

北海道工業開発試験所報告

REPORTS OF THE GOVERNMENT INDUSTRIAL
DEVELOPMENT LABORATORY, HOKKAIDO

第22号

昭和56年2月

目次

— 報文 —

ベンゼン、フェノールの高圧水素化反応の速度論的研究に対する高圧示差熱分析法の応用……………横山慎一，上田 成，石井忠雄…………… (1)

複合反応の流動層反応装置モデル——2,6-キシレノール合成反応への適用——…富田 稔…………… (8)

— 技術報告 —

石炭の連続液化装置における石炭ペーストの送入方法……………横山慎一，上田 成，前河涌典…………… (24)

工業技術院

北海道工業開発試験所

ベンゼン，フェノールの高圧水素化反応の速度論的研究に対する高圧示差熱分析法の応用

横山 慎一，上田 成，石井 忠雄*

1. 緒 言

示差熱分析法 (DTA) は広範囲の温度領域にわたり，反応の進行過程を追跡する定性的な適用が一般的であるが，定量的な応用としてはピーク面積から反応熱を求める方法と，ピークの形状やピーク頂点温度から反応速度論的データを算出する方法がある。

Borchardt ら¹⁾は均一温度が仮定できる液体攪拌系において，示差熱ピークの面積は反応による発生熱量及び濃度変化に比例するとして，単一の示差熱曲線より各温度の速度定数を求める方法を提案し，benzenediazonium chloride の熱分解に適用している。これに対して，Kissinger²⁾は反応室と標準室の温度分布を熱流れの一般式より導き，示差熱ピークの形状と位置が反応の性質によって影響されることに注目し，昇温速度を変化させて得られた種々の示差熱ピークより近似的に速度論的データを求める方法を提案し，magnesite などの固体の熱分解反応に適用している。また高圧下の反応速度論的データの測定としては，Weber ら³⁾が $MgO + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2$ 反応の活性化エネルギーを求めている。

これらは，従来一般に用いられている等温実験と異なり非等温実験による速度論的データの算出法であり，簡便，迅速性において優れているが，実際にはその精度と適用できる反応の範囲について不明の点が多く，いまだこのような手法で得られたデータが装置設計などに適用された例は見られない。しかし，回分式オートクレブを用いた等温実験の場合には，所定温度までの昇温過程における反応の追跡が困難であり，この過程において進行する初期反応の定量的な検討ができない場合が多いので，この点からも DTA 法による非等温実験に関する検討が必要である。

著者らは，すでに高圧 DTA 装置・I 型-A⁶⁾ を

用いて，ベンゼン，ジフェニルエーテルの高圧水素化反応，石炭の高圧水素化分解反応に Kissinger 法を適用し，等温実験による結果と比較検討している^{4,5)}。

この報文では，Kissinger 法の精度，適用範囲についてさらに検討を進める目的で，まず高圧 DTA 装置・I 型-B⁷⁾ によるベンゼンの水素化反応の適用結果から，装置の違いによる再現性について検討した。次に，フェノールの水素化及び水素化分解反応の反応速度論的データを測定した結果について述べる。

2. Kissinger 法の概要

Kissinger²⁾法によって反応速度論的データを求める手法について簡単に説明すると⁴⁾，まず熱流れの一般式と反応速度式(1)から(2)式が導かれる。

$$\frac{dx}{dt} = A(1-x)^n e^{-(E/RT)} \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\frac{E\phi}{RT_m^2} = An(1-x)_m^{n-1} e^{-(E/RT_m)} \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで A は頻度因子，n は反応次数，E は活性化エネルギー，T_m は DTA のピーク頂点温度，R は気体定数，φ は昇温速度，x は反応率である。

$n(1-x)_m^{n-1}$ は φ に無関係で，しかも一般にほとんど 1 に等しくなるから²⁾，(2)式より近似的に(3)式となる。

$$\frac{d\left(\ln\frac{\phi}{T_m^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T_m}\right)} = -\frac{E}{R} \quad \dots\dots\dots (3)$$

すなわち φ を変化させたときの T_m を測定すれば，(3)式から n に無関係に E を算出することができる。この E を用いて(2)式から A を求め，n は経験的にピークの形状係数 S との関係式(4)から求まる。

* 北海道大学工学部応用化学科

$$S = 0.63n^2 \dots\dots\dots (4)$$

また速度定数 K_r は、求めた A 、 E の値と Arrhenius の式(5)から算出することができる。

$$K_r = A e^{-E/RT} \dots\dots\dots (5)$$

3. 実 験

3.1 実験装置

実験に使用した高圧 DTA 装置・I 型-B^{7),8)} を Fig.1 に示す。I 型-B は I 型-A⁶⁾ を改良したものである。

DTA の測定には、一定の昇温速度で反応室と標準室を加熱することが必要であり、高圧 D T A

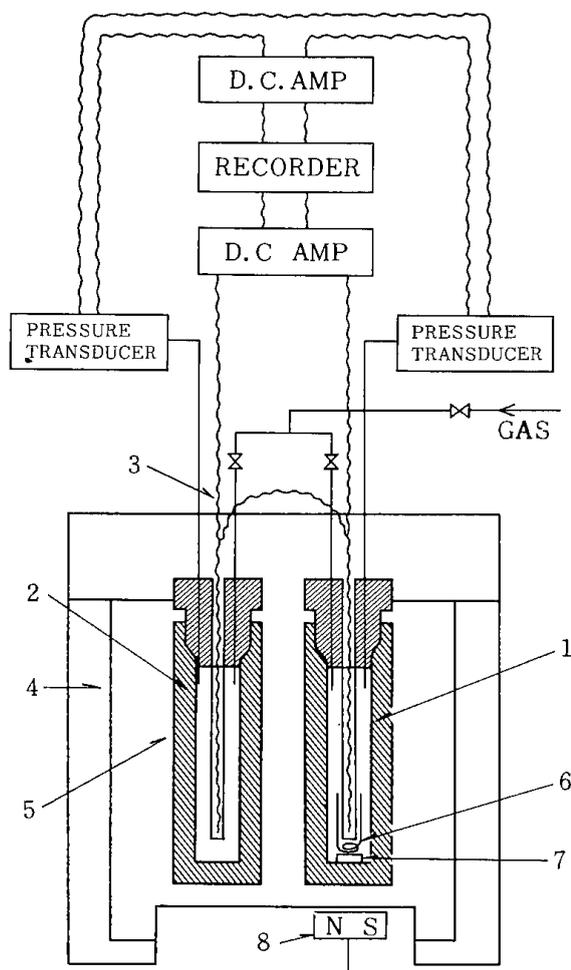


Fig.1 High pressure DTA apparatus (I-B):(1)reaction chamber,(2)reference chamber,(3)di-fferential thermocouple,(4)insulation,(5)he-ater embedded cast aluminum,(6)small electric heater,(7)magnet piece,(8)auto stirrer.

