- 45) Overcashier, R. H., D. B. Todd, R. B. Olney: *A. I. Ch. E. Journal*, **5**, 54 (1959)
- 46) Pyle, O. L., P. L. Rose: *Chem. Eng. Sci.*, **20**, 25 (1965)
- 47) Romero, J. B., L. N. Johanson: *Chem. Eng. Progr. Symposium Series*, No. 38, **58**, 28 (1962)
- 48) Rowe, P. N., W. M. Stapleton: *Trans. Inst. Chem. Engrs.*, **39**, 181 (1961)
- 49) Rowe, P. N.: *Chem. Eng. Progr. Symposium Series*, No. 38, **58**, 42 (1962)
- 50) Rowe, P. N., B. A. Partridge: *Chem. Eng. Sci.*, **18**, 511 (1963): "Interaction between fluids and particles", p. 135 (London, *Inst. Chem. Engrs.*), 1963
- 51) Rowe, P. N.: "Fluidization", p. 15 (1964) (London, *Soc. Chem. Ind.*)
- 52) Shen, C. Y., H. F. Johnston: *A. I. Ch. E. Journal*, **1**, 349 (1955)
- 53) 白井: "最近の反応工学", p. 114 (慎書店) 1959
- 54) 白崎, 越後谷, 岩崎, 古尾谷, 末吉, 森川: 化学工学協会第3回総合シンポジウム講演前刷集, p. 63 (1964)
- 55) Shuster, W. W., P. Kisliak: *Chem. Eng. Progr.*, **48**, 451 (1952)
- 56) Squires, A. M.: *Chem. Eng. Progr.*, **58**, [4], 66 (1962)
- 57) Sutherland, J. P., K. Y. Wong: *Can. J. Chem. Eng.*, **42**, 163 (1964)
- 58) Sutherland, K. S.: *Trans. Inst. Chem. Engrs.*, **39**, 188 (1961)
- 59) 竹田: 化学工学, **21**, 124 (1957)
- 60) 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講演前刷集, p. 32 (1964)
- 61) van Deemter, J. J.: *Chem. Eng. Sci.*, **13**, 143 (1961)
- 62) Volk, W., C. A. Johnson, H. H. Stotler: *Chem. Eng. Progr.*, **58**, [3], 44 (1962)
- 63) Wilhelm, R. H., M. Kwauk: *Chem. Eng. Progr.*, **44**, 201 (1948)
- 64) Wilhelm, R. H., W. J. Rice: *A. I. Ch. E. Journal*, **4**, 423 (1958)
- 65) 矢木, 宮内: 化学工学, **17**, 382 (1953)
- 66) 山口: 石油学会誌, **3**, 629, 636, 979, 984 (1960), **4**, 29 (1961)
- 67) Yasui, G., L. N. Johansen: *A. I. Ch. E. Journal*, **4**, 445 (1958)
- 68) Yasui, G., L. N. Johansen: *A. I. Ch. E. Journal*, **6**, 115 (1960)
- 69) Zenz, F. A., D. F. Othmer: "Fluidization and Fluid-Particle Systems" (Reinhold Publishing Corp., N. Y.), 1960
- 70) Zwietering, Th. N.: *Chem. Eng. Sci.*, **11**, 1 (1959)

III-b. 固 体 反 応*

鞭

巖**

石炭のガス化にウィンクラー・ガス発生炉が実用化されてから、多くの種類の無触媒反応に流動層が応用されているが、これらの中でも最も普遍的に知られているプロセスは硫化鉱の流動パイ焼である。鉄鉱石の流動還元については、多くの基礎研究が行なわれているが、結局、経済的に有利な直接製鉄が実現困難であるという理由から、H-iron プロセス以外にかなりの規模で実用化されているようなプロセスは見あたらない。

無触媒反応では、流体ばかりでなく固体粒子自体も反応により変化するため、触媒反応の場合とくらべて現象の理論的取り扱いが複雑になる。このため、流動層による固体反応の数学的モデルの研究は少ない現状である。

ここでは、流動層による無触媒反応に関して従来提出されている数学的モデルについて、新たに展開してみた理論解析を加味して概説し、さらに、流動層無触媒反応の分野で1960年以降に発表された主な研究について展望する。

