および k より計算した α_C 、 α_E を Table 2 に示した。また 2" 流動層について常温での $C(\theta)$ および $k=1.03$ mol/g·hr の値を用いて α_C を計算した。計算されたこれらの値およびクメンの接触分解反応、アセトニトリルの合成反応¹⁰⁾ (3" 流動層、層高 8cm) の実測反応転化率の結果を Fig. 12 に示した。図からわかるように、3" 流動層において α_C の値は実験値とよく一致するが α_E の値は大きくはずれる。したがって不均一相系反応では $E(\phi)$ ではなく $C(\theta)$ を求めることが重要であることがわかる。

また、Eq.(8) よりわかるように、 $C(\theta)$ 、 α 、 k の 3 つのうち 2 つが既知ならば残る一つは計算により求めることが可能である。

たとえばある反応装置の $C(\theta)$ と α が実測されれば直ちに計算により k が決定され、つぎにその装置をスケールアップしたいときには大型装置の $C(\theta)$ を実測することにより、化学反応を行なわないで α_C を計算により求めることができる。

不均一相系零次反応については、越後谷らのベンゼンの気相接触反応²⁾、萩原らのアニリンの水素化反応⁴⁾などの研究があり、以上と全く同様の手法により $C(\theta)$ を求めて反応転化率を計算した結果、実測値とよい一致がえられている。

結 言

(1) 2" および 3" 流動層において非吸着性および吸着性のガスをトレーサーとして滞留時間分布関数 $E(\phi)$ および接触時間分布関数 $C(\theta)$ を測定した結果 $E(\phi)$ と $C(\theta)$ とはかなり異なることがわかった。

(2) 3" 流動層により不均一相系一次反応であるクメンの気相接触分解反応を行なった結果、完全混合を仮定したときよりも低い反応転化率を示した。

(3) 固定層から求めた k の値を用いて (1) で求めた $E(\phi)$ および $C(\theta)$ よりそれぞれ流動層の反応転化率 α_E 、 α_C を推算した。この結果、 α_E はピストン流れと完

全混合との間にあるが、 α_c は完全混合よりも低い反応転化率を示し、実測値と非常によく一致した。このことより流動層における不均一相系反応転化率を論ずる場合には、従来の $E(\phi)$ ではなく、ここに新しく提案した $C(\theta)$ を用うべきであると結論される。また $C(\theta)$ を測定

し、これを指針とすれば、いちいち反応を行わずに流動層装置の反応適性を判定することが可能となる。

〔付 記〕 本研究をまとめるに当たり、終始ご批判ご指導いただいた東京工業大学森川清教授に深謝致します。

Nomenclature

a : time [sec]
 $C(\theta)$: contact time distribution function [—]
 c : interparticle adsorbate concentration, c_0 is concentration at entrance to bed [g/cc]
 d_p : particle diameter [cm]
 $E(j\omega)$: frequency transfer function [—]
 $E(\phi)$: residence time distribution function of fluid in a vessel [—]
 F : feed rate [cc/sec], [mol/hr]
 $g_1(t)$: transfer function before fluidized bed [—]
 $g_2(t)$: transfer function of fluidized bed [—]
 $g_3(t)$: transfer function of absorption in fluidized bed [—]
 $g_4(t)$: transfer function after fluidized bed [—]
 k : reaction rate constant [mol/g·hr], [1/sec]
 k_f : external mass transfer coefficient [cm/sec]
 k_0 : $1/(1+\lambda d_p \rho_p/6k_f)$ [—]
 $R(\omega), r$: real part of frequency transfer function [—]
 Sc : Schmit number [—]
 T_1, T_2 : time constant of $x(t), y(t)$ respectively [sec]
 $\Delta t_1, \Delta t_2$: time lag of $x(t), y(t)$ respectively [sec]
 $\Delta t_x, \Delta t_y$: increment time width when $x(t)$ or $y(t)$ is divided into m or n [sec]
 t : residence time [sec]
 t_{Ra}, t_{Rn} : residence time of adsorbate, inert gas respectively [sec]
 u : superficial linear velocity [cm/sec]