装置の場合には、この反応室と標準室にステンレス製の肉圧容器を用いているため、I 型-A の場合には安定な基線を得るために加熱炉と温度制御に難点があった。このため、I 型-B では加熱炉にアルミニウムの鑄込みヒーターを用い、S C R 温度制御装置で昇温を自動化し、容易に安定した D T A 曲線を得ることができた。

3.2 試料と触媒

ベンゼン、フェノールは、市販品特級をそのまま用いた。水素化反応触媒としては市販されている安定化ニッケル触媒を使用し、既報^{4),5)}と同じロットのものを用いた。

3.3 生成物の分析

ベンゼン、フェノールの水素化反応生成物の分析には、水素炎検知器付きの日立 K23 型ガスクロマトグラフを使用した。

ベンゼンの場合には、*n*-ヘキサトリアコンタンを充填した長さ 5 m の銅カラムを使用し、カラム温度は 76°C、ヘリウムキャリアーガス 30 ml/min の条件で測定した。

フェノールの場合には、アピエゾン L を充填した長さ 5 m の銅カラムを使用し、カラム温度は 140°C、窒素キャリアーガス 30 ml/min の条件で測定した。

3.4 実験方法

標準室にアルミナ 5 g を、反応室には試料 5 g と触媒 0.5 g 及び攪拌用磁鉄片をそれぞれ入れる。両室に水素 100 kg/cm² を充填し、0.61~3.32°C/min の範囲の種々の昇温速度で温度を上昇させ、攪拌速度 600 r. p. m で DTA 曲線を測定した。反応室内の水素圧は反応の進行に伴って減少するので、DTA 用オートクレーブと比較して大容量 (20 l) の蓄圧器を両室に接続し、水素を補給することによって、圧力が常に 100 kg/cm² に保たれるように留意した。

4. ベンゼンの高圧水素化反応

ベンゼンの安定化ニッケル触媒による高圧水素化反応について、昇温速度を変化させた場合の D T A 曲線の代表的な例を Fig.2 に示す。発熱ピーク終結点付近で反応生成物を取り出しガスクロマトグラフで分析した結果、ベンゼンからシクロヘキサンへの反応が定量的に進行していた。

Table 1 にはそれぞれの昇温速度 ϕ に対するピーク頂点の温度 T_m が示してあり、Fig.1 から

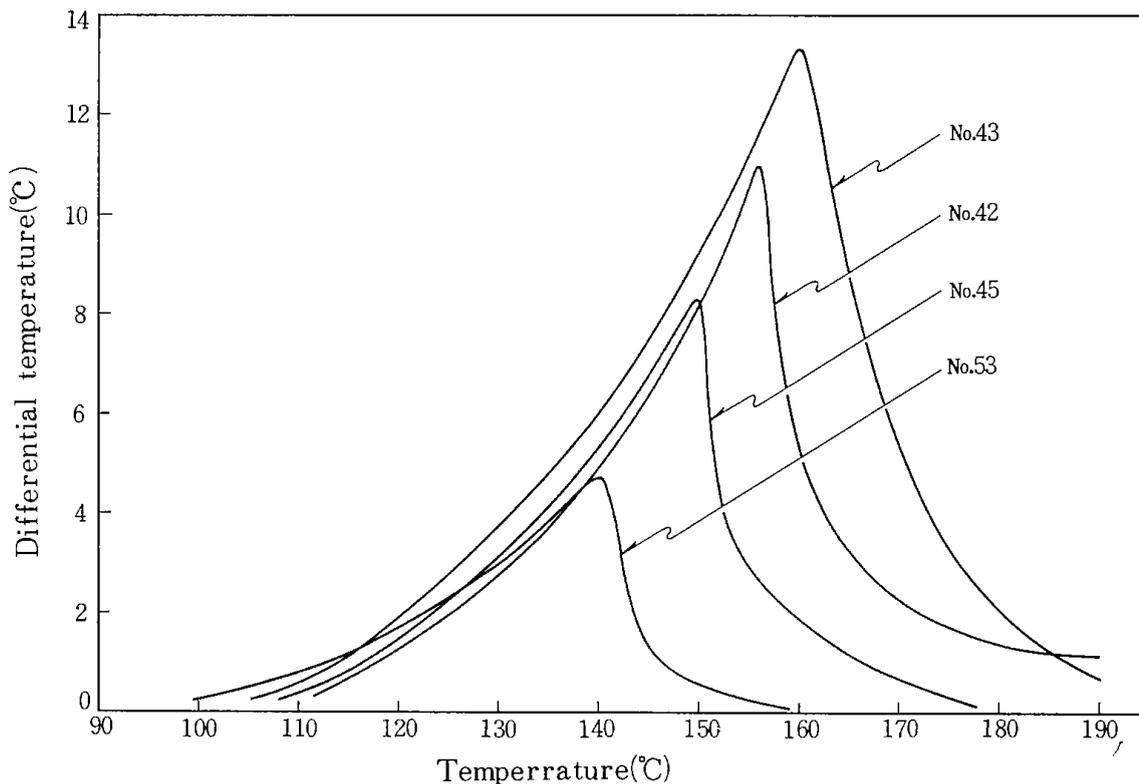


Fig.2 Effect of heating rate on position of DTA peaks for hydrogenation of benzene

昇温速度が減少するに従ってピーク頂点温度が低下していることがわかる。また No. 41, 42 から測定結果の再現性が良好であることがわかる。

Fig.3 は $\ln \phi / T_m^2$ 対 $1 / T_m \times 10^3$ の関係を示したもので、(3)式から求めた活性化エネルギー E は 16.3 Kcal/mol となった。高圧 DTA 装置・I 型-A を用い、同様の方法によって求めた既報⁴⁾の値は、20 Kcal/mol である。今回の値との差については、既報で使用した 6 打点電子管式記録計の場合、温度と発熱ピーク曲線が交差するように打点記録すると、温度の読みがピークと交差している領域において打点間の出力干渉によりいく分低目に出ることによるものであり、装置本体の違いによるものでないことを確かめた。

Table 2 にはピークの形状係数 S と(4)式から求めた反応次数 n を示し、また(2)式から求めた頻度因子 A と活性化エネルギー E の値を用いて、(5)式から求めた反応速度定数 K_r を示した。カッコで示した値は、従来法である回分式等温実験によって求めた速度論的データ⁴⁾であるが、Kissinger 法による値とこれらと比較してだいたい近い値を示しており、近似的に速度論的データを迅速に推定する一手段として有益と思われる。

5. フェノールの高圧水素化反応

フェノールの安定化ニッケル触媒による高圧水素化反応について、昇温速度を変化させた場合の DTA 曲線の代表的な例を Fig.4 に示す。この反応は 2 段階に分かれて進行する。したがってそれぞれそれぞれのピークの終結点付近で生成物を取り出

Table 1 Temperature of the DTA peaks, T_m , for hydrogenation of benzene at $p=100 \text{ kg/cm}^2$

Exp. No	ϕ (°C/min)	T_m (°K)	$\frac{1}{T_m} \times 10^3$	$\ln \frac{\phi}{T_m^2}$
43	3.30	433	2.309	-10.951
41	2.69	429	2.331	-11.126
42	2.71	429	2.331	-11.128
44	2.17	425	2.353	-11.331
94 ^a	2.17	425	2.353	-11.331
45	1.94	423	2.364	-11.434
46	1.73	420	2.381	-11.533
49	1.48	418	2.392	-11.681
47	1.29	417	2.398	-11.814
53	1.15	413	2.421	-11.911
52	1.01	409	2.445	-12.019
54	0.85	406	2.463	-12.178
51	0.61	401	2.493	-12.485

a Initial pressure 100 kg/cm^2 ($120-90 \text{ kg/cm}^2$)

Table 2 Kinetic results by DTA method (kissinger) for hydrogenation of benzene

Exp. No	S (-)	n (-)	ln A	E (kcal/mol)	Kr (min ⁻¹)		
43	0.77	1.10	17.0	124°C 16.3 (18.3)	139°C	139°C	150°C
41	0.54	0.93	17.0				
42	0.67	1.03	17.0				
44	0.60	0.98	17.0				
94	0.57	0.95	17.0				
45	0.61	0.99	17.0				
46	0.63	1.00	17.0		0.0257	0.0500	0.0910
49	0.50	0.90	16.9				
47	0.54	0.93	16.9				
53	0.45	0.85	17.0				
52	0.39	0.79	17.0				
54	0.27	0.66	17.0				
51	0.27	0.66	17.0				
		(1.0)	(18.6)	(18.3)	(0.0236)	(0.0557)	(0.0983)

