Fluid bed における気泡-濃厚相間物質移動速度*

宮内 照勝**・諸岡 成治**

東京大学工学部 化学工学科

緒 言

流動層における気泡の流体力学的な挙動に関して近來 Davidson ら⁹⁾, Pyle ら¹⁷⁾, Rowe ら¹⁹⁾あるいは Murray¹⁸⁾ など²⁾により多数の実験的、理論的研究が行なわれ、それに基づき気泡-濃厚相間の物質移動速度についての解析が進められた。Davidson ら⁹⁾は気泡外側濃度が均一であるとして、気泡内側の物質移動速度を気泡壁面を通しての拡散量とガスの対流によるクラウドへの持出し量との和で表した。国井¹⁰⁾はこれに加え気泡外側の物質移動抵抗および気泡内とクラウド-ウェーク相内の粒子を考慮し、気泡-濃厚相本体間括弧物質移動係数の理論式を導出した。また Rowe ら¹⁹⁾はクラウドより内側を完全混合とし、クラウド外側の物質移動係数を単一球からの物質移動係数で近似して、物質移動過程と反応消費過程を分離してとり扱った。しかるに実際には、気泡内の反応ガスは気泡からクラウド、濃厚相本体へと移動しつつ同時に触媒に接触し反応消費されると考えるのが妥当であろう。ゆえにこの現象は粒子-流体間の吸着平衡が十分速やかに達成される場合¹³⁾、気液界面でのガスの反応吸収理論と類似にとり扱うことができると考えられる。本報告では流動層における気泡-濃厚相間物質移動速度に

対する一次不可逆反応速度の影響について考察を加え、八田数⁴⁾による整理、図式表示を試みた。

1. 気泡-濃厚相間物質移動速度

1.1 基礎式の導出と解

流動層中の気泡内外での流れの状況に関する諸理論によれば^{7,16,17,19)}, Fluid bed において発生する気泡につき見られるように $\alpha = u_b \epsilon_{fe} / u_{mf}$ が大きな値になるときは近似的に、(1) 気泡内部のガスは大部分が気泡外の粒子と直接接触しないで循環する。(2) 気泡中心軸付近を上昇するガス流が気泡頂部にてクラウド相に流出し、気泡壁近傍を下降して底部から再び気泡内に入る、と考えられる。したがって気泡頂部にてクラウド相に流出したガスはクラウド中を循環下降する際に気泡内部および濃厚相本体とは拡散のみによりガス交換を行なうとし、かつ気泡内部-クラウド間の対流による物質移動は気泡頂部および底部に集中させてとり扱うことができると思われる。接触時間が十分に短いとすれば気泡球面での物質移動過程を Fig. 1 のような1次元拡散現象で等置することができ¹²⁾、浸透説に従い解析するときには、気泡壁を通しての拡散量は接触時間 $0 \sim \tau$ の間に $x=0$ の面を通過する量として求めることができる²⁾。各区間に対し、粒子容量効果を考慮した物質収支式を立てる¹³⁾。吸着分配比を $m \equiv c_s / c_f$ で定義し、ガス相濃度を基準とすれば、

$$\text{気泡相本体: } \partial c_b / \partial \theta = D \partial^2 c_b / \partial x^2 \quad (1)$$

$$\text{クラウド相: } (\epsilon_{fe} + m \epsilon_{se}) \partial c_e / \partial \theta = \epsilon_{fe} D \partial^2 c_e / \partial x^2 - \Phi_e \quad (2)$$

$$\text{濃厚相本体: } (\epsilon_{fe} + m \epsilon_{se}) \partial c_e / \partial \theta = \epsilon_{fe} D \partial^2 c_e / \partial x^2 - \Phi_s \quad (3)$$

ただしクラウド相および濃厚相内粒子濃度は一定(ϵ_{se})とし、気泡相内粒子は無視した。クラウド相初期条件については、Fig. 1 につき斜線部分で物質収支を立て、

$$\begin{aligned} c_{b0} q_f + m c_{e0} q_s &= c_{e0} (q_f + m q_s) \\ \text{(気泡からの)} & \quad \text{(濃厚相からの)} & \quad \text{(クラウド相が)} \\ \text{ガス流入量} & \quad \text{粒子流入量} & \quad \text{ス相当流量} \end{aligned}$$

$\alpha > 5$ の時にはクラウド相内でのガスと粒子のすべり速度は極めて小さいから、 $q_f / \epsilon_{fe} = q_s / \epsilon_{se}$ 、したがって

* 気泡内側とは $-\infty < x < 0$ の範囲の気泡空間を指し、気泡外側とは $0 < x < +\infty$ の範囲の、クラウド相および濃厚相を意味するとする。また気泡外側物質移動係数は $x > 0$ 区間での値を指す。

Fig. 1 Schematic diagram of mass transfer near a bubble in a fluid bed

* <Mass Transfer Rate between Bubble and Emulsion Phase in Fluid Bed>

Received on December 14, 1968

昭和44年4月第34年會にて発表

** Terukatsu Miyachi and Shigeharu Morooka (Dept. Chem. Eng., Univ. of Tokyo, Tokyo, Japan)

$$c_{00} = c_{00}\epsilon_{fe}/(\epsilon_{fe} + m\epsilon_{se}) + c_{00}m\epsilon_{se}/(\epsilon_{fe} + m\epsilon_{se}) \quad (4)$$