1. 流動層無触媒反応の数学的モデル

この分野で、矢木、国井³¹⁾は広範な理論解析を展開している。すなわち、反応を通じて粒子径が変化しない場合について、経過時間と粒子内部の反応界面の半径との間の関係を(1)~(4)式で示した。

粒内拡散が律速段階の場合

$$\theta/\theta_0 = 1 - 3(r_c/R)^2 + 2(r_c/R)^3 \quad (1)$$

$$\theta_0 = R^2/6D_s\alpha(c-c^*) \quad (2)$$

化学反応が律速段階の場合

$$\theta/\theta_0 = 1 - (r_c/R) \quad (3)$$

$$\theta_0 = R/ka(c-c^*) \quad (4)$$

層内で粒子が反応を完結する時間について

$$\theta_b = \theta_0/\Phi\delta \quad (5)$$

とし、 Φ と δ とで補正して表わしている。ただし、

$$\Phi = (\Delta c)_{av}/(c_0 - c^*) \quad (6)$$

であり、ガスが押し出し流れの場合は

$$\Phi = (f_1/e)/\{-\ln(1-f_1/e)\} \quad (7)$$

ガスが完全混合の場合には

$$\Phi = 1 - (f_1/c) \quad (8)$$

* 昭和40年7月13日 受理

** Iwao Muchi 名古屋大学工学部 鉄鋼工学科

としている。さらに、 $\phi_1 = \theta_0/\theta_h$ として、未反応率を粒内拡散律速の場合は

$$1-f_1 = \frac{1}{5}\phi_1 - \frac{19}{420}\phi_1^2 + \frac{41}{4620}\phi_1^3 - \dots \quad (9)$$

化学反応律速の場合は

$$1-f_1 = \frac{1}{4}\phi_1 - \frac{1}{20}\phi_1^2 + \frac{1}{120}\phi_1^3 - \dots \quad (10)$$

のように表わしている（詳細は文献 10）参照）。

矢木、国井¹¹⁾が求めた (9), (10) 式と同様な計算法で 2 段、3 段の流動層について未反応率を求めてみると、(11)~(14) 式ようになる。(9), (10) 式で右辺の第 3 項以下を省略した式と (11)~(14) 式に基づいて図示すると図 1 がえられ、多段化の効果を知らるのに便利である。ただし、 $\phi_n = \theta_0/n\theta_h$

粒内拡散律速の場合

$$2 \text{ 段} \quad 1-f_2 = \frac{19}{105}\phi_2^2 - \frac{164}{1155}\phi_2^3 \quad (11)$$

$$3 \text{ 段} \quad 1-f_3 = \frac{369}{1540}\phi_3^3 - \frac{1499}{40040}\phi_3^4 \quad (12)$$

化学反応律速の場合

$$2 \text{ 段} \quad 1-f_2 = \frac{1}{5}\phi_2^2 - \frac{2}{15}\phi_2^3 \quad (13)$$

$$3 \text{ 段} \quad 1-f_3 = \frac{9}{40}\phi_3^3 - \frac{81}{280}\phi_3^4 \quad (14)$$

これら未反応率の式は、粒子が層内で完全混合の状態であるとみなして、粒子の排出頻度分布関数を考慮して誘導された式であるが、層内粒子の反応完結時間を (2), (4) 式で右辺分母の $(c-c^*)$ のかわりに $(\Delta c)_{av}$ を採用して表わすことにして、ガスが完全混合の場合以外は、

$$(\Delta c)_{av} = (c_0 - c_1) / \ln\{(c_0 - c^*) / (c_1 - c^*)\} \quad (15)$$

で計算することにし、未知量 c_1 を触媒反応の場合の数学的モデルと同様な形のモデルに基づいて算出するという方法も考えられる。ここで、触媒反応の場合と同様な取り扱いをしてみよう。すなわち、ガス反応物が層内で平均反応率 f_1 の粒子と接触すると考えると、定常状態で均一相モデルの基礎式は、ガス側の物質収支から

$$\frac{d^2c}{dz^2} - \frac{u}{E_s} \frac{dc}{dz} - \frac{1}{\epsilon E_s} R^* = 0 \quad (16)$$