() : Literature⁴⁾

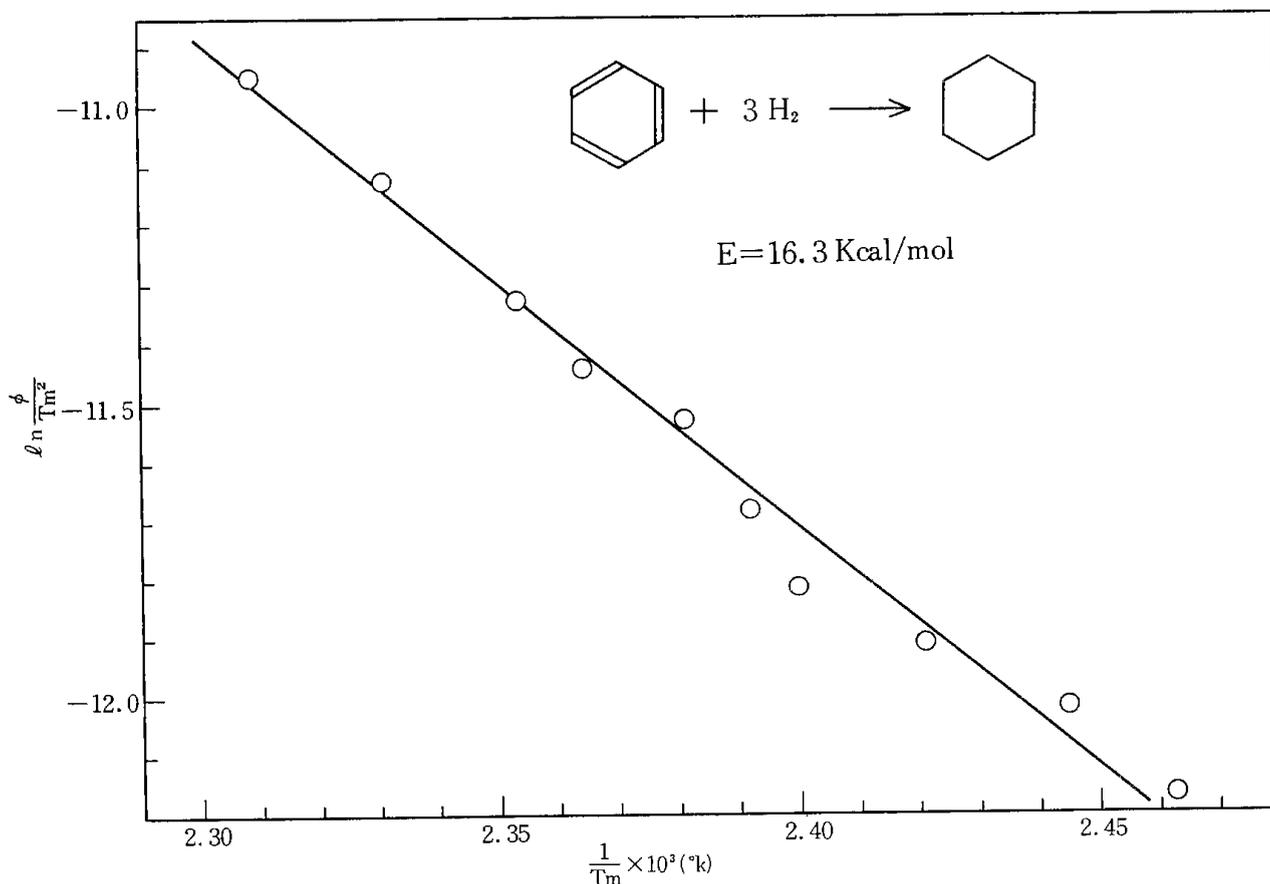


Fig.3 $\ln(\phi/T_m^2)$ vs. $1/T_m$ plot for hydrogenation of benzene

し、ガスクロマトグラフで分析した結果、次のように反応が進行することがわかった⁷⁾。

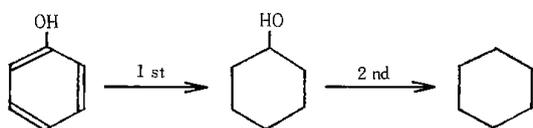


Table 3 には第1段階、第2段階の反応に対するピーク頂点温度 T_m が示してあり、Fig.3 からもベンゼンの場合と同様に第1、第2ピークとも昇温速度が減少するに従ってピークの頂点温度が低下することがわかる。

Fig.5 は $\ln \phi / T_m^2$ 対 $1/T_m \times 10^3$ の関係を示

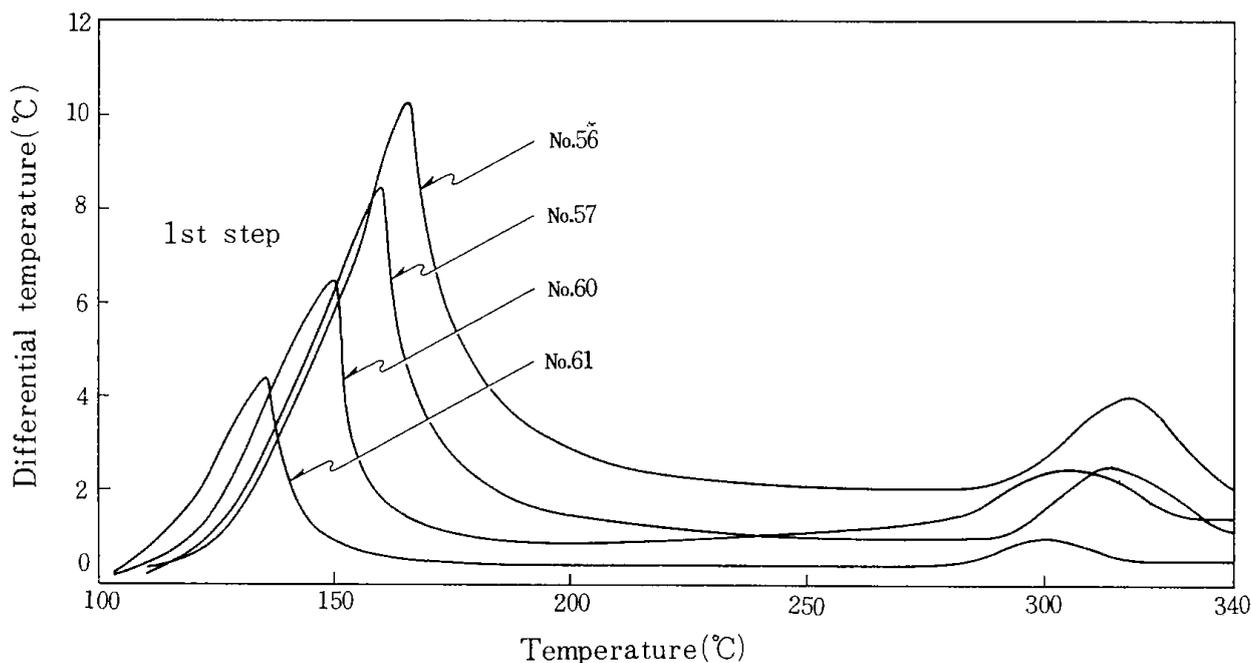


Fig.4 Effect of heating rate on position of DTA peaks for hydrogenation of phenol

Table 3 The position of the DTA peaks, T_m , of each reaction step for hydrogenation of phenol at $P=100 \text{ kg/cm}^2$

Exp. No	Steps of reaction	ϕ (°C/min)	T_m (°k)	$\frac{1}{T_m} \times 10^3$	$\ln \frac{\phi}{T_m^2}$
56	1	3.32	439	2.277	-10.978
	2	3.32	591	1.692	-11.566
55	1	3.25	437	2.288	-10.985
	2	3.25	588	1.700	-11.577
57	1	2.68	433	2.309	-11.158
	2	2.68	586	1.706	-11.764
58	1	2.14	429	2.331	-11.363
	2	2.14	581	1.721	-11.971
60	1	1.61	423	2.364	-11.621
	2	1.61	578	1.730	-12.245
61	1	1.05	409	2.445	-11.983
	2	1.05	573	1.745	-12.655
62	1	0.76	403	2.481	-12.277
	2	0.76	571	1.751	-12.973