が得られる。更に気泡および濃厚相に半無限長を仮定すれば境界条件は、

$$\left. \begin{aligned} \theta=0: & c_b=c_{b0}, \quad c_e=c_{e0}, \quad c_s=c_{s0} \\ \theta>0: & x \rightarrow -\infty \quad c_b=c_{b0} \\ & x=0 \quad -\epsilon_{fe}D \frac{\partial c_b}{\partial x} = -\epsilon_{fe}D \frac{\partial c_e}{\partial x}, \quad c_b=c_e \\ & x=\omega \quad -\epsilon_{fe}D \frac{\partial c_e}{\partial x} = -\epsilon_{fe}D \frac{\partial c_s}{\partial x}, \quad c_e=c_s \\ & x \rightarrow \infty \quad c_s = \text{finite} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

反応のないときの解⁵⁾ $\Phi_e = \Phi_s = 0$ として方程式 Eqs.(1)~(3) を条件 Eq.(5) の下で解くと¹⁾,

$$c_b = \frac{\sqrt{\epsilon\epsilon_{fe}}}{1+\sqrt{\epsilon\epsilon_{fe}}} \left[-(c_{b0}-c_{e0}) \operatorname{erfc} \left\{ -\frac{x}{2\sqrt{D\theta}} \right\} - (c_{e0}-c_{s0}) \operatorname{erfc} \left\{ \frac{1}{2} \left(\sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_{fe}D}} \omega - \frac{x}{\sqrt{D}} \right) \frac{1}{\sqrt{\theta}} \right\} \right] + c_{b0} \quad (6)$$

$$c_e = \frac{(c_{b0}-c_{e0})}{1+\sqrt{\epsilon\epsilon_{fe}}} \operatorname{erfc} \left\{ \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_{fe}D\theta}} x \right\} + \frac{1}{2} (c_{e0}-c_{s0}) \left[\frac{1-\sqrt{\epsilon\epsilon_{fe}}}{1+\sqrt{\epsilon\epsilon_{fe}}} \operatorname{erfc} \left\{ \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_{fe}D\theta}} (x+\omega) \right\} - \operatorname{erfc} \left\{ \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_{fe}D\theta}} (\omega-x) \right\} \right] + c_{e0} \quad (7)$$

$$c_s = \frac{(c_{b0}-c_{e0})}{1+\sqrt{\epsilon\epsilon_{fe}}} \operatorname{erfc} \left\{ \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_{fe}D\theta}} x \right\} + \frac{(c_{e0}-c_{s0})}{2} \left[\frac{1-\sqrt{\epsilon\epsilon_{fe}}}{1+\sqrt{\epsilon\epsilon_{fe}}} \times \operatorname{erfc} \left\{ \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_{fe}D\theta}} (x+\omega) \right\} + \operatorname{erfc} \left\{ \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_{fe}D\theta}} (x-\omega) \right\} \right] + c_{s0} \quad (8)$$

従って気泡壁面 ($x=0$) における接触時間平均²⁾ の物質移動速度は、

$$\begin{aligned} \bar{N}|_{x=0} &= 2\sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_{fe}D}{\pi\tau}} \left[\frac{(c_{b0}-c_{e0})}{1+\sqrt{\epsilon\epsilon_{fe}}} + \frac{(c_{e0}-c_{s0})}{1+\sqrt{\epsilon\epsilon_{fe}}} \right] \\ &\times \left\{ \exp \left(-\frac{\omega^2\epsilon}{4\epsilon_{fe}D\tau} \right) - \sqrt{\frac{\pi\omega^2\epsilon}{4\epsilon_{fe}D\tau}} \operatorname{erfc} \sqrt{\frac{\omega^2\epsilon}{4\epsilon_{fe}D\tau}} \right\} \end{aligned} \quad (9)$$

ただし、 $\epsilon \equiv \epsilon_{fe} + m\epsilon_{se}$, $\tau = D_b/u_b$ である。

1 次不可逆反応時の解 反応のある時は、気泡、クラウド相および濃厚相の 3 相の連立方程式の解は簡単な形では得られない。そこで気泡-クラウド界面濃度を一定値 c_i として Eqs.(2), (3) を連立させて気泡外部について解き、その後気泡内部についての解とから c_i を消去することにする。このとき $x=0$ における境界条件は、

