固定床および流動床気液上向並流型反応器における液混合

大 嶋 哲・武 松 敏 式
鈴 木 守 夫・島 田 和 夫
栗 木 安 則・加 藤 順

東京工業試験所 目黒分室*

気液上向並流型反応器において、充填した粒子層が静止状態から流動化状態にわたる範囲、および固定された状態下での液混合と粒子層高について検討を行った。

充填粒子は、平均直径 0.15, 0.20, 0.28 および 0.43 cm の球形ガラス粒子を用いた。液およびガスの空筒線速度は、0.6~4.3 cm/sec および 0~6.3 cm/sec であった。

粒子層が固定層状態であるとき、および自由状態下で $\bar{u}_i/\bar{u}_{tmf}$ の値が 0.35 以下の条件下では、ペクレ数 $(Pe)_i$ はほぼ一定であり、約 1.2 であった。この値は、灌液型および気液向流型の操作方式に関する文献値よりかなり大きな値であった。一方粒子層が膨張する条件下では粒子層の膨張にともなって $(Pe)_i$ は減少した。

液単相上向流の液混合について、粒子層が静止している場合および流動している場合についても検討を行い、下向流に関する文献値と比較検討した。

緒 言

重油の水素化脱硫反応は気体-液体-固体触媒の 3 相系接触反応であり、従来は固定床灌液型^{2,6,8)}あるいは触媒層を最疎充填層高に対して 10~50% 膨張させた流動床¹⁾で行われていた。著者らは両方式の特徴を生かして、脱硫反応のように触媒の被毒が著しい反応に対して、より有効な反応方式として移動床プロセスが成立することを立証した³⁾。すなわち、本反応方式は水素および重油を反応器下部から供給して、触媒層の膨張を 10% 以下の状態に保って水素化脱硫反応を進行させ^{*}、反応時間の経過に伴って活性が低下した触媒粒子を反応器下部から間歇的に抜き出して、かつ新しい触媒粒子を反応器上部に供給することによって触媒層を移動床として、触媒層の活性を一定に保つ反応方式である。

気体-液体-固体 3 相系気液上向並流操作における液混合については、磁製ラシヒリングを充填した充填気泡塔¹⁰⁾あるいは気液固 3 相系流動層⁹⁾などについての研究はいくつかみられるが、本反応方式におけるような粒子層が静止状態から流動状態への過渡の状態を含んだ範囲における研究はほとんどない。

そこで著者らは、0.15~0.43 cm の 4 種類の球形ガラス粒子を充填し、本反応方式の操作条件における液混合と粒子層高について実験的検討を行い、液混合は非常に

小さく、ほぼピストンフローとして近似できるとの結論に達した結果について報告する。

1. 実験装置および方法

実験装置の概要を Fig. 1 に示す。実験筒は内径 50 mm、高さ 1900 mm の透明アクリル樹脂製円筒で、これに球形ガラス粒子を充填し、水および空気はオリフィスマーターで流量を測定した後に筒底部より送入した。

トレーサーは 1% 食塩水であり、筒底部の液入口直前において電磁弁の切り替えによって送入した。食塩水の濃度は、Fig. 1 の円内に示す構造の検出器を用いて、液を連続的に抜き出して、食塩水の電気伝導度を測定して求めた。

実験は液温度 25°C で行い、液体および気体の送入によって粒子層が自由に膨張しうる自由状態および粒子層を最密充填 ($L/L_{mf} \approx 0.9$) した後に粒子層上端を金網でおさえて固定層状態とした固定状態とで行った。実験に使用した球形ガラス粒子の平均直径および操作条件は Table 1 に示す。

2. 平均混合拡散係数 (D_i) の算出方法

平均混合拡散係数 (D_i) の算出には、半開放系容器における δ 応答曲線を測定して次式¹⁰⁾によって D_i を求めた。

$$\sigma^2 = \sigma_i^2 / \bar{t}^2 = 2\{D_i/(u_i \cdot L)\} + 3\{D_i/(u_i \cdot L)\}^2 \quad (1)$$