したもので、(3)式から求めた第1, 第2段階の反応に対する活性化エネルギー E_1 , E_2 はそれぞれ 12.5, 54.2 Kcal/mol となった。

Table 4,5 にはそれぞれ Kissinger 法で求めた第1, 第2段階の反応に対する速度論的データを示した。

以上のように Kissinger 法に対して装置間の再現性も良好であり、またベンゼン、フェノール、ジフェニルエーテル⁴⁾、石炭⁵⁾の高圧水素化および水素化分解反応に適用して、反応速度論的データを簡便、迅速に測定できることがわかったが、さらに測定精度については検討が必要と考えている。

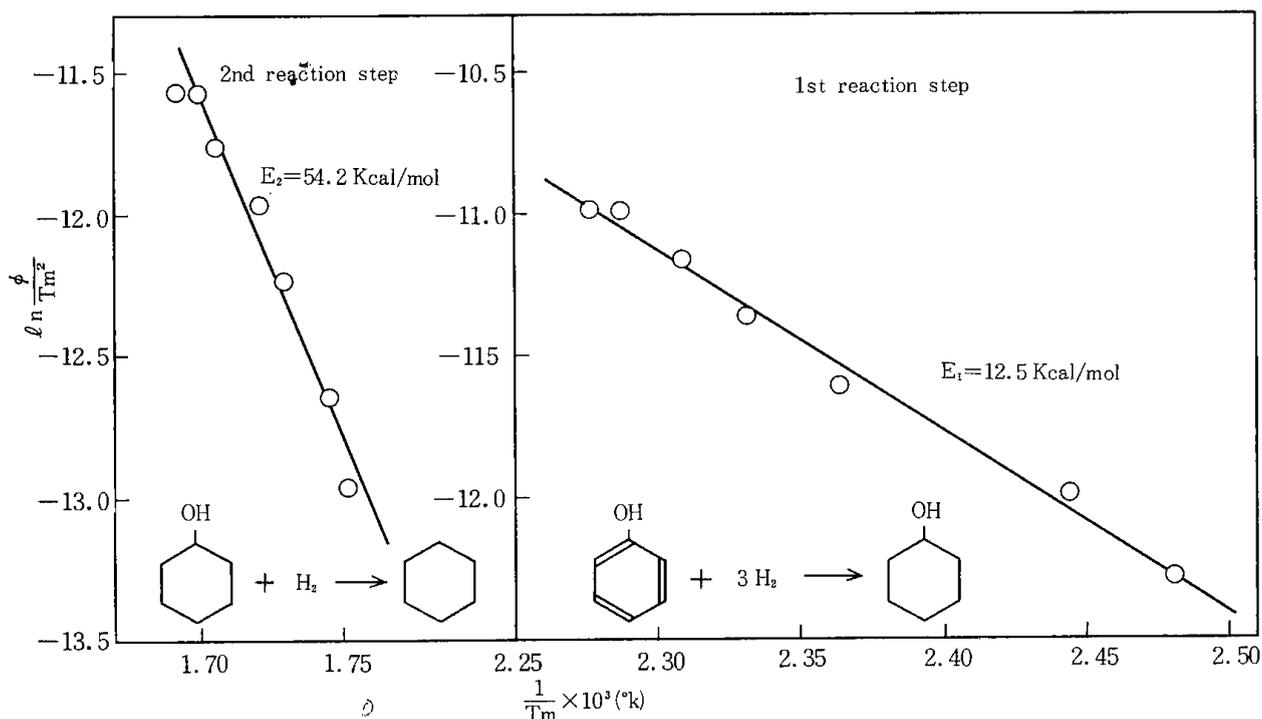


Fig.5 $\ln (\phi/T_m^2)$ vs. $1/T_m$ plot for 1st and 2nd reaction steps of hydrogenation of phenol

Table 4 Kinetic results by DTA method (kissinger) for 1st reaction step of hydrogenation of phenol

Exp. No.	s (-)	n (-)	ln A	E_1 (kcal/mol)	kr (min)		
56	0.67	1.03	12.1	12.5	130°C	140°C	150°C
55	0.67	1.03	12.2		0.0302	0.0437	0.0631
57	0.75	1.09	12.1				
58	0.52	0.91	12.0				
60	0.55	0.94	12.0				
61	0.51	0.90	12.1				
62	0.76	1.10	12.1				

Table 5 Kinetic results by DTA method (kissinger) for 2nd reaction step of hydrogenation of phenol

Exp. No.	s (-)	n (-)	ln A	E_2 (kcal/mol)	Kr (min^{-1})		
56	0.76	1.10	44.8	54.2	300°C	310°C	320°C
55	0.82	1.14	45.0		0.0758	0.170	0.371
57	0.88	1.18	45.0				
58	0.67	1.03	45.2				
60	0.67	1.03	45.2				
61	0.65	1.02	45.2				
62	0.54	0.93	45.0				

Literatura cited

- 1) E. J. Borchardt, F. Daniels, J. Am. Soc., **79**, 41 (1957)
- 2) H. E. Kissinger, Anal. Chem., **29**, 1702 (1957)
- 3) J. N. Weber, R. Roy, Ameri. J. Sci, **263**, 668 (1965)
- 4) 石井忠雄, 矢幡悌三郎, 武谷愿, 化工誌, **31**, 896 (1967)
- 5) 石井忠雄, 真田祐治, 武谷愿, 工化誌, **71**, 1783 (1968)
- 6) 武谷愿, 石井忠雄, 牧野和夫, 上田成, 工化誌,

69, 1654 (1966)
7) 上田成, 横山慎一, 石井忠雄, 武谷愿, 工化誌,
74, 1377 (1971)

8) S. Ueda, S. Yokoyama, T. Ishii, K. Makino, G.
Takeya, Ind. Eng. Chm., Process Des., Dev.,
14, 493 (1975)

An Application of High Pressure DTA to the Study of Reaction Kinetics in Catalytic Hydrogenation of Benzene and Phenol

Shinichi Yokoyama, Shigeru Ueda and Tadao Ishii*

Using an apparatus of differential thermal analysis (DTA), kinetic data of the hydrogenation reaction of benzene and phenol under a pressure of 100 kg/cm² were measured by the Kissinger method.

Since the data thus obtained well agreed with those obtained in isothermal batch autoclave experiments, it is considered to be a useful method to measure in a simpler way, approximate kinetic data of the said reaction.

* Department Applied Chemistry, Hokkaido University, Sapporo

複合反応の流動層反応装置モデル

— 2・6 キシレノール合成反応への適用 —

富田 稔

1. 緒 言

流動層反応装置は、石炭のガス化にウインクラ一炉として応用されて以来、化学工業の分野で多く使用されてきており、その応用範囲はさらに拡大されつつある。それに伴い、流動層反応装置のモデルに関する研究も数多く発表されており、それらの紹介が吉田^{1,2)}、古崎と宮内³⁾によってなされている。

流動層のモデルは、層内の流動化現象をいかにモデル化するかによって数多く発表されている。それらを大別してみると、層内を気泡相とエマルジョン相に分ける2相モデルと、それにクラウド・ウェイク相を考慮した3相モデルがある。これらのモデルの間にも、気泡相内に粒子を含むものと含まないものがある。さらに、粒子の循環を考えるものと考えないもの、およびガスの流れとして各相ともにピストン流れとするものと、エマルジョン相に循環と逆混合を考えるものがある。

これらのモデルを反応系に適用した多くの反応装置モデルが発表され、その実験的評価が行われているが、現状では、その評価はまだ難しいようである³⁾。また、発表されている反応装置モデルの多くは、0次あるいは1次の単純な反応系を扱っており、2次以上の反応には適用できないものもある。