$$\theta>0: x=0 \quad c_b=c_e=c_i \quad (5')$$

と変更される。反応は 1 次 (擬 1 次) 不可逆であるとするれば、

$$\Phi_e = m\epsilon_{se}k_r c_i, \quad \Phi_s = m\epsilon_{se}k_r c_s$$

解は、

$$\begin{aligned} c_e &= \frac{c_i}{2} \left[\exp \left(-\sqrt{\frac{m\epsilon_{se}k_r}{\epsilon_{fe}D}} x \right) \operatorname{erfc} \left\{ \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_{fe}D\theta}} x - \sqrt{\frac{m\epsilon_{se}k_r}{\epsilon_{fe}D}} \theta \right\} + \exp \left(\sqrt{\frac{m\epsilon_{se}k_r}{\epsilon_{fe}D}} x \right) \right. \\ &\times \operatorname{erfc} \left\{ \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_{fe}D\theta}} x - \sqrt{\frac{m\epsilon_{se}k_r}{\epsilon_{fe}D}} \theta \right\} \left. \right] \\ &+ c_{e0} \left[1 - \operatorname{erfc} \left\{ \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_{fe}D\theta}} x \right\} \right] \exp \left(-\frac{m\epsilon_{se}k_r\theta}{\epsilon} \right) \\ &+ \frac{(c_{e0}-c_{s0})}{2} \left[\operatorname{erfc} \left\{ \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_{fe}D\theta}} (x+\omega) \right\} - \operatorname{erfc} \left\{ \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_{fe}D\theta}} (-x+\omega) \right\} \right] \exp \left(-\frac{m\epsilon_{se}k_r\theta}{\epsilon} \right) \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} c_s &= \frac{c_i}{2} \left[\exp \left(-\sqrt{\frac{m\epsilon_{se}k_r}{\epsilon_{fe}D}} x \right) \operatorname{erfc} \left\{ \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_{fe}D\theta}} x - \sqrt{\frac{m\epsilon_{se}k_r}{\epsilon_{fe}D}} \theta \right\} + \exp \left(\sqrt{\frac{m\epsilon_{se}k_r}{\epsilon_{fe}D}} x \right) \right. \\ &\times \operatorname{erfc} \left\{ \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_{fe}D\theta}} x + \sqrt{\frac{m\epsilon_{se}k_r}{\epsilon_{fe}D}} \theta \right\} \left. \right] \\ &+ \left[-c_{e0} \operatorname{erfc} \left\{ \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_{fe}D\theta}} x \right\} + c_{s0} \right] \\ &\times \exp \left(-\frac{m\epsilon_{se}k_r\theta}{\epsilon} \right) + \frac{(c_{e0}-c_{s0})}{2} \\ &\times \left[\operatorname{erfc} \left\{ \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_{fe}D\theta}} (x-\omega) \right\} + \operatorname{erfc} \left\{ \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_{fe}D\theta}} (x+\omega) \right\} \right] \exp \left(-\frac{m\epsilon_{se}k_r\theta}{\epsilon} \right) \end{aligned} \quad (11)$$

$x=0$ を通しての接触時間平均の物質移動速度は、

$$\begin{aligned} \bar{N}|_{x=0} &= 2c_i \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_{fe}D}{\pi\tau}} \left\{ \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi m\epsilon_{se}k_r\tau}{\epsilon}} \right. \right. \\ &+ \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi\epsilon}{m\epsilon_{se}k_r\tau}} \operatorname{erf} \sqrt{\frac{m\epsilon_{se}k_r\tau}{\epsilon}} \\ &+ \frac{1}{2} \exp \left(-\frac{m\epsilon_{se}k_r\tau}{\epsilon} \right) \left. \right\} \\ &- 2c_{e0} \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_{fe}D}{\pi\tau}} \left\{ \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi\epsilon}{m\epsilon_{se}k_r\tau}} \operatorname{erf} \sqrt{\frac{m\epsilon_{se}k_r\tau}{\epsilon}} \right. \\ &+ \frac{(c_{e0}-c_{s0})}{\tau} \int_0^\tau \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_{fe}D}{\pi\theta}} \exp \left(-\frac{m\epsilon_{se}k_r\theta}{\epsilon} \right) \\ &\left. - \frac{\omega^2\epsilon}{4\epsilon_{fe}D\theta} \right) d\theta \end{aligned} \quad (12)$$

一方気泡内部については基礎式、境界条件共 Higbie³⁾ と同様で、

$$\bar{N}|_{x=0} = 2\sqrt{\frac{D}{\pi\tau}} (c_{b0}-c_i) \quad (13)$$

である。

1.2 物質移動係数

1.2.1 反応のない時 Eq.(9) にクラウド相初期条件 Eq.(4) を代入すれば、総括物質移動係数を直接求めることができる。

$$K_{0b} = \frac{\bar{N}|_{x=0}}{(c_{b0}-c_{e0})} = \frac{k_b k_s}{k_b + k_s} \left[1 - \frac{\epsilon_{fe}}{\epsilon} \{ 1 - \exp(-Pe) \} \right]$$

Fig. 2 Correlation of Hatta number (1)

$$+\sqrt{\pi Pe} \operatorname{erfc}\sqrt{Pe}] \quad (14)$$

ただし,

$$k_b = 2\sqrt{\frac{D}{\pi\tau}}, \quad k_s = 2\sqrt{\frac{\varepsilon f_e D}{\pi\tau}}, \quad Pe = \frac{\omega^2 \varepsilon}{4\varepsilon f_e D\tau}$$