実験に先立って、筒入口から 20, 50, 100 および 120 cm の各点で応答曲線を測定して、Eq. (1) によって求めた D_i は Fig. 2 に示すように、層高による影響は認めら

* 〒153 目黒区三田 2-19-19

* 東工試 MDS プロセスは、実質的には触媒層を最疎充填層高以下に保って、触媒層の膨張のない条件で脱硫反応を行う、いわゆる静止床気液上向並流型反応器であり、触媒の供給、排出を行うことによって移動床型としたプロセスである。

Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus

Fig. 2 Relation between longitudinal dispersion coefficient and column height

れなかったため、本実験においては、入口から 100 cm の点で応答曲線を測定して D_L を求めた。

3. 実験結果および考察

3・1 粒子層高

液単相流の場合の流動化開始速度 ($\bar{u}_{lmf}$) は Table 1 に示すように、粒子径が大きいほど大きな値となり、ほぼ粒子径に比例して増加している。また、液単相流での粒子層高は $\bar{u}_l/\bar{u}_{lmf} \leq 1.0$ では $L/L_{mf} \approx 1.0$ のほぼ一定値を示すが、 $\bar{u}_l/\bar{u}_{lmf} > 1.0$ では、 $\bar{u}_l$ の増加に伴って L/L_{mf} は増加することが観測された。

気液 2 相流の場合の $\bar{u}_g$ と L/L_{mf} との関係を Fig. 3 に示す。 $\bar{u}_l = 0$ のときには、Fig. 3(A) にみられるように、気体を送入することによって粒子層に振動が生じて、粒子層は収縮し、最密充填へと近づき、 $\bar{u}_g$ を増しても L/L_{mf} はほぼ一定の値になっている。 $\bar{u}_l/\bar{u}_{lmf} < 0.59$ では気体を送入することによって、粒子層はいったん収縮するが、 $\bar{u}_g$ の増加に伴って若干膨張する。一方、 $0.6 < \bar{u}_l/\bar{u}_{lmf} < 1.0$ では、 $\bar{u}_g$ の増加に伴って粒子層は膨張して、 $\bar{u}_l < \bar{u}_{lmf}$ の条件下でも気体を送入することによって、 $L/L_{mf} > 1.0$ となりうる事がわかる。

$\bar{u}_l > \bar{u}_{lmf}$ の場合には、 $d_p = 0.28$ cm では Fig. 3(A) に

Fig. 3 Relations between L/L_{mf} and $\bar{u}_g$ in two phase up-flow

Table 1 Experimental conditions and corresponding keys

d_p (cm)	state of bed	$\bar{u}_{lmf}$ (cm/sec)	$\bar{u}_l$ (cm/sec)	$\bar{u}_l/\bar{u}_{lmf}$ (-)	$\bar{u}_g$ (cm/sec)	key
0.15	free	2.0	0.76	0.380	0	▽
			1.05	0.525	0 - 5.0	▽
			1.53	0.765	0 - 5.1	▽
			2.0	1.00	0 - 5.2	▽
			2.0	1.00	0 - 5.2	▽
0.20	free	2.35	0.67	0.285	0	△
			1.0	0.425	0 - 5.7	△
			2.0	0.851	0 - 4.05	△
			2.0	0.851	0 - 4.05	△
			2.0	0.851	0 - 4.05	△
0.28	free	3.5	0.6	0.171	0	○
			1.03	0.294	0 - 5.6	○
			2.05	0.586	0 - 5.6	○
			3.45	0.971	0 - 5.2	○
			4.1	1.171	0 - 5.7	○
0.43	free	4.6	0.8	0.171	0	◇
			2.65	0.576	0 - 5.8	◇
			4.2	0.913	0 - 6.2	◇
			4.2	0.913	0 - 6.2	◇
			4.2	0.913	0 - 6.2	◇
0.43	fixed (4.6)	(4.6)	0.58	0.126	0	□
			0.94	0.204	0 - 6.3	□
			1.5	0.326	0 - 6.3	□
			2.95	0.641	0 - 6.3	□
			4.3	0.935	0 - 6.3	□