これまでの研究の中で多次の複合反応を扱ったものは Shaw ら⁴⁾の報告だけである。彼らは、n-ブタンの水添分解を Ni 触媒を使用して層径 8 in の流動層で行い、その結果と数種のモデルによる計算結果とを比較し、Kato-Wen モデルが最っとも良い結果を与えたと報告している。

本研究では、気泡の成長、ガスと粒子の流れなどについて改良を加え、多次の複合反応にも適用できる流動層反応装置の一般化モデルを提案した。このモデルを、酸化亜鉛・酸化鉄触媒を使用したフェノールとメタノールの流動層反応に適用し、その基礎式を Runge-Kutta-Gill 法によって解き、

提案したモデルの有用性をたしかめた。以下にその結果を報告する。

2. 流動層反応装置モデル

2.1 基礎式

流動層のモデルとして、Fig. 1 に示すような気泡相 (B相) とエマルジョン相 (E相) から成る2相モデルを考える。B相ではガスがピストン流れで上昇し、E相のガスは逆混合しながら上昇する。両相の間にはガス交換があり、各相内ではそのガス組成によって反応が進行しているものとする。

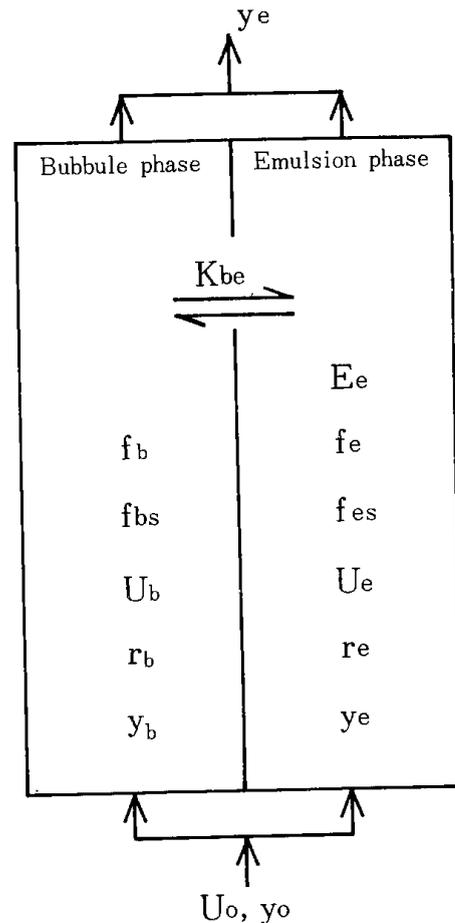


Fig. 1 Model of fluidized bed reactor

る。このモデルの各値を次のように表わすものとする。

- ① B相のガスと粒子の体積割合は f, f_{bs} , そして E相のガスと粒子の体積割合は f_e, f_{es}
- ② ガスの空塔速度は U_o , B相と E相のガス流速は U_b, U_e
- ③ 2相間のガス交換係数は K_{be}
- ④ E相のガス流れの混合拡散係数は E_e
- ⑤ B相と E相内のガス成分のモル分率は y_b, y_e および反応速度は r_b, r_e
- ⑥ 流動層に流入するガスのモル密度は C_o
- ⑦ 流動層内での高さを x

とする以上のように設定したモデルの基礎式は次のようになる。

「B相について」

$$f_b U_b \frac{dy_{bi}}{dx} - K_{bei}(y_{ei} - y_{bi}) - f_{bs} \frac{r_i}{C_o} = 0 \quad \dots\dots (1)$$

左辺の1項は流れ, 2項はガス交換, 3項は反応についての項である。

「E相について」

$$-f_e E_e \frac{d^2 y_{ei}}{dx^2} + f_e U_e \frac{dy_{ei}}{dx} - K_{bei}(y_{bi} - y_{ei}) - f_e \frac{r_{ei}}{C_o} = 0 \quad \dots\dots (2)$$

左辺の1項はガスの混合拡散, 2項は流れ, 3項はガス交換, 4項は反応についての項である。(1), (2)式で添字 i はガス i 成分を示す。

「層内の体積割合について」

$$(f_b + f_{bs}) + (f_e + f_{es}) = 1 \quad \dots\dots (3)$$

「ガス流速について」

$$U_o = f_b U_b + f_e U_e \quad \dots\dots (4)$$

「層内の粒子量について」

$$\frac{dW_s}{dx} = A_t \rho_s (f_{bs} + f_{es}) \quad \dots\dots (5)$$

ここで, W_s は粒子量, A_t は流動層の断面積, ρ_s は粒子の密度である。

ガスの各成分について基礎式(1)と(2)を考え, それらを(3), (4), (5)式と連立させて解けば流動層内の反応の挙動を知ることが出来る。基礎式を解くに当り次の初期条件を設定する。

$x=0$ において

$$y_{bi} = y_{ei} = y_{oi}$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{dy_{ei}}{dx} &= (f_{bs} + f_{es}) \frac{r_{oi}}{U_o} \\ W_s &= 0 \end{aligned} \right\} \dots\dots (6)$$

(6)式の2番目の初期条件は, E相の入口における

各成分の変化率が均一相と考えた場合に等しいと仮定して設定したものである。

2.2 流動層のモデル

1) 気泡径

流動層内の気泡は, 層の底部で多数の小気泡として発生し, 合一などによって成長しながら層内を上昇する。その気泡径 d_b は, 次の Mori-Wen の式⁹⁾ によって与えられるものとする。

$$d_b = d_{bm} - (d_{bm} - d_{bo}) \exp(-0.3x/D_t) \quad \dots\dots (7)$$

$$d_{bm} = 0.652[A_t(U_o - U_{mf})]^{0.4}$$

$$d_{bo} = 0.345[A_t(U_o - U_{mf})/n_d]^{0.4} \quad (\text{多孔板})$$

ここで, D_t は流動層の直径, A_t は流動層の断面積, x は分散板からの高さ, n_d は分散板(多孔板)の孔数である。また, U_o は流動化ガスの空塔速度, U_{mf} は流動化開始時のガス空塔速度である。ただし, (7)式による気泡径が流動層の直径よりも大きくなる場合には, 気泡径は層径に等しいものとする。

2) 気泡の上昇速度

気泡の上昇速度 U_b は次の式⁹⁾ によって与えられるものとする。

$$U_b = U_o - U_{mf} + 0.711(gd_b)^{1/2} \quad \dots\dots (8)$$

ここで, g は重力加速度である。

3) ガスと粒子の体積割合

気泡の周辺にはクラウドとウェイクと呼ばれる部分がある。気泡はクラウドとの間のガス循環流によって形成され, その後部にウェイクを伴って上昇している。これらをB相とE相のいずれに含めるかによって様々なモデルが考えられるが, ここでは気泡-クラウド循環ガスはウェイクに入らないものと考え^{7,8)}, クラウドをB相に含め, ウェイクをE相に含めて取扱うものとする。

気泡の体積割合を δ とし, 気泡体積に対するクラウド体積の割合を α , ウェイク体積の割合を β とする。また, クラウドとウェイクおよびE相内の空間率が流動化開始時の空間率 ϵ_{mf} と等しいとすれば, 層内における各体積の割合は次のように表わされる。

$$\left. \begin{aligned} f_b &= \delta + \delta \alpha \epsilon_{mf} \\ f_e &= (1 - \delta - \delta \alpha) \epsilon_{mf} \\ f_{bs} &= \delta \alpha (1 - \epsilon_{mf}) \\ f_{es} &= (1 - \delta - \delta \alpha) (1 - \epsilon_{mf}) \end{aligned} \right\} \dots\dots (9)$$

気泡の体積に対するクラウド体積の割合 α は次式により与えられる⁹⁾。

$$\alpha = \frac{(1-\delta-\delta\beta)U_{mf}}{(1-\delta)\varepsilon_{mf}U_b - (1-\delta-\delta\beta)U_{mf}} \dots\dots\dots (10)$$