u_{mf} : minimum fluidization velocity [cm/sec]
 V : reactor volume [cc]
 W, w : weight of catalyst [g]
 $x(t)$: pulse function at entrance to fluidized bed [—]
 $y(t)$: pulse function of inert gas at exit from fluidized bed [—]
 $z(t)$: pulse function of adsorbate at exit from fluidized bed [—]
 z : bed height
 α, α_e : conversion, equilibrium conversion respectively [—]
 α_c, α_E : estimated conversion by $C(\theta), E(\phi)$ respectively [—]
 θ : $\bar{\tau}_j/\lambda_e(W/F)$ [—]
 λ : integration parameter [—]
 $\vec{\lambda}$: adsorption rate constant [cc/g·sec]
 λ_e : adsorption equilibrium constant [cc/g]
 λ_0 : $\vec{\lambda} W/F$ [—]
 ρ_p : density of a particle [g/cc]
 τ : retention time of adsorbate = $t_{Ra} - t_{Rn}$ [sec]
 ϕ : $t/(V/F)$ [—]
 ω : frequency [1/sec]

Subscript

i : the i th small cell assumed in the fluidized bed
 j : the j th tracer molecular or small molecular group flowing through small cells in the bed

Literature cited

- 1) Chu, Kalil and Wetteroth : *Chem. Eng. Progr.*, **49**, 141 (1953)
- 2) Echigoya, E., K. Toyoda and K. Morikawa : to be published
- 3) Gilliland, E. R. and E. A. Mason : *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 218 (1952)
- 4) Hagiwara, H., E. Echigoya and K. Morikawa : to be published
- 5) Hogen, J. Q. and R. A. Walsh : *Chem. Eng. Progr.*, **51**, No. 3 69 (1961)
- 6) Izawa, K. : "Jidō Seigyō Nyūmon" (Auto. Control, Japan), p. 90 (1963) Ohm-sha
- 7) Masamune, S. and J. M. Smith : *Ind. Eng. Chem., Fundamentals*, **3**, 179 (1964)
- 8) Masamune, S. and J. M. Smith : *A. I. Ch. E. Journal*, **11**, 34 (1965)
- 9) Miyauchi, T. : "Ryūkei-Sōsa to Kongō-tokusei" (1960) Nikkan Kogyo Shimbun-sha
- 10) Ogasawara, S., T. Shirai and K. Morikawa : "Saikin no Hannō-kōgaku" (Recent Chemical Reaction Eng., Japan) No. 1, p. 102 (1959), Maki-shoten
- 11) Otake, T. : *Technol. Repts. Osaka Univ.*, **10**, 849 (1960)

本 号 の 研 究 論 文 要 旨

2次元流動層における気泡群の挙動（平木一郎・吉田邦夫・国井大蔵，化学工学，29，846～851（1955））
80 cm×6.3 cm の断面をもつ2次元流動層を用いて，写真と電気容量法により流動層内の気泡群の挙動を研究した。その結果，気泡の大きさと上昇速度は整流板からの高さと共に，そして流速と共に増大すること，および気泡頻度は整流板からの高さと共に減少するが，流速にはよらないことがわかった。また M. S. 触媒を充填した2次元流動層内で，チンダル現象を利用して，気泡中心部には全粒子の0.2～0.4%が分散していることを見出した。

ガス系流動層における気泡の状態（桐原良一・松野隆一・小嶋宏・長井良昭・中川公一・湯普一，化学工学，29，851～857（1965））
写真撮影，X-ray 撮影，電気容量法を用いて，ガス系流動層において発生する気泡の大きさ，形，上昇速度，気泡内の状態をしらべた。気泡は spherical cap 型をしており，内部には粒子はほとんどふくまれていない。気泡は，他の気泡により上昇速度に大きく影響を受けるが，だいたい気泡の垂直方向の大きさの平方根に比例する上昇速度で上昇し，全合，分散をくりかえしながら大きくなっていくことがわかった。

気固系流動層における気泡群の挙動（小林晴夫・荒井深・千葉忠俊，化学工学，29，858～863（1965））
気固系流動接触反応装置内各点において，種々の流動条件における気泡群の上昇速度，垂直方向径および気泡内粒子密度などを，光学的原理を利用した検知端を用いて実測した。得られた結果を式に整理すると共に，本実験とはほぼ同一流動条件で先に著者らの測定した残炭濃度曲線および化学反応実験の解析から得られた結果など，他の既往の研究結果と比較，検討した。