みられるように、 $\bar{u}_g$ の増加に伴って粒子層はスムーズな増加を示しているが、充填粒子径を変えることによって、Figs. 3(B) および 3(C) に示すような現象がみられた。

$d_p = 0.43$ cm では、Figs. 3(B) に示すように、 $\bar{u}_g \approx 1.0$ までは $\bar{u}_g$ の増加に伴って粒子層は急激に膨張するが、 $\bar{u}_g > 1.0$ では各 $\bar{u}_l$ ごとにほぼ一定の層高を示す。

$d_p = 0.20$ cm および 0.15 cm では、Fig. 3(C) に示すよ

Fig. 4 Relations between $(Pe)_l$ and $(Re)_l$ in liquid single phase up-flow

Fig. 5 Relations between D_l and $\bar{u}_g$

うに、 $\bar{u}_g=0$ において膨張状態にある粒子層内に気体を送入することによって粒子層はいったん収縮し、さらに $\bar{u}_g$ を増すことによって粒子層は膨張する。

3・2 液单相流における液混合

充填層内に液のみを流した液单相上向流の場合には、粒子層が静止している条件下での $(Pe)_l$ は Fig. 4 に示すように、 $30 \leq (Re)_l \leq 500$ の範囲では、 $(Pe)_l$ は 0.6 から 1.0 まで漸増している。液单相下向流における樺田らの結果⁴⁾ は充填物の形状が異なっているにもかかわらず、本実験結果とよく一致しており、上向流と下向流との差異は認められなかった。一方、液流速が増加し粒子層が膨張して、粒子層の運動が生じる条件下では、 $(Pe)_l$ は急激に減少する。本実験と同じガラス粒子を用いた、Østergaard らの流動状態におけるデータ⁶⁾ は Fig. 4 に

Fig. 6 Relations between $(Pe)_l$ and $(Re)_l$

示したように $d_p=0.1$ cm では、 $(Re)_l$ の増加に伴って $(Pe)_l$ は減少して、最小値を経ると増加する傾向がみられ、 $d_p=0.3$ cm ではほぼ同じ粒子径を用いた本実験データの延長線上にある。

3・3 気液上向並流型充填層における液混合

Fig. 5 に $\bar{u}_g$ と D_l の関係の一例を示す。実線は自由状態、鎖線は固定状態である。

固定状態の場合には、 D_l は $\bar{u}_g$ による影響はなく、 $\bar{u}_l$ の増加に伴って増加している。

一方、自由状態の場合には、 $\bar{u}_l$ が小さい時には、固定状態と同様の傾向を示すが、 $\bar{u}_l$ が大きくなると、 $\bar{u}_g$ の増加に伴って D_l は増加する。

Fig. 6 に $(Re)_l$ と $(Pe)_l$ との関係を示す。自由状態において粒子層が静止している条件および固定状態では、いずれの場合にも $(Pe)_l$ は気体吹き込みによる影響は比較的小さく、図中に示した液单相流の場合と同程度ないしは、若干大きな値を示している。自由状態において気体を吹き込むことによって粒子層が膨張する条件では、 $(Pe)_l$ は著しく減少し、気体を吹き込むことによる粒子層の膨張と $(Pe)_l$ の減少とが対応していることが認められた。

Østergaard らの液流動層に気体を吹き込んだ場合のデータ⁶⁾ も本実験結果と同様に $(Pe)_l$ の急激な減少傾向を示している。また、大竹らの灌液充填塔⁷⁾ および樺田らの気液上向並流型充填層⁴⁾ における結果から、 $d_p=0.43$ cm

Fig. 7 Relations between $(Pe)_l$ and $(Fr)_g$

に相当する値を計算で求めて Fig. 6 中に比較のために示す。

この結果、 $(Pe)_l$ はおおむね粒子層が静止した条件下での気液上向並流型充填層、気液向流充填層、灌液充填層、気液固 3 相系流動層の順で減少する傾向を示している。