また、気泡の体積に対するウェイク体積の割合 β は、流動化粒子によって決まるものと考えられ、Rowe-Partridge の図¹⁰⁾によって推定することができる。

気泡の体積割合 δ は、(3)、(4)、(10)式および後述のE相のガス流速 U_e に対する(11)式を連立させて試行法により求めることができる。

4) エマルション相内のガス流速

流動層内のガス収支からE相内のガス流速 U_e は次式によって与えられる⁹⁾。

$$U_e = \frac{U_{mf}}{\varepsilon_{mf}} \frac{\delta\beta U_b}{1-\delta-\delta\beta} \dots\dots\dots (11)$$

ただし、 U_e が負の値になる場合には、流動層の出口ガスはほとんどB相のガスによって占められるので、 U_e を零とおくことにする。

2.3 基礎式の解法

流動層反応装置の反応結果は(1)、(2)および(5)式による微分方程式群を連立させて、初期条件(6)式の下で解くことによって得られる。ここでは、一般的な Runge-Kutta-Gill 法で解くことを試みた。基礎式と初期条件を数値計算用に整理すると次のようになる。

$$\left. \begin{aligned} \frac{dy_{bi}}{dx} &= A_1(y_{ei} - y_{bi}) + A_2 r_{bi} \\ \frac{dy_{ei}}{dx} &= Y_i \\ \frac{dY_i}{dx} &= -B_1 Y_i + B_2(y_{bi} - y_{ei}) + B_3 r_{ei} \\ \frac{dW_s}{dx} &= A_7 \rho_s (f_{bs} + f_{es}) \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (12)$$

ここで、

$$\left. \begin{aligned} A_1 &= K_{bei}/f_b U_b \\ A_2 &= f_{bs}/f_b U_b C_o \\ B_1 &= U_e/E_{ei} \\ B_2 &= K_{bei}/f_e E_{ei} \\ B_3 &= f_{es}/f_e E_{ei} C_o \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (13)$$

また、初期条件は次のようになる。

$$\left. \begin{aligned} x=0 \text{ において,} \\ y_{bi} &= y_{ei} = y_{oi} \\ Y_i &= (f_{bs} + f_{es}) r_{oi} / U_o \\ W_s &= 0 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (14)$$

計算は初期条件から x の微小区間毎に順次進め、区間の最初の刻み巾を気泡径と同じ長さにとり、刻み巾を半分にしなが、計算結果が所定の精度

内に入るまで繰返す方法¹¹⁾によって行った。計算の終了は粒子量 W_s が流動層内の粒子量と等しくなったときとし、その結果を流動層出口における計算結果とした。この計算の主プログラムの流れ図を Fig. 2 に示す。

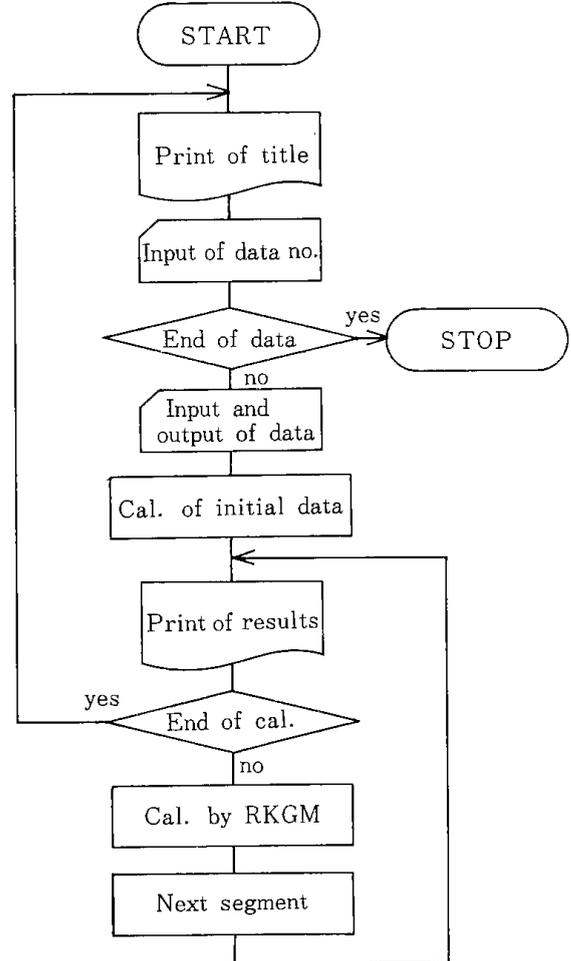


Fig. 2 Flow diagram for main program

各区間での計算は、サブルーチン「RKGM」、 「RKG」、 「FNCT」、 「RATE」、 「BUBBLE」、 「GLDIV」、 「CRTF」を組合せて行った。その関係を Fig. 3 に示す。「RKGM」は計算値を所定の精度内におさめるための判定と繰返しの制御を行うものである。「RKG」は刻み巾の単一区間について基礎式を解くものである。「FNCT」は「RATE」で求めた反応速度と「BUBBLE」、 「GLDIV」、 「CRTF」によって求められた流動層モデルのデータを使用して(12)式の各微係数を求めるものである。「BUBBLE」は気泡径 d_b とその上昇速度 U_b を求めるものである。「FNCT」の計算に必要な δ 、 α 、 U_e は、黄金分割法による試行計算を行う「GLDIV」と最適値探索用の関数値を求める「CRTF」によって算出される。

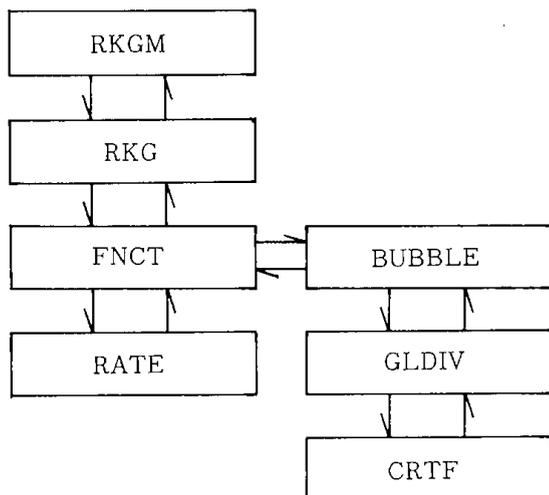


Fig. 3 Relation among subroutines

3. 流動層によるフェノールとメタノールの反応

3.1 実験装置と方法

実験装置の概略を Fig. 4 に示す。装置はすべて SUS-32 製で、加熱はシーズ線ヒータにより行った。流動層反応器は内径 10.5cm、分散板から気体出口までの高さ 85cm で、分散板は厚さ 1mm のステンレス板に径 1mm の孔をピッチ 1.75cm の正三角形配列で 37 個あけた多孔板である。流動層内の静圧力は分散板上 2cm と 50cm の位置で測定し、温度は分散板上 10cm の位置で測定した。この温度と分散板直下の温度が所定の温度になるように、加熱量を PID-SCR 自動温度調節器で制御した。

触媒粒子は、小谷川らの方法¹²⁾で日揮化学(株)が調製した M_nO を 0.5wt% 含む $ZnO \cdot Fe_2O_3$ 触媒

を粉碎、篩分して粒度 65~85 メッシュに調製したものである。反応物としては、市販の特級試薬フェノールとメタノールを所定の割合で混合したものを使用した。

反応装置、分散板、触媒粒子、反応物および実験条件の主なものを Table 1 にまとめて示した。

反応物をタンクからポンプによって予熱器に送り、気化して所定の温度にまで加熱し、分散板を通して流動層に吹き込んで反応させる。流動層で触媒と接触して反応によって生成した気体は、コンデンサーで凝縮され、冷却されて生成物タンクに留められる。生成ガスは冷却管を通り、ガスマータを通して計量された後、大気中に放出される。