である。

1・2・2 1次不可逆反応時 気泡外側の物質移動係数を求めるために Eq. (12) に Eq. (4) を代入して c_{e0} を消去し、近似的に $c_{b0} \approx c_i$ としても,

$$\begin{aligned} \bar{N}|_{x=0} &= k_e \left[\left(\gamma + \frac{\pi}{8\gamma} \right) \operatorname{erf} \frac{2\gamma}{\sqrt{\pi}} + \frac{1}{2} \exp \left(-\frac{4\gamma^2}{\pi} \right) - \frac{\varepsilon f_e I}{2\varepsilon} \right] \\ &\times \left[\frac{\frac{\pi}{4\gamma} \operatorname{erf} \frac{2\gamma}{\sqrt{\pi}} - \frac{\varepsilon f_e I}{2\varepsilon}}{\left(\gamma + \frac{\pi}{8\gamma} \right) \operatorname{erf} \frac{2\gamma}{\sqrt{\pi}} + \frac{1}{2} \exp \left(-\frac{4\gamma^2}{\pi} \right) - \frac{\varepsilon f_e I}{2\varepsilon}} \right] \quad (15) \end{aligned}$$

$$\text{ただし,} \quad \gamma = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi m_{se} k_r \tau}{\varepsilon}}$$

$$I = \frac{\pi}{2\gamma} \operatorname{erf} \frac{2\gamma}{\sqrt{\pi}} - \int_0^1 \frac{1}{\sqrt{\phi}} \exp \left(-\frac{4\gamma^2}{\pi} \phi - \frac{Pe}{\phi} \right) d\phi \quad (16)$$

従って濃度に無関係に物質移動係数を定義することが難しい。この点につき菊地ら⁹⁾ は気液系の反応吸収の場合であるが、濃度推進力として界面濃度と液側の接触時間平均濃度の差をとれば妥当に物質移動係数を定義できることを示した。彼らの取扱いに準ずると、濃厚相本体における接触時間平均の濃度は

$$\bar{c}_{e0} = \frac{\pi}{4\gamma^2} \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{4\gamma^2}{\pi} \right) \right\} c_{e0} \quad (17)$$

であり、Eq. (15) と Eq. (17) 中の c_{e0} の係数は近似的に等しいから、 $(c_i - \bar{c}_{e0})$ を濃度推進力にとる時気泡外側物質移動係数を濃度にはば無関係に定義できて、

$$k_{ce} = k_e \left[\left(\gamma + \frac{\pi}{8\gamma} \right) \operatorname{erf} \frac{2\gamma}{\sqrt{\pi}} + \frac{1}{2} \exp \left(-\frac{4\gamma^2}{\pi} \right) - \frac{\varepsilon f_e I}{2\varepsilon} \right] \quad (18)$$

Fig. 3 Correlation of Hatta number (2)

となる。

以上の解析では濃厚相本体濃度が時間の経過につれて反応消費により低下すると考えていた。しかし実際の装置で濃厚相内混合が激しくかつ定期的に操作されている場合にはある断面上での気泡-濃厚相本体間の濃度推進力は平均的に見て一定値に保たれている。即ち $c_{e0} \approx 0$ の時は気泡から十分離れた濃厚相本体では反応により消費される量と見合うだけの混合拡散等による供給量 Ψ があると考えられる。供給量は流動条件により異なり一般的規定はできないが、ここでは $x \rightarrow \infty$ の位置において濃厚相濃度を一定値 c_{e0} に保つように一様な供給量 $m_{se} k_r c_{e0}$ を考える。この場合基礎式、解などは、Eqs. (2), (3), (5'), (10), (11) などでも $c_i \rightarrow c_i - c_{e0}$, $c_c \rightarrow c_c - c_{e0}$, $c_b \rightarrow c_b - c_{e0}$, $c_{e0} \rightarrow c_{e0} - c_{e0}$, $c_{e0} \rightarrow 0$ と置換した式に等しい。従って気泡界面を通して移動する速度は Eq. (12) に上記置換を行って、

$$\begin{aligned} \bar{N}|_{x=0} &= k_e \left[(c_i - c_{e0}) \left\{ \left(\gamma + \frac{\pi}{8\gamma} \right) \operatorname{erf} \frac{2\gamma}{\sqrt{\pi}} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{1}{2} \exp \left(-\frac{4\gamma^2}{\pi} \right) \right\} - \frac{(c_{e0} - c_{e0})}{2} I \right] \quad (19) \end{aligned}$$

Eq. (19) に Eq. (4) を代入し、かつ $c_{b0} \approx c_i$ とすれば、

$$\begin{aligned} \bar{N}|_{x=0} &= k_e \left[\left(\gamma + \frac{\pi}{8\gamma} \right) \operatorname{erf} \frac{2\gamma}{\sqrt{\pi}} + \frac{1}{2} \exp \left(-\frac{4\gamma^2}{\pi} \right) \right. \\ &\quad \left. - \frac{\varepsilon f_e I}{2\varepsilon} \right] \times (c_i - c_{e0}) \quad (20) \end{aligned}$$

故に濃度推進力を $(c_i - c_{e0})$ として、Eq. (18) と同一の形の物質移動係数が求められる。

2. 八田数による整理

2・1 八田数の導出と図式表示

ガスの反応吸収理論との相似性を検討するため、気泡

Fig. 4 Dimensionless factor defined by Eq.(23)