とかける。一方、粒子が層内で完全混合するとして、粒子側での物質収支から

$$f_1 = f_0 + \beta u_0 (c_0 - c_1) / S \quad (17)$$

がかかる。ところで、反応速度については、

粒内拡散律速の場合には

$$R^* = \frac{3(1-\epsilon)D_p}{R^2\{(1-f_1)^{-1/3}-1\}}(c-c^*) \quad (18)$$

化学反応律速の場合には、

のような 1 次の可逆反応を考えると、

図 1

$$R^* = \frac{3(1-\epsilon)k(1-f_1)^{2/3}}{R} \left(1 + \frac{1}{K}\right) (c - c^*) \quad (20)$$

とかける。粒内拡散律速の場合には (18) 式を (16) 式の R^* へ代入して、触媒反応の場合と同じ境界条件のもとで解くと層内濃度分布の式が得られるが、さらに、 $z = L_f$ において

$$\frac{c_1 - c^*}{c_0 - c^*} = \frac{4a}{(a+1)^2 \exp\{U(a-1)\} - (a-1)^2 \exp\{-U(a+1)\}} \quad (21)$$

がえられる。ただし、 $U = uL_f/2E_s$ 、

$$a = \sqrt{1 + 12(1-\epsilon)E_s D_p / \epsilon \{(1-f_1)^{-1/3} - 1\} R^2 u^2} \quad (22)$$

であり、(22) 式には f_1 が含まれているが、(17) 式を代入して f_1 を消去し、試算法によって (21) 式から c_1 を決定し、(15) 式から $(\Delta c)_{av}$ を求めて θ_0 をえ、 ϕ_1 を計算して (9) 式から f_1 が求められる。

層内粒子が完全混合で、化学反応律速の場合には、(21) 式で a のかわりに b といった結果がえられる。

$$b = \sqrt{1 + 12(1-\epsilon)E_s k(1+1/K)(1-f_1)^{2/3} / \epsilon R u^2} \quad (23)$$

とくに、ガスが押し出し流れの場合には

$$(c_1 - c^*) / (c_0 - c^*) = \exp(-X') \quad (24)$$

ガスが完全混合の場合には

$$(c_1 - c^*) / (c_0 - c^*) = 1 / (1 + X') \quad (25)$$

となり、粒内拡散律速の場合には

$$X' = 3(1-\epsilon)D_p L_f / \epsilon u R^2 \{(1-f_1)^{-1/3} - 1\} \quad (26)$$

2相モデルの場合には、気泡内部に粒子の存在を考えると両相間での粒子交換についても考慮する必要がある、問題がきわめて複雑になるので、ここでは気泡内部に粒子がない場合について考える。気泡相とエマルジョン相内のガスがともに押し出し流れとすると

$$\frac{c_1 - c^*}{c_0 - c^*} = \frac{1}{1 + m/h} \left(\frac{m/h}{\beta_1 - \beta_2} \right) \left\{ \frac{(m+h+\beta_1)^2}{m+\beta_1} \exp \beta_1 - \frac{(m+h+\beta_2)^2}{m+\beta_2} \exp \beta_2 \right\} \quad (27)$$

ただし、 β_1, β_2 は次の2次方程式の根である。

$$y^2 + (m+g)y + m(g-h) = 0 \quad (28)$$

ここで、 $m = F_{cr}/F_{br}$, $h = F_{cr}/F_{er}$, $g = (F_{cr} + X')/F_{er}$ である。気泡相内ガスは押し出し流れ、エマルジョン相内ガスは完全混合という場合には

$$\frac{c_1 - c^*}{c_0 - c^*} = \frac{1}{1 + m/h} \left[e^{-m} + \frac{h(1 - e^{-m}) + m}{h(m(1+g) + h(1 - m - e^{-m}))} \right] \quad (29)$$

$$F_{br} = F_b/F_t, \quad F_{cr} = a_1 F_c A_T L_f/F_t, \quad F_{er} = F_e/F_t$$

(24)~(29) 式には X' が含まれているので、(21) 式の場合と同様に (26), (17) 式と組み合わせて c_1 がえられる。

Ketteridge⁹⁾ は、イルメナイトから粒状ルチルを生産するプロセスに多段流動層を適用した場合について、装置から排出される粒子の未反応率を求める目的で理論解析を報告している。化学反応が律速で、層内で粒子は完全混合とみなし、反応速度を粒子内反応物の組成の関数として、均一系化学反応の場合と同様な形で表わし、粒子の排出頻度分布関数と組み合わせて総括的な反応率を求めている。反応次数は0次、1次、分数次数の場合について、粒度は均一粒子径の場合と粒度分布を考慮した場合を取り扱い、各段の大きさがちがう場合についても解析している。数式展開については問題はないが、反応速度式の表現について実証が望まれる。反応は