予熱部と流動層部をあらかじめ加熱し、触媒粒子を入れ、窒素ガスで流動化しながら所定の温度にし、その後に窒素ガスを反応物に切替えて反応させて実験を行った。実験データは、反応物に切替えてから流動層内の温度が定常になった後に採取した。実験中は、触媒粒子の飛び出しが起るので、層内の圧力変化と層内残量から実験中の触媒量を求めた。反応物の供給量はタンクの計量管で測定し、反応生成液の量は、タンクに留った量を測定して求めた。反応物、生成液、生成ガスの分析はガスクロマトグラフにより行った¹³⁾。

実験は、反応温度 360~420℃、触媒量 1.8~2.6 kg、反応物の供給量 0.015~0.032 mol/sec の範囲で行った。

3.2 実験結果

フェノールとメタノールを $ZnO \cdot Fe_2O_3$ 触媒上

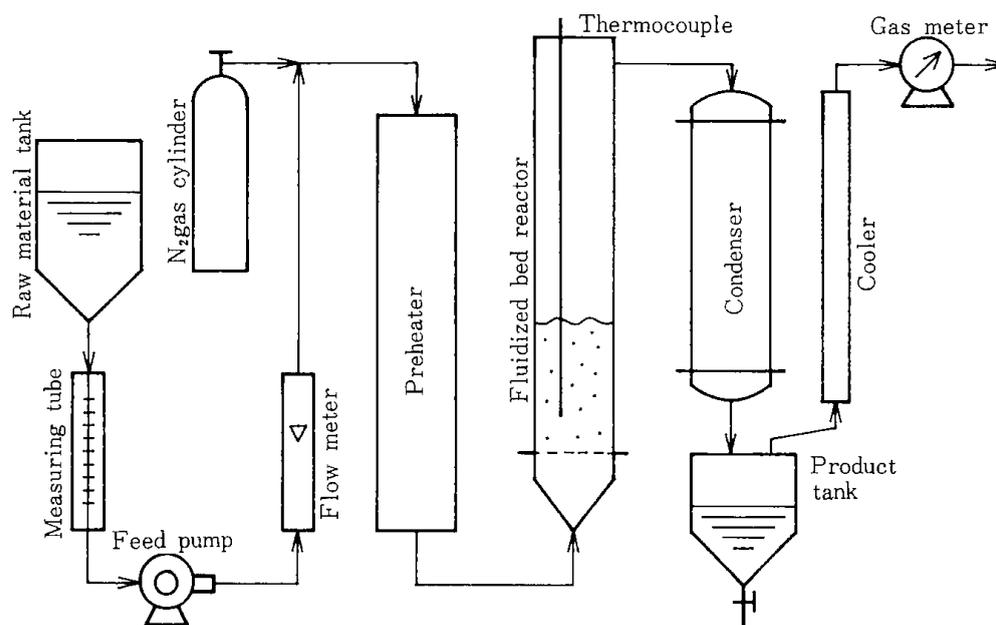


Fig. 4 Flow sheet of experimental apparatus

Table 1 Experimental conditions

Apparatus

Fluidized bed

diameter	10.5cm
height	ca. 1m

Distributor (perforated plate)

hole arrangement	equilateral triangular
hole diameter	1mm
hole pitch	1.75cm
hole number	$n_d=37$

Particle ($ZnO \cdot Fe_2O_3$ catalyst)

catalyst weight	$W_s=1.81-2.64kg$
size	65-85mesh
mean diameter	$\bar{d}_p=0.233mm$
density	$\rho_s=2.65g/cm^3$
gas velocity at minimum fluidization	$u_{mf}=6.1cm/sec$ by air at 20°C
void fraction at minimum fluidization	$\epsilon_{mf}=0.472$

Fluid (raw material)

Composition

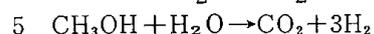
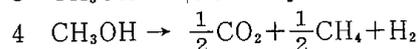
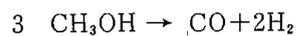
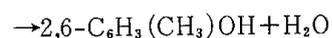
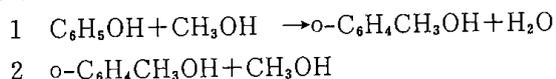
phenol	17.2mol%
methanol	81.2mol%
water	1.6mol%
feed	$F_0=0.015-3.2mol/sec$

Reaction temperature

360°, 380°, 420°C

で反応させると、次の5つの反応が複合反応として起ることがわかっている¹³⁾。

反応



反応1でフェノールはo-クレゾールになり、続

Table 2 Experimental results

Exp. no.	Temperature [°C]	W_s/F_0 [g·sec/mol]	X_p [—]	X_m [—]	X_a [—]
11	360	0.907×10^5	0.157	0.130	0.278
12	360	1.373×10^5	0.241	0.176	0.323
21	380	0.587×10^5	0.235	0.235	0.228
22	380	0.782×10^5	0.293	0.284	0.233
23	380	1.175×10^5	0.377	0.321	0.277
31	420	0.666×10^5	0.357	0.748	0.116
32	420	0.852×10^5	0.286	0.792	0.101
33	420	1.306×10^5	0.304	0.854	0.111

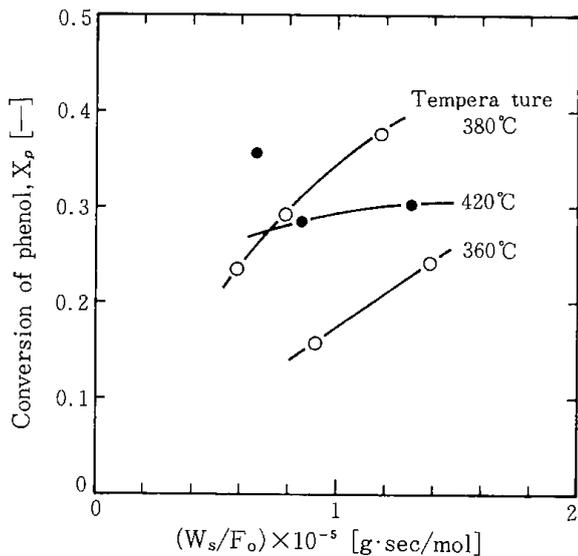


Fig. 5 Conversion of phenol

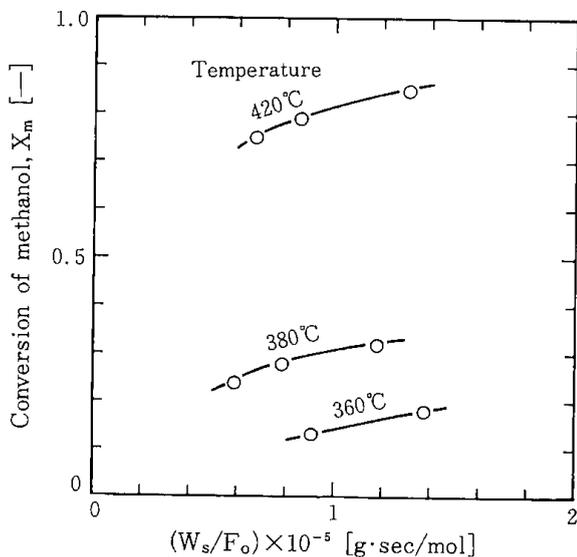


Fig. 6 Conversion of methanol

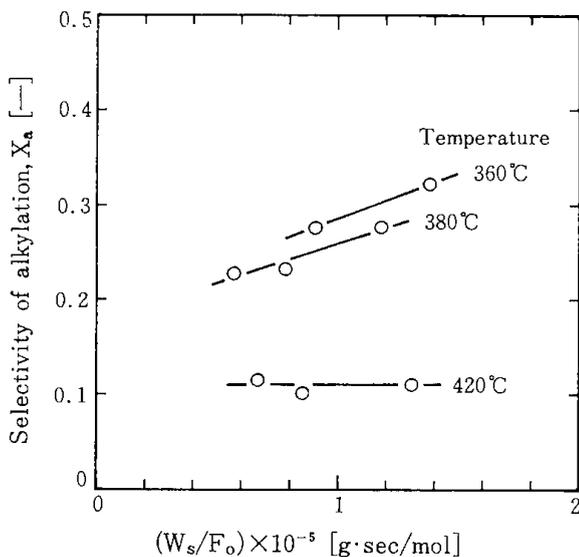


Fig. 7 Selectivity of alkylation

いて反応2で2,6-キシレノールになるので、反応1と2はメタノールによるアルキル化の逐次反応である。反応3, 4, 5はメタノールの分解反応で、メタノールからみて5つの反応は並発反応と考えられる。