外側物質移動係数を八田数を用いて表現することを試みる。気泡外側物質移動係数は反応速度の関数として Eq. (18) で求められたが、反応のない時には、

$$(k_{ce})_0 = \left(1 - \frac{\varepsilon_{fe}}{2\varepsilon} I_0\right) k_e \quad (21)$$

ただし、 $I_0 = 2\{1 - \exp(-Pe) + \sqrt{\pi Pe} \operatorname{erfc}\sqrt{Pe}\}$ 従って八田数は、定義より

$$\beta = \frac{k_{ce}}{(k_{ce})_0} = \frac{\left(\gamma + \frac{\pi}{8\gamma}\right) \operatorname{erf} \frac{2\gamma}{\sqrt{\pi}} + \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{4\gamma^2}{\pi}\right) - \frac{\varepsilon_{fe}}{2\varepsilon} I}{1 - \frac{\varepsilon_{fe}}{2\varepsilon} I_0} \quad (22)$$

1 次不可反応時の八田数 β に関しては通常反応が速い場合、 $\beta \approx \gamma_{app}$ となるように反応速度パラメータを定義する²⁾が、この場合には、

$$\gamma_{app} \equiv \gamma / I_0, \quad I_0 \equiv 1 - \frac{\varepsilon_{fe}}{2\varepsilon} I_0 = (k_{ce})_0 / k_e \quad (23)$$

とすればよい。 β を規定するパラメータは $\varepsilon_{fe}/\varepsilon$, Pe , γ_{app} の 3 個である。

いま、

$$\varepsilon_{fe}/\varepsilon = 0, 0.16, 0.32, 0.64, 0.90$$

$$Pe = 0, 0.001, 0.004, 0.01, 0.04, 0.1, 0.4, 1.0, 4.0, 10.0$$

$$\gamma_{app} = 0 \sim 6.0$$

の範囲で数値計算した β の値を Fig. 2, Fig. 3 に、更に I_0 と $\varepsilon_{fe}/\varepsilon$, Pe の関係を Fig. 4 に示す。 β は $\varepsilon_{fe}/\varepsilon$, あるいは Pe が小さい時には、Danckwerts²⁾ による

$$\beta_D = \left(\gamma_{app} + \frac{\pi}{8\gamma_{app}}\right) \operatorname{erf} \frac{2\gamma_{app}}{\sqrt{\pi}} + \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{4\gamma_{app}^2}{\pi}\right) \quad (24)$$

に極めて近い値となる。また γ_{app} が大きな値をとる時には近似的に $\beta = \sqrt{\varepsilon_{fe} D m_{ce} k_r} / (k_{ce})_0$ が成り立つ。

Fig. 5 Cloud thickness of bubbles in a fluid bed

Fig. 6 Overall mass transfer coefficients between bubble and emulsion phase

2・2 気泡-濃厚相間総括物質移動係数

気泡-濃厚相間移動係数は近似的に気泡内外の移動抵抗の直列結合により求められるから、

$$K_{ob}' = \frac{k_b k_{ce}}{k_b + k_{ce}} = \frac{k_b \beta (k_{ce})_0}{k_b + \beta (k_{ce})_0} \quad (25)$$

となる。反応のない時には $\beta = 1$ とすればよい。

一方反応のない時は Eq. (14) となるが、変形すれば、

$$K_{ob} = \frac{k_b (k_{ce})_0}{k_b + k_e} \quad (14')$$

Eq. (25) と Eq. (14') の差は気泡外側物質移動係数を定義する際のクラウド相初期条件の与え方によるもので、 Pe が小さいかまたは γ_{app} が大きい時には $k_e \approx (k_{ce})_0$ となって差を無視することができる。Fluid bed にては Pe が小さいことが多いから、Eq. (25) による定義が一般的で便利である。総括物質移動係数を求めるには次の手順によればよい。(1) ガスおよび粒子の性質、物性値等の

Table 1 Some conditions of Lewis et al's experiments

(1) reaction used	$C_2H_4 + H_2 \xrightarrow{Ni} C_2H_6$ (C_2H_4 rich) first-order reaction regarding to H_2
(2) reactors	$D_T=5.2$ [cm] free fluid bed $L_T=38.1, 26.5, 15.3$ [cm]
(3) catalyst particle (partially estimated)	$D_p=122$ [μ], $\rho_s=0.81$ [g/cm ³] $u_{mf}=0.73$ [cm/sec], $\epsilon_{fs}=0.461$ [—]
(4) H_2 gas properties (estimated ¹⁰)	$D=1.0$ [cm ² /sec], $m=0.70$ [—]

実測または推算。(2) 測定した気泡径を基にして Pe , k_b を算出する。(3) Fig. 4 から I_G を求め $(k_{cs})_0$, および固定層での反応速度測定値により γ_{app} をそれぞれ算出する。(4) Fig. 2, Fig. 3 より β を求め, Eq.(25) より K_{ob}' を得る。