流動層における粒子群の挙動（浦部真一・平木一郎・吉田邦夫・国井大蔵，化学工学，29，863～867（1965））
内径14.1 cm の装置で砂を流動化し，軸方向の密度分布と粒径分布とを同時に測定した。流動層内の密度は， L_{mf} まで一定で，それから指数函数的に減少すること，および層内の粒径分布は一定で分級は密度が極めて小さくなる最上部において初めて始まることが見い出された。両分布の測定に加えて，2次元装置（6.3×80 cm）で写真撮影することにより，流動層上部における粒子の挙動を研究した。

流動層における粒子混合（森芳郎・中村厚三，化学工学，29，868～875（1965））
装置断面積90 cm×30 cm の角型装置を用いて，平均粒径595 μ の塩化粉体の横方向混合実験を行なった。 $u/u_{mf}=1\sim 2.5$ ， $L_0/D_T=0.2\sim 0.3$ の実験範囲において，粒子横方向混合は拡散モデルによって表わすことができ，その場合の粒子混合拡散係数 D [cm²/sec] と空気流速 u [cm/sec] および気泡径 D_b [cm] との間には次の関係が成立することがわかった。

$$D=a(u-b), \quad D=2.7D_b^2$$

a, b は静止層高によって変化する。

整流板に振動を付加した気-固系流動層について（吉田哲夫・向阪保雄・油谷昭夫，化学工学，29，875～879（1965））
気-固系流動層の整流板に上下方向の機械振動を付加した場合に生ずる二，三の現象を実験により調べた。その結果，(1) ガス流速対圧降下の関係が無振動のときと異なる。(2) 流動開始速度が早まる。(3) 流動状態を保ちながら多孔整流板を通じて粉体を落下流出させることができる。(4) この落下流出量は附加する振動の加速度によってコントロールできる。(5) Fluctuation ratio が減少するなどのことが明らかとなった。これらの現象を利用すれば，従来の流動層の適用範囲をさらに広げ得る可能性があると考えられる。

流動層内に置かれた単一球の伝熱および物質移動（白井隆・吉留浩・庄司喜彦・田中重之・北条公三・吉田俊二，化学工学，29，880～884（1965））
流動層内に単一球を固定し，その表面における伝熱および物質移動の機構をしらべる研究を行なった。その結果，1) 伝熱係数 h について広範囲にわたる実験式 (Eq. 6) を得た。2) この場合の伝熱機構が粒子によるものと気体によるものとに分けられるものとし，かつ気体については物質および熱の移動の相似則が成り立つと仮定すれば，気体によって運ばれる熱の割合は12%前後にすぎない。

気固系流動接触反応装置内での化学反応に対する諸因子の影響（小林晴夫・荒井深，化学工学，29，885～891（1965））
気固系流動層における接触反応に対する一般化モデルを設定し，これの解析から式中に含まれる各種の因子の効果を検討し，反応条件によってこれらの因子の省略し得る基準を明らかにすることによってこのモデルを単純化し得る可能性について論じた。これらの解析の結果から，従来提出されている各種の数学モデルの評価検討を行なった。更に，層高，ガス流速，塔径の効果についても検討した。

流動層における化学反応転化率の推算法 - 不均一相系一次反応について（岩崎光彦・古尾谷逸生・末吉秀夫・白崎高保・越後谷悦郎，化学工学，29，892～898（1965））
流動層において非吸着性および吸着性ガスをトレーサとし，その応答曲線を解析して接触時間の分布関数を求め，これと個別の固定層により求めた速度定数を用いて流動層における不均一相系一次反応の反応転化率を推算する方法を提案した。管径3" の流動層でアセトニトリルの接触合成とクメンの気相接触分解反応について検証した結果，上記の推算値と実測反応転化率はよく一致し，この新方法の妥当性が実証された。

流動層における粒子濃度変化について（朝木善次郎・近藤良夫，化学工学，29，899～900（1965））
流動層の流動状態およびその不均一性は平均粒子濃度 (μ_c) および分散 (σ_c^2) によって表現することができる。さらに μ_c および σ_c^2 は2相説モデルを用いて気泡および濃厚相内の粒子濃度 (C_b および C_d) の関数 (Eq.(3), (4)) として表わされる。筆者らは静電容量方式によって μ_c および σ_c^2 を測定し，さらにオシログラフより推定した C_b および C_d によってこれらの測定結果を検証した。