で表わされ、酸化と塩素化の2段階の高温反応である。粒子径 0.211~0.104 mm のイルメナイトと空気を約 1000°C で約 1 hr 酸化し、酸化生成物を塩素ガスと約 1100°C で約 3 hr 反応させて、ガスとルチルとに分離する。このプロセスはオーストラリアで開発された¹⁶⁾。粒子径は反応によって変化しない、ともに反応完結時間が長い反応だから、多段化の効果が有効に活用される。

連続式流動層では、層内での粒子混合が著しいために、粒子とガスとの向流接触操作がえられなかったが、Sutherland²⁶⁾ は逆円錐形のテーパつき流動層装置を開発して、粗粒単段流動層で向流操作を実現させた。ただし、160 cm 以上の深い層で、しかも流動化開始速度の

1.3 倍以内の低流速域で実現できるということである。

Levey ら¹¹⁾ は、球形の UO_2 粒子 (-20+200) を水素還元 (550°C, 1 hr) して UO_2 とし、さらに非化水素化 (204~315°C で 1 hr, さらに 315~704°C で 1 hr) して UF_4 にするプロセスに、 $1/4^\circ$ のテーパつき流動層を使用し、流動化開始速度の 1.1~1.2 倍程度の流速で実験した。還元、非化水素化ともに実験範囲内の条件で粒子反応物に関して近似的に1次反応とみなせることを確かめ、流系一次反応の均一相モデルと同形の式で、粒子の未反応率を粒子に着目して表わした。すなわち、

$$1 - f_1 = \frac{4a_p}{(a_p + 1)^2 \exp\{U_p(a_p - 1)\} - (a_p - 1)^2 \exp\{-U_p(a_p + 1)\}} \quad (30)$$

ただし、 $U_p = u_s L_f / 2E_{zp}$, $a_p = \sqrt{1 + 4k_p E_{zp} / u_s^2}$ であり、(30) 式中の L_f は、流系反応管での物質収支式から決定される。

Rowe²³⁾ は、 UO_2 粒子を HF ガスで流動化させて UF_4 を生産するプロセスについて、反応速度を

$$dx/d\theta = -k_p xyP \quad (31)$$

で表わし、450°C で $k_p = 5 \times 10^{-4} \text{sec}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ と報告している。気泡の大きさと上昇速度から気泡周囲の gas cloud の直径を求め、気泡の外殻粒子量を考慮して反応成績を求める計算法を報告している。

藤重⁴⁾ は、磁鉄鉱の流動パイ焼の研究を行ない、単一粒子について、反応熱、対流および輻射伝熱を考慮して粒子温度の時間的変化を求め、粒内拡散律速の場合に反応界面モデルに基づいて反応速度式を表わした。なお、粒子とガス間の有効接触効率を考慮すると理論と実測がよく一致することを示している。さらに、粒子は完全混合とし、層内ガスのうち完全混合と押し出し流れになるガスの比率を考慮して、ガス反応物の層内濃度分布を表わす理論式を展開してガス混合の影響をしらべた。その結果、転化率の高い場合に混合の効果が大きくなるとし、小型流動層で $L_f/D_T = 2 \sim 4$ 程度の場合、完全混合の状態のガスの比率を 0.7 としてよい一致をえたことから、層内流体はかなり完全混合に近いとしている。

2. 無触媒流動層反応の基礎研究

流動パイ焼とカ焼について、最近、Beeken¹⁾ によって解説が行なわれた。硫化鉄鉱中に非鉄金属がある量以上含まれている場合には、選択パイ焼に続いて焼鉱の浸出が行なわれ、残渣は高炉原料として利用される。たとえば、含銅硫化鉄鉱の場合に、硫酸化パイ焼に続いて水が弱酸で浸出し、さらに、塩素化パイ焼に続いて浸出してから高炉へ供給される場合がある（詳細は文献1）参照）。

矢木、国井³¹⁾ は、ピロタイトのパイ焼 (620~900°C)