3. 検 討

3.1 クラウド厚みの影響

クラウド厚みは Davidson ら⁹⁾によれば,

$$\omega = ({}^3\sqrt{(\alpha+2)/(\alpha-1)} - 1) D_b / 2 \quad (26)$$

Murray¹⁶⁾ によれば気泡頂部において,

$$\omega = ({}^3\sqrt{\alpha/(\alpha-1)} - 1) D_b / 2 \quad (27)$$

であるとされている。いま気泡上昇速度が仮りに Davidson ら⁹⁾の式

$$u_b = 0.71 \sqrt{g D_b}$$

に従うものとして 2 種の粒子につきクラウド厚みの試算を行う。粒子 1: 触媒化成 (株) 製 FCC 用触媒粒子¹⁰⁾。

$$\bar{D}_p = 58 \mu, u_{mf} = 0.16 \text{ cm/sec}, \epsilon_{fs} = 0.372$$

粒子 2: Lewis ら¹¹⁾の使用した粒子。(Table 1 参照) 計算の結果は Fig. 5 に示すようにクラウド厚みは高々 10 粒子層であって, FCC 粒子については 2~3 粒子層程度となった。従って Pe 数は通常 0.1 以下の値をとることが多く, Fluid bed では物質移動速度に及ぼすクラウド厚みの影響は極めて小さいと考えられる。 u_{mf} が大きい場合には気泡内側物質移動係数を Eq.(28) で表わせばよい。

3.2 Lewis らの実験についての解析例

Lewis ら¹¹⁾の行ったエチレン水素添加実験を例にとって考察を加える。実験条件の要約を Table 1 に示した。

Fig. 5 のクラウド厚みに対応する Pe 数を計算すると, Davidson らの式 Eq.(26) を用いた時でも高々 0.01 であるから, この場合の β vs. γ_{app} のグラフは $Pe=0$ の曲線 (Eq.(24) に相当する) で近似することができる。以下クラウド厚みは Eq.(26) によって推算を行うとする。Fig. 6 は Eq.(25) により算出した気泡-濃厚相間総括物質移動係数で, 反応速度が十分大きい時には気泡内側移動抵抗支配となることを示した。図中の水平線は気泡内側物質移動係数に Davidson ら⁹⁾の式

Fig. 7 Comparison of specific converting power at $u_f=25.0$ [cm/sec]

$$k_b' = 0.975 D^{1/2} D_b^{-1/4} g^{1/4} + \frac{3}{4} u_{mf} \epsilon_{fs} \quad (28)$$

を用い,

$$K_{ob}'' = \frac{k_b' k_e}{k_b' + k_e} \quad (29)$$

とした時の計算値である。物質移動係数を従来のように反応速度に無関係に規定する場合は, 気泡, クラウド相内に存在する粒子による反応消費量を厳密に考慮する必要があると言われているが^{9,10)}, Eq.(25) により求める場合には物質移動係数自身が反応速度の関数となるため, 気泡内粒子の存在に対する依頼度は低下すると考えられる。気泡内側に粒子が均一に分散している時には k_b についても k_{cs} と類似に八田数を考慮した取扱いをすることができる。しかし気泡内の粒子の問題は今後更に検討を加える必要がある。ここでは気泡内粒子がないものとして試算を行ってみる。気泡径を 2~5 cm として計算した反応時の総括物質移動係数の無次元項 $K_{ob}' a_b L_f / u_f$ の値は, Lewis らの実験条件下では高々 3.0 に止まる。従って濃厚相循環流の反応転化率に及ぼす影響が小さいことが予想¹⁰⁾され, 実際に濃厚相が静止している場合と完全混合の場合とに関して転化率を算出したが殆ど差はなかった。

Fig. 7 は Lewis らの定義による濃厚相基準見かけ反応速度 (specific converting power) の実測値と, Eq. (18) に基づく計算値

$$Q = \frac{\frac{K_{ob}' a_b}{\epsilon_s} \cdot \frac{m_{s18} k_r}{\epsilon}}{\frac{K_{ob}' a_b}{\epsilon_s} + \frac{m_{s18} k_r}{\epsilon}} \quad (30)$$

とを, $u_f=25.0$ [cm/sec] の時につき比較したものである。この結果 Lewis らの条件下では相当気泡径を 2~3 cm とすれば実験値を良好に説明することができた。然るに Fluid bed で発生する気泡の平均径は 2~4 cm であ

る¹⁵⁾から、上述の解析は妥当であると思われる。なお、Fluid bed の流動状態および未反応率の推算等に関しては前報¹⁴⁾で述べた。

結 言

(1) 1次不可逆反応を伴う流動層内の気泡-濃厚相間物質移動現象について気液界面でのガスの反応吸収理論との相似性を考慮し、浸透説によって解析を行い、八田数を導入して整理、図式表示を行った。

(2) 気泡-濃厚相間総括物質移動係数は反応速度の

関数で反応速度と共に増加する。反応速度が十分に大きい時には気泡内側物質移動係数が支配的となる。

(3) Fluid bed では気泡-濃厚相間物移動速度に対するクラウド厚みの影響は極めて小さい。従って1次不可逆反応以外の反応についてもガスの反応吸収理論との相似性が成り立つと思われる。