したがって、静止床気液上向並流型反応器は、Fig. 6 に比較した他の装置に比べて、液混合は小さく、反応装置として高い反応率を要求される反応に対して有利であると推測される。

Fig. 5 のデータを $(Fr)_g$ と $(Pe)_l$ に整理し直すと、Fig. 7 に示すような直線関係が得られ、Eq. (2) で表すことができる。

$$(Pe)_l = m(Fr)_g^n \quad (2)$$

本実験の全データについて、Eq. (2) の m および n を求めると、Figs. 8(A) および (B) に示すように、それぞれ $\bar{u}_l/\bar{u}_{lmf}$ だけの関数として表すことができ、固定状態および自由状態によって、 $\bar{u}_l/\bar{u}_{lmf}$ の範囲で、それぞれ次のように表すことができる。

i) 自由状態において $\bar{u}_l/\bar{u}_{lmf} \leq 0.35$ および、固定状態では

$$m \approx 1.2, \quad n = 0 \quad (3)$$

すなわち

$$(Pe)_l \approx 1.2 \quad (4)$$

ii) 自由状態において $0.35 \leq \bar{u}_l/\bar{u}_{lmf} \leq 1.17$ では、

$$m = 5.3(0.014)^{\bar{u}_l/\bar{u}_{lmf}} \quad (5)$$

$$n = 0.67(\bar{u}_l/\bar{u}_{lmf}) - 0.23 \quad (6)$$

Eqs. (2) および (3) の結果から、自由状態においては、 $\bar{u}_l/\bar{u}_{lmf} \leq 0.35$ 、また固定状態では、 $(Pe)_l$ は $\bar{u}_g$ による影響を受けずほぼ $(Pe)_l \approx 1.2$ で一定となることがわかる。

Eqs. (2) と (3)、および Eq. (2) と Eqs. (5) および (6) から求めた計算値と実測値は、Fig. 9 に示すように、全データについてはほぼ 30% の精度で相関することができる。

Fig. 8 Relations between m or n and $\bar{u}_l/\bar{u}_{lmf}$

Fig. 9 Comparison of the experimental and calculated values of $(Pe)_l$

結 言

気体-液体-固体 3 相系気液上向並流型充填層における液混合と粒子層高について実験的検討を行った結果次の結論を得た。

1) 液単相流では、粒子層が静止している条件下では、上向流と下向流とに $(Pe)_l$ の値の差はない。しかし、上向流では、粒子層の膨張に伴って、 $(Pe)_l$ は著しく減少する。

2) 気液上向並流では、i) 自由状態で $\bar{u}_l/\bar{u}_{lmf} \leq 0.35$ 、および固定状態では、 $(Pe)_l$ に対する気体吹き込みおよび $(Re)_l$ の影響はほとんどなく、 $(Pe)_l$ はほぼ 1.2 と近似できる。ii) 自由状態で、 $\bar{u}_l/\bar{u}_{lmf} > 0.35$ では、 $\bar{u}_g$ およ

び $\bar{u}_l$ の増加に伴って、 D_l は増加し、 $(Pe)_l$ は Eq. (2) と Eqs. (5) および (6) で表すことができる。

3) 気液上向並流型反応器は、 $\bar{u}_g$ および $\bar{u}_l$ の増加に伴って、粒子層は膨張するが、これにともなって液混合は著しく増大するので、静止床型反応器 ($L/L_{mf} \leq 1.0$) は流動床型反応器に比べて、液混合は明らかに小さく、高い反応率を要求される反応に対し、有効な反応器であると推定される。