と閃亜鉛鉱のバイ焼 (700~900°C) の実験を行ない、これら実験条件下で、前者は化学反応と粒内拡散がともに影響してくるが、後者は化学反応律速であることを報告し、理論解析結果に基づいて検討している。

Vanecek ら³⁰⁾ は、低品位パイライトの流動バイ焼について熱収支を行ない、熱損失を減少させる方法について考察し、精鉱の添加率とガス中の SO₂ 濃度および温度の関係を示している。

Roggero²²⁾ は、焼鉱の Zn の浸出率を増加させるために、亜鉛精鉱の高温流動バイ焼 (950~1150°C) について研究し、オーバ・フローとキャリ・オーバ中の金属成分の分配と温度との関係を示している。

流動バイ焼装置のスケールアップについて高木²⁷⁾ の報告がある。流動バイ焼の湿式冶金への応用について中島¹⁵⁾ の研究が行なわれ、硫化鉱中の銅、亜鉛の湿式製錬のための最適バイ焼条件を求める方法が発表されている。

岡島¹⁷⁾ は、硫酸焼鉱の選択塩化バイ焼について、脱銅、脱亜鉛、脱硫、鉄の歩留りなどにおよぼす操作条件の影響を明らかにしている。古井⁵⁾ は、ラテライトの選択塩化バイ焼により Ni を分離する研究を行ない、Ni 分離率と操作条件の関係を示している。塩化バイ焼については、岡元¹⁸⁾ による総説がある。

鉄鉱石の流動還元については、最近、Brown³⁾、および Pattison²⁰⁾ によって解説が行なわれている。海綿鉄の生産プロセスで、還元速度は、950°C 以下では H₂ ガスによる方が CO ガスによる場合よりも高くなる。H₂ と CO のいずれでも、ヘマタイトの還元速度の方がマグネタイトの還元速度よりもはやくなる。ヘマタイトを原料とする直接製鉄で、還元速度と温度の関係は、550°C 以下と 750°C 以上では、温度上昇とともに反応速度が増加するが、550~750°C の間で FeO の生成により還元速度が減殺されて、550°C で還元速度に極大値が現われることをのべている²⁰⁾。

大蔵¹⁹⁾ は、鉄鉱石粒子 (-28+100) を H₂ ガスで流動還元し、粒内拡散よりも化学反応が還元過程をより律速すること、圧力の影響は還元率が 50~60% で最も著しいが、高還元率の範囲では影響が比較的小さいことを報告している。なお、流動化開始付近の低流速域で還元速度が著しく増加する。ヘマタイトは温度上昇とともに還元速度が増加したが、800°C で焼結しはじめ、850~900°C で完全に焼結して流動化が停止する。マグネタイトは還元速度が 600°C で最も高くなり、700°C 付近で生成還元鉄と未還元物が融合して酸化鉄の周囲に緻密な膜が生成し、反応生成物である水蒸気の拡散をさまたげると述べている。

山道²²⁾ は、コークス炉ガスによる鉄鉱石の流動還元について研究し、Fe₂O₃→Fe₃O₄→FeO→Fe の各素反応の

反応速度定数を k_1, k_2, k_3 として、 $k_1 \gg k_2, k_3$ であることを示している。なお、総括反応速度定数を各律速過程を考慮して表わし、流動層内でガスは完全混合とし流体境界膜内の拡散を無視して、還元率の理論解析を行なっている。さらに、硫酸焼鉱の流動還元プロセスの工業化に関する研究を行ない、2 段流動層による還元試験、およびパイロットプラントの設計条件について考察し、3 段流動炉が望ましいと結論している。

田中²⁸⁾ は電気炉排ガスによる砂鉄の流動還元について実験し、回分式流動層で、900°C では 850°C の場合の約 2 倍の還元速度が得られたことを報告している。田中²⁹⁾ は、水性ガスによる砂鉄の流動還元について実験し、ガス利用率を高くするには多段化にする必要があることを示している。