(4) Lewis らの実験を例にとり、濃厚相内循環流を考慮して考察を行なった。

〔付 記〕 本報文中の計算は東京大学データ処理センターの計算機 OKITAC 5090 によった。

Nomenclature

a_b	= interfacial area of bubble phase per unit bed volume	[cm ² /cm ³]
c	= concentration based on gas phase	[moles/cm ³]
D	= diffusion coefficient of gas	[cm ² /sec]
D_b	= bubble diameter	[cm]
D_p	= mean particle diameter	[cm]
g	= acceleration of gravity	[cm/sec ²]
$I(I_0)$	= parameter defined by Eq.(16) (I_0 : without reaction)	[—]
I_0	= parameter defined by Eq.(23)	[—]
$K_{ob}, K_{ob}', K_{ob}''$	= overall mass transfer coefficient between bubble phase and emulsion phase	[cm/sec]
$k_{ce}((K_{ce})_0)$	= cloud and emulsion phase-side mass transfer coefficient (without reaction)	[cm/sec]
k_b	= bubble phase-side mass transfer coefficient	[cm/sec]
k_e	= emulsion phase-side mass transfer coefficient	[cm/sec]
$m_{\epsilon_{ie}k_r}$	= reaction velocity	[1/sec]
m	= adsorption partition coefficient	[—]
$\bar{N} _{x=0}$	= contact time-averaged mass flux at $x=0$	[moles/cm ² ·sec]
Pe	= $\omega^2 \epsilon_s / 4 \epsilon_{fe} D \tau$	[—]
$q_f(q_s)$	= volumetric gas (solid) flow rate	[cm ³ /sec]
Q	= specific converting power	[1/sec]
u_b	= bubble rising velocity	[cm/sec]
u_f	= fluidizing gas velocity (superficial)	[cm/sec]

u_{mf}	= minimum fluidizing gas velocity (superficial)	[cm/sec]
x	= coordinate	[cm]
Greek letters		
α	= $u_b \epsilon_{fe} / u_{mf}$	[—]
β (β_D)	= Hatta number defined by Eq.(22) (Eq.(24))	[—]
γ, γ_{app}	= parameter of reaction velocity	[—]
ϵ	= $\epsilon_{fe} + m \epsilon_{ie}$	[—]
$\epsilon_{fe}(\epsilon_{se})$	= volumetric fraction of gas (solid) in emulsion phase	[—]
ϵ_s	= volumetric fraction of solid in bed	[—]
θ	= time	[sec]
τ	= contact time of bubble, D_b / u_b	[sec]
Φ_c, Φ_e	= reaction term	[moles/cm ³ ·sec]
Ψ	= source	[moles/cm ³ ·sec]
ω	= thickness of gas cloud	[cm]

Subscripts

b	= bubble phase
c	= cloud phase
e	= emulsion phase
ϵ	= bubble-cloud interface
	= initial condition or without reaction
f	= gas phase
s	= solid phase

Literature cited

- 1) Crank, J.: The Mathematics of Diffusion (1956)
- 2) Dankwerts, P.V.: *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 300 (1952)
- 3) Davidson, J.F. and Harrison, D.: Fluidised Particles (1963)
- 4) Hatta, S.: *Kogyo Kagaku Zasshi*, **31**, 869 (1928), **35**, 1389 (1932)
- 5) Higbie, R.: *Trans. A. I. Ch. E.*, **31**, 365 (1935)
- 6) Kaji, H.: Dissertation of Master of Eng., Univ. of Tokyo (1966)
- 7) de Kock, J.W. and Judd, M.R.: *Trans. Instn. Chem. Engrs.* (London), **43**, 78 (1965)
- 8) Kikuchi, A., Ogiwara, K., Tadaki, T. and Maeda, S.: *Kagaku Kōgaku*, **31**, 44 (1967)
- 9) Kobayashi, H. and Arai, F.: *ibid.*, **20**, 885 (1965)
- 10) Kunii, D.: *Kagaku Kikai Gijutsu*, **10**, 161 (1966)
- 11) Lewis, W.K., Gilliland, E.R. and Glass, W.: *A. I. Ch. E. Journal*, **5**, 419 (1959)
- 12) Levich, V.G.: *Physicochemical Hydrodynamics*, 404 (1962)
- 13) Miyauchi, T.: Preprint of the 30th Annual Meeting of Soc. Chem. Engrs., Japan, 447 (1965)
- 14) Miyauchi, T. and Morooka, S.: *Kagaku Kōgaku*, **33**, 369 (1969)
- 15) Miyauchi, T., et al.: unpublished
- 16) Murray, J.D.: *J. Fluid. Mech.*, **21**, 465 (1965)
- 17) Pyle, D.L. and Rose, R.L.: *Chem. Eng. Sci.*, **20**, 25 (1965)
- 18) Reid, R.C. and Sherwood, T.K.: *The Properties of Gases and Liquids*, **275** (1958)
- 19) Rowe, P.N., Claxton, K.T. and Lewis, J.B.: *Trans. Instn. Chem. Engrs.* (London), **43**, 14 (1965)