【謝 辞】 本研究報告をまとめるにあたり、東京工業試験所プロセス開発部の吉留浩課長に数多くの助言、ご指導をいただいたことを付記し、謝意を表します。

Nomenclature

D_l	= mean axial dispersion coefficient	[cm ² /sec]
d_p	= average particle diameter	[cm]
$(Fr)_g$	= Froude number of gas ($=\bar{u}_g/\sqrt{2g \cdot d_p}$)	[—]
H	= column height	[cm]
L	= length of particle bed	[cm]
L_{mf}	= length of particle bed at minimum fluidization	[cm]
m	= constant	[—]
n	= constant	[—]
$(Pe)_l$	= Péclet number of liquid ($=d_p \cdot u_l/D_l$)	[—]
$(Re)_l$	= Reynolds number of liquid ($=d_p \cdot u_l \cdot \rho_l/\mu_l$)	[—]
$\bar{t}$	= mean residence time of liquid	[sec]
$\bar{u}_g$	= superficial gas velocity	[cm/sec]
$\bar{u}_l$	= superficial liquid velocity	[cm/sec]

$\bar{u}_{lmf}$	= minimum fluidization velocity of liquid	[cm/sec]
u_l	= $L/\bar{t}$ = actual mean liquid velocity	[cm/sec]
σ^2	= distribution function in reduced time units	[—]
σ_t^2	= variance in time units	[hr ²]

Literature cited

- Galbreath, R. B., A. R. Johnson, R. P. Van Driesen and S. B. Alpert: Symposium on Fuel Oil Desulfurization, Japan Petrol. Inst. (1970)
- Henke, A. M.: *ibid.* (1970)
- Kato, J., H. Ohse, K. Shimada, M. Suzuki, S. Ohshima, Y. Kuriki, T. Takematsu, K. Ogawa, M. Ogawa, T. Kabe, M. Kurita, T. Sato, K. Muramatsu, T. Hayakawa, M. Hiraishi, T. Minegishi, T. Ishikawa, N. Todo and Y. Kotera: *Kogyo Kagaku Zasshi*, **74**, 1047 (1971)
- Kunugita, E., T. Otake and T. Yamanishi: *Kagaku Kōgaku* **26**, 800 (1962)
- Michelsen, M. L. and K. Østergaard: *Chemical Engineering Journal*, **1**, 37 (1970)
- Moritz, K. H., H. R. Savage, D. Traficante and W. Weissman: Symposium on Fuel Oil Desulfurization, Japan Petrol. Inst. (1970)
- Otake, T. and E. Kunugita: *Kagaku Kōgaku*, **22**, 144 (1958)
- Sterba, M. J., W. M. Karner and C. W. Selvidge: Symposium on Fuel Oil Desulfurization, Japan Petrol. Inst. (1970)
- Takeuchi, H., Y. Maeda and K. Onda: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **1**, 267 (1975)
- E. Th. Van der Laan: *Chem. Eng. Sci.*, **7**, 187 (1958)

(1976年9月6日受理; 化学工学協会第37年会(名古屋, 1972年4月)にて発表)

Liquid Mixing in Gas-Liquid Cocurrent Up-Flow through Packed and Fluidized Particle Bed

Satoshi Ohshima, Toshiichi Takematsu, Morio Suzuki, Kazuo Shimada, Yasunori Kuriki, and Jun Kato

National Chemical Laboratory For Industry, Tokyo 153

Studies on liquid mixing and particle bed expansion in a gas-liquid cocurrent up-flow column were made under the condition that packing particles were in the state ranging from subsided state to fluidized state and also in a fixed state.

Spherical glass particles with average diameters of 0.15, 0.20, 0.28 and 0.43 cm were used as packing particles. Superficial liquid and gas velocities based on an empty column were 0.6~4.3 cm/sec and 0~6.3 cm/sec, respectively. Péclet number for liquid mixing, $(Pe)_l$, was found to have an approximately constant value of 1.2 under the condition that the particle bed was in the fixed state or that the value of $\bar{u}_l/\bar{u}_{lmf}$ was below 0.35 in the free state. This value of $(Pe)_l$ was significantly larger than those reported in literatures on liquid mixing in cocurrent or countercurrent liquid down-flow packed beds.

Under the condition that the particle bed expanded, the value of $(Pe)_l$ decreased with the increase of bed expansion. Liquid mixing in upward liquid single flow through packed and fluidized beds was also studied and discussed in comparison with that in downward single flow.