Meissner ら¹³⁾ は、多段流動層により鉄鉱石を H₂ や CO ガスで還元するプロセスについて、蒸留の場合の McCabe-Thiele の図式解法と同様な階段作図法を採用して、段数、還元率、反応ガス流量間の関係を求める方法を提案し、小型実験装置でえた実験データを使用して層効率を考慮した段数計算を行なっている。すなわち、各段では温度一定で化学平衡が成立するとし、 $X \equiv (\text{酸素の原子数})/(\text{鉄の原子数})$ 、 $Y \equiv p_{\text{CO}_2}/(p_{\text{CO}_2} + p_{\text{CO}})$ として、平衡関係： $Y_n = f(X_n)$ と酸素収支からえられる操作線との間で階段作図を行なう方法についてのべている。さらに、このような図式解法を他のプロセスにも応用することを試みている。

原子力発電の発展にともなって、廃棄核燃料から金属ウランを回収するプロセスの開発が研究され、流動層の応用が行なわれている。Heremans ら⁶⁾ は、UO₂ から六弗化ウランを製造するプロセスについて、回分式流動層で実験した。関与する反応は

いずれも発熱反応であるが、(34)、(35) 式の反応では凝結をさけるために希釈剤として Al₂O₃ を 50~75% 添加するのがよいと述べている。

Scott ら²⁴⁾ は、UF₄ から UF₆ の製造は、(35) 式のように F₂ を使ってできるが、

のように O₂ を使ってもできることに着目し、(36) 式の反応のほかに、(37)、(34) 式の反応にそれぞれ流動層を応用した。(36) 式の反応を 1 次とみなして反応速度定数を実験で求めている。

Mecham ら¹²⁾ は、UO₂ ペレットの固定層内の粒子間隙に、MgF₂、CaF₂、フランダム、Al₂O₃ などの粒子 (-60

+200)を入れて流動非素化反応を行なった。反応成績は固定層だけの場合と同程度だが、微粉の流動化によって温度調節が容易になることを報告している。

石炭の流動酸化と流動乾留については、最近、Jones⁷⁾によって解説されている。石炭を部分酸化すると石炭の性質が変化し、酸化された石炭を加熱しても粘結性を示さなくなる。流動乾留を円滑化するための前処理として流動酸化が行なわれている。石炭は大気中のO₂を吸収して反応するが、この反応は250~400°Cで迅速になるので、このような温度で粉炭を空気で流動化させる。粉炭を圧縮して煉炭を作るプロセスがあまり成功しなかったのは、温度と加熱時間の十分な制御が得られなかったことに起因したが、この問題が流動層を応用して乾留することによって解決されたと述べている⁷⁾。

Squires²⁵⁾は、昇圧流動層による微粉炭のガス化を水蒸気と酸素によって行なうプロセスを研究し、

の各反応速度について、回分式および連続式流動層による実験結果に基づいて広範な報告を行なっている。

Jonesら⁸⁾は、石炭の流動熱分解について研究し、広範囲の温度にわたって、揮発物やタールなどの収率をしらべている。Bowlingら²⁾は、石炭の炭素化を流動層で実験した結果、炭素化速度が増大し、低温操作が可能になることを述べている。Pyrcliohら²¹⁾は、木炭を高圧下で流動層で水素化してCH₄をえるプロセスについて研究し、木炭の転化率は高圧ほど、また空間速度が小さいほど高くなることを示している。

最近、中塩¹⁴⁾は、流動層によって低品位炭を燃焼する場合の反応速度について報告している。柳井³³⁾は、褐炭の流動化反応と活性炭の製造について、さらに、石炭の流動乾留について報告している。