本 号 の 研 究 論 文 要 旨

高圧下における液体へのガス溶解度 (定本省三, 光富博之, 頼実正弘, 化学工学, 33, 867~873 (1969)) 高圧下における非極性, 非会合性液体への非極性ガス溶解度を推算する方法を提示した。この方法はフガシチおよび活量係数を求めるために, それぞれ状態方程式 (Benedict-Webb-Rubin または Redlich-Kwong) と正則溶液論を用いる。9 個の系について推算を行い, その圧力は 6.8~500 atm, 温度は -45.6~75°C であった。計算値と文献値との一致は満足すべきものである。

イオン交換における液境膜拡散に対する電場の影響 (片岡健・佐藤真士・西機忠昭・上山惟恒, 化学工学, 33, 873~879 (1969)) 2 成分系イオン交換における液境膜拡散に対して, 価数の異なる 2 種の非対イオンが共存する場合について解析を行い, 交換速度式を導出するとともに, ^{134}Cs 型樹脂を用いて単粒子法に依り実験を行なった。電場の影響は $\alpha > 1$, $K' > 1$ において特に顕著であり, 非対イオンの価数の影響も存在するが, $\alpha < 1$, $K' < 1$ においては電場の影響はほとんど無視できる。

Fluid bed における気泡-濃厚相間物質移動速度 (宮内照勝, 諸岡成治, 化学工学, 33, 880~885 (1969)) 1 次不可逆反応を伴う流動層内の気泡濃厚相間物質移動過程に関して, 粒子-流体間吸着平衡が速かに達成される場合, 気液界面におけるガスの反応吸収理論と相似に取扱うことができることを示した。即ち気泡周辺のガスクラウドを考慮しつつ浸透説に基づき解析し, 八田数 β を導入して物質移動係数を表現し簡便な図式表示を得た。また Lewis らのエチレン水添反応実験を例にとり, 気泡-濃厚相間総括物質移動係数に対するクラウド厚み, 反応速度などの影響について考察を加えた。

反応吸収の非等温的取扱いに関する研究 (恩田格三郎, 佐田栄三, 小林猛, 大高基雄, 化学工学, 33, 886~893 (1969)) 反応吸収の吸収速度におよぼす熱の影響について研究した。擬 1 次反応を伴うガス吸収においては界面温度上昇に起因する溶質成分の溶解度の減少と反応速度の増加が吸収速度に対して互に打消しあう因子となる場合がある事を明らかにし, 発熱を考慮した反応係数は Eq.(9) で算出できた。瞬間反応を伴うガス吸収の吸収速度は Eq.(27) または Eq.(35) で算出できる事を導き, 実験によりこれを確かめ発熱により吸収速度の大きくなる場合のある事を示した。

単一孔から生成する液滴の大きさについて (宝沢光紀, 只木植力, 前田四郎, 化学工学, 33, 893~898 (1969)) 単一孔から生成する液滴の大きさに関する研究を液々系について行った。実験の結果, 液滴径 d_p とノズル径 d_0 の比は, ノズル流速 V_0 がほぼ 0 のときも, また V_{0M} のときも Bond 数 ($= d_0^2 g \Delta \rho / \sigma$) のみの関数であることが確かめられた。(V_{0M} は最小液滴径を与えるときのノズル流速である。) つぎに実験データを $(d_p^3 g \Delta \rho / \sigma d_0)^{1/3}$ 対 V_0 / V_{0M} で整理した結果, $(d_p^3 g \Delta \rho / \sigma d_0)^{1/3}$ は V_0 / V_{0M} が 0 と 1 の間の任意の値においても Bond 数の関数となることが見出された。以上の実験結果を用いて, $V_0 = 0 \sim V_{0M}$ における液滴径に及ぼす諸因子の影響を一枚の無次元線図にまとめることができた。

高粘性液の搅拌槽における循環時間分布——かい型・タービン型翼について—— (弓削耕, 大島栄次, 化学工学, 33, 898~904 (1969)) 搅拌槽内の液の混合はせん断混合と対流混合とにより行なわれると考え, そのうち対流混合は翼の吐出および吸引作用により生ずる循環流により行なわれるという観点から, 高粘性液をかい型翼およびタービン型翼で搅拌したときの循環時間分布を追跡粒子法で測定した。その分布を二つの解析関数で近似し, 粘度, 回転数, 翼, 液深などの因子との相互関係を検討し, 分布の形状はとくに粘度により大きく変わることを見出した。

<化学工学データ>

CO_2 - C_2 炭化水素二成分系気液平衡関係 (白田利勝, 長浜邦雄, 須田精二郎, 化学工学, 33, 904~907 (1969)) 炭酸ガス-エタン, 炭酸ガス-エチレンの二成分系気液平衡関係を 0°C 定温下で, 気相強制循環型測定装置を用いて実測した。これらの系はいずれも最低共沸混合物を形成し, また得られたデータは熱力学的健全性を満足した。

<寄 書>

1 μ エアロゾルの非等速サンプリング誤差の実験 (山中彰宏・井伊谷鋼一, 化学工学, 33, 907~909 (1969)) 1 μ 程度のエアロゾルを用いて, 非等速サンプリングによる粉塵濃度測定誤差の実験を行なった。この範囲では従来の慣性理論によればほとんど誤差を生じないはずであるが, 実験結果は, サンプリング速度が大きくなるにつれて, サンプリング濃度が大きくなるという全く逆の傾向を示した。