使用記号

a_i : 両相間での有効比表面積	[cm ² /cm ³ (bed)]	k_p : 1次反応の速度定数	[1/sec]
A_i : 両相間の界面面積	[cm ²]	K : 反応の平衡定数 = k/k'	[—]
A_r : 層断面積	[cm ²]	L_f : 流動層高さ	[cm]
c : ガス反応物の濃度	[mol/cm ³]	n : 多段流動層の段数	[—]
c_0, c_1 : 層入口、層出口でのガス反応物の濃度	[mol/cm ³]	P : 全圧	[atm]
c^* : 固相と平衡な気相中の反応物濃度	[mol/cm ³]	r_c : 反応界面までの半径	[cm]
$(dc)_{av}$: 層内での平均有効濃度推進力	[mol/cm ³]	R : 粒子の半径	[cm]
D_i : 粒内拡散係数	[cm ² /sec]	R^* : 反応速度	[mol(gas)/cm ³ (bed)·sec]
D_r : 塔内径	[cm]	S : 供給粒子の質量速度	[g(s)/cm ² (bed)·sec]
e : 送入ガスと量論的ガスの容積流量比	[—]	u : ガスの層内平均流速	[cm/sec]
E_s : ガスの軸方向混合拡散係数	[cm ² /sec]	u_0 : 空塔基準のガス流速	[cm/sec]
E_{sp} : 粒子の軸方向混合拡散係数	[cm ² /sec]	u_s : 固体粒子の速度	[cm/sec]
f_0 : 第一段へ供給される粒子の反応率	[—]	x : 粒子内反応物の未反応率	[—]
f_1, f_2, f_3 : 単段, 2段, 3段流動層で、溢流粒子の平均反応率	[—]	y : ガス反応物のモル分率	[—]
F_b : 気泡相を流通するガスの容積流量	[cm ³ /sec]	z : 層底からの層内高さ	[cm]
F_c : 両相間のガス交換速度	[cm ³ /cm ² (A_i)·sec]	α : ガス反応物1モルと反応する粒子の容積	[cm ³ /mol]
F_e : エマルジョン相を流通するガスの容積流量	[cm ³ /sec]	β : ガス反応物1モルと反応する粒子の質量	[g/mol]
F_t : 全送入ガスの容積流量	[cm ³ /sec]	δ : 固・気間の有効接触効率	[—]
k : 反応速度定数(正反応)	[cm/sec]	ϵ : 層平均空間率	[—]
k' : 逆反応の反応速度定数	[cm/sec]	θ : 時間	[sec]
		θ_0 : 単一粒子の反応完結時間	[sec]
		θ_b : 層内粒子の反応完結時間	[sec]

引用文献

- 1) Beeken, D. W.: *Fluidisation*, Soc. of Chem. Ind., 62(1964)
- 2) Bowling, K. Mc. G. and Waters, P. L.: *Brit. Chem. Eng.*, 7, 98 (1962)
- 3) Brown, D. C.: *Chem. Eng. Progr.*, 59, Symp. Ser. No. 43 53 (1963)
- 4) 藤重晴昭: 工化誌, 68, 82, 89 (1965)
- 5) 古井健夫, 飯訪 章: 日本鉱業会誌, 79, 319 (1963)
- 6) Heremans, R. and Schmets, J.: *Chem. Eng. Progr.*, 60, Symp. Ser., No. 47, 90 (1964)
- 7) Jones, D. C. R.: *Fluidisation*, Soc. of Chem. Ind., 73 (1964)
- 8) Jones, J. F. and Eddinger, R. T.: *Chem. Eng. Progr.*, 60, 69 (1964)
- 9) Ketteridge, I. B.: *Brit. Chem. Eng.*, 7, 326, 438 (1962)
- 10) 国井大蔵: 流動化法, 日刊工業新聞社 (1962)
- 11) Levey, R. P., de la Garza, A., Jacobs, S. C., Heidt, H. M. and Trent, P. E.: *Chem. Eng. Progr.*, 56, 43 (1960)
- 12) Mecham, W. J., Gabor, J. D. and Jonke, A. A.: *Chem. Eng. Progr.*, 60, Symp. Ser., No. 47, 76 (1964)
- 13) Meissner, H. P. and Schora, F. C.: *Trans. Met. Soc. AIME*, 218, 12 (1960); 221, 1221 (1961); 224, 460(1962)
- 14) 中塩文行: 化学工学, 27, 957 (1963)
- 15) 中島 純, 西原清康, 近藤良夫: 日本鉱業会誌, 78, 151 (1963)
- 16) Nordin, A. W.: *Brit. Chem. Eng.*, 8, 260 (1961); 8, 257 (1963)
- 17) 岡島和久, 井上道雄, 佐野幸吉: 鉄と鋼, 47, 795 (1961)

- 18) 岡元敬蔵：日本鉱業会誌，79，707 (1963)
- 19) 大蔵明光，徳田昌則，松下幸雄：鉄と鋼，47，1339 (1961)：48，1039 (1962)
- 20) Pattison, J. R.: *Fluidisation*, Soc. of Chem. Ind., 84(1964)
- 21) Pyrcioch, E. J. and Linden, H. R.: *Ind. Eng. Chem.*, 52, 590 (1960)
- 22) Roggero, C. E.: *Trans. Met. Soc. AIME*, 227, 105 (1963)
- 23) Rowe, P. N.: *Chem. Eng. Progr.*, 80, No. 3, 75 (1964)
- 24) Scott, C. D., Adams, J. B. and Bresee, J. C.: *Ind. Eng. Chem., Process Design and Develop.*, 3, 266 (1964)
- 25) Squires, A. M.: *Trans. Instn. Chem. Engrs. (London)*, 39, 3, 10, 17 (1963)
- 26) Sutherland, K. S.: *Trans. Instn. Ch m. Engrs. (London)*, 36, 188 (1961)
- 27) 高木香住：化学工学，26，654 (1962)
- 28) 田中 稔，永野恭一：鉄と鋼，48，1641 (1962)
- 29) 田中 稔，森川薫淳：鉄と鋼，49，16 (1963)
- 30) Vanecek, V. and Trojan, J.: *Brit. Chem. Eng.*, 8, 556 (1963)
- 31) Yagi, S. and Kunii, D.: *Chem. Eng. Sci.*, 16, 364, 372, 380 (1961)
- 32) 山道吉和：鉄と鋼，49，649，747，877 (1963)
- 33) 柳井 弘：化学工学，26，518，846 (1962)

III-c. 固液系および固液気系反応*

下山 修 三**

1. 緒 言

気系流動層と現象的に類似性のある液系反応形式をあげてみる

(i) 固液系流動層 管内の粒子層が液上昇流により流動化された状態で反応が行なわれる場合で、気系に比べると密度、粘度、熱伝導度などの差により流動状況、伝熱、物質移動も異なり反応工学的特徴も気系の場合とはまったく違っているように思われる。しかし気系流動層の発展に刺激されてか基礎的研究はかなりの多いが、工業的応用となると目立つものは少ない。

(ii) 固液気系流動層(懸濁液気泡塔) 液相酸化、水素添加、重合などにしばしば用いられ、工業的に重要なものが多い。一方、基礎研究については触媒あるいは化学反応機構の研究は活発に行なわれているのに比して、基礎工学的研究はまだ十分でなく、今後に期待される面が多い。

(iii) 気泡塔(液柱ガス吹込塔) 流動化した粒子層と本当の液層とは性格がまったく異なるし、固体が介在しないという点で、工学的にだいたい意味が異なっているので同一範疇で扱うことは問題かもしれないが、共通点があることも否定できない。この方式も液相酸化ほか応用例に重要なものが見られ、基礎的研究も最近かなり進んできている。

本稿では(i)を中心に、補足的に(ii)項にもふれながら液系流動層の反応装置への応用について考察してみたい。(iii)項については省略するが、実は(ii)項に

属する反応装置の多くのものは細かい粒子が液に懸濁し、その中にガスが吹き込まれるわけで、気泡塔とほとんど同様の方法と考えられる。もちろん液固間の律速過程を考えると現象はますます複雑となり、気液だけとは異なるが(ii)項と(iii)項とは関連性の深い方式といえよう。

2. 液系流動層と気系流動層の比較

普通流動層といえば固気系を指し、充填層に比して(i)熱および物質移動の向上、(ii)粒子および気体について混合の増加、(iii)固体も連続に流せる。などの効果があり、(1)温度の均一化、(2)能力(対時空間収率)増加、(3)触媒再生の連続化可能、などの利点があるので、(イ)逆混合増加による反応率低下、(ロ)粉化損失、装置磨損増加などの欠点を補って余りある効果により、幾多の重要なプロセスが開拓されてきたことは衆知の通りである。

ところが固液系の場合には流動層の効果がそれほど顕著ではない。すなわち充填層でも伝熱がそれほど悪くないので温度均一化、能力向上という点で必ずしも流動層にする必要もないし、均一不均一を問わず液系反応器としては伝統のある攪拌槽式が便利でもあるし、回分、連続ともに実績が多いのであえて流動層を考えなくてすませるわけである。これまでの実施例をみても特定の条件によるものが多く、一般的な特長はまだ明らかではない。

固液気系になると灌液充填塔や攪拌槽に劣らず懸濁液気泡塔が多く用いられている。ガス吹込による攪拌効果を生かして、攪拌槽における機械的問題あるいは径が大

* 昭和40年8月2日 受理

** Shūzō Shimoyama 三菱化成工業(株)黒崎工場 開発部