主な実験結果をTable 2にまとめて示した。見掛けの接触時間 W_s/F_o について、フェノールの反応率 X_p をFig. 5に示す。また、メタノールの反応率 X_m とメタノールのアルキル化率 X_a をFig. 6とFig. 7に示す。反応温度360℃と380℃では、 W_s/F_o と共に X_p , X_m , X_a が増加しており、流動層内では高さと共に反応が進行しているものと考えられる。しかしながら、420℃では、 X_p と X_a は W_s/F_o によらずほぼ一定であり、メタノールの分解反応だけが進行していることがわかる。このことから、アルキル反応は流動層底部で進行し、層上部ではメタノールの分解反応のみが進行しているものと考えられる。

4. モデルによるシミュレーション

流動層によるフェノールとメタノールの反応結果について、本研究で提案したモデルを適用し、シミュレーションを行い、モデルの有用性をたしかめた。シミュレーションに必要な反応特性と流動層の特性は、次のようにして求め、計算を行った。

1) 反応速度式

フェノールとメタノールを $ZnO \cdot Fe_2O_3$ 触媒で反応させたときに起る5つの反応についての反応速度式と速度定数は、すでに与えられている¹³⁾。しかしながらこれらの値は、本研究で使用した触媒の活性についての値ではないので、反応速度定数を触媒の活性に合わせて補正を行った。その結果得られたものをTable 3に示す。この値を使用してシミュレーションの計算を行った。

2) 流動化開始速度

触媒粒子の反応条件下における流動化開始速度 U_{mf} を測定することは、反応が起きるのでむずかしい。そこで、室温の空気による流動化実験で求めた流動化開始速度の値に基づき、反応条件下の U_{mf} を推算して求めた。

本研究の反応条件下では、流動化開始速度 U_{mf} は次式によって表わすことができる。

$$U_{mf} = \frac{d_p^2 \rho_s g}{K \mu_g} \dots \dots \dots (15)$$

ここで、 d_p は粒子径、 ρ_s は粒子密度、 g は重力加

Table 3 Reaction rate equations and their rate constants

$r_1 = K_1 p_p p_m / (1 + K_p p_p + K_c p_c + K_x p_x)^2$	[mol/cm ³ ·sec]
$r_2 = K_2 p_c p_m / (1 + K_p p_p + K_c p_c + K_x p_x)^2$	[mol/cm ³ ·sec]
$r_3 = K_3 p_m$	[mol/cm ³ ·sec]
$r_4 = K_4 p_m$	[mol/cm ³ ·sec]
$r_5 = K_5 p_m p_w$	[mol/cm ³ ·sec]
$K_1 = 1.10 \times 10^6 \exp(-30800/RT)$	[mol/cm ³ ·sec·atm ²]
$K^2 = 3.52 \times 10^7 \exp(-36800/RT)$	[mol/cm ³ ·sec·atm ²]
$K^3 = 1.77 \times 10^{18} \exp(-70600/RT)$	[mol/cm ³ ·sec·atm ²]
$K_4 = 5.56 \times 10^{21} \exp(-79300/RT)$	[mol/cm ³ ·sec·atm ²]
$K_5 = 1.90 \times 10^{13} \exp(-52700/RT)$	[mol/cm ³ ·sec·atm ²]
$K_p = 5.72 \times 10^{-7} \exp(20000/RT)$	[—]
$K_c = 2.14 \times 10^{-1} \exp(2380/RT)$	[—]
$K_x = 3.06 \times 10^{-6} \exp(17400/RT)$	[—]

Subscripts

p: phenol, m: methanol, c: o-cresol,
x: 2,6-xyleneol, w: water

速度, K は定数, μ_g はガスの粘度である。

まず, 室温および反応温度における $(d_p^2 \cdot \rho_s)$ の値が既知の砂 - 空気系の流動化実験により(15)式の定数 K を求め, $K=1210$ を得た。また, 室温の空気による触媒粒子の流動化実験から U_{mf} を求め(15)式に代入して触媒粒子の $(d_p^2 \rho_s)$ を求めた。その結果, $(d_p^2 \rho_s) = 1.37 \times 10^{-3} \text{g/cm}$ を得た。次に, 反応物であるフェノールとメタノールの混合ガスにより砂を反応温度で流動化して, 流動化開始速度を求め(15)式に代入して混合ガスの粘度 μ_g を求めた。その結果, 本実験の温度範囲において次式を得た。

$$\mu_g = 9.42 \times 10^{-5} + 3.83 \times 10^{-7} t - 3.28 \times 10^{-11} t^2$$

[g/cm·sec]

$$t = 200^\circ \sim 450^\circ \text{C} \dots\dots\dots (16)$$

ここで, t は温度 [°C] である。

このようにして求めた各値を(15)式に代入して, 触媒粒子の反応条件下における U_{mf} を推算して求めた。

3) 流動化開始時の空間率

流動化開始時の空間率 ϵ_{mf} は, 粒子の形状によって定まり, 反応温度と流動化ガスによってあまり変化しないものと考えられる¹⁴⁾。そこで, 触媒粒子を室温の空気中で流動化試験を行い, $\epsilon_{mf} = 0.472$ を得た。

4) エマルション相内のガス混合拡散係数

エマルション相内のガス流れの混合拡散係数 E_e についての研究は少ない。Miyachi ら¹⁵⁾ は E_e の値が次式で与えられるものとした。

$$E_e = D_g / 3 \dots\dots\dots (17)$$

ここで, D_g はガスの拡散係数である。

ガスの混合拡散係数 E_e はガスの成分によって異なる値であるが, ここではガス成分によらず一定であるとして, 総括的な D_g を推定して計算に使用した。総括的な D_g の値は次のようにして求めた。まず, 流動化実験で求めたフェノールとメタノールの混合ガスの粘度を Hirschfelder らの粘度式 (常圧)¹⁶⁾ に代入して, 分子力定数 σ と ϵ/k を逆算して求め, $\sigma = 3.50 \text{A}$, $\epsilon/k = 625 \text{K}$ を得た。この値をガスの拡散係数の式 (常圧)¹⁶⁾ に代入して D_g の値を推算した。その結果, 本実験の温度範囲で次式を得た。

$$D_g = 0.0481 + 6.18 \times 10^{-4} t + 7.43 \times 10^{-7} t^2$$

[cm²/sec]

$$t = 200^\circ \sim 450^\circ \text{C} \dots\dots\dots (18)$$

5) 2相間のガス交換係数

2相間のガス交換係数 K_{be} のモデルは, 拡散によるもの, 気泡-クラウドのガス循環およびその周辺流れによるもの, 気泡からのガス吹き出しによるもの, 粒子の動きを考慮したものなど数多く発表されている。ここでは, 国井ら⁶⁾ のモデルに

よって算出するものとする。

$$(K_{bc})_b = 4.5 \left(\frac{U_{mf}}{d_b} \right) + 5.85 \left(\frac{D_g^{1/2} g^{1/4}}{d_b^{5/4}} \right) \dots\dots\dots (19)$$

$$(K_{ce})_b = 6.78 \left(\frac{D_g \epsilon_{mf} U_b}{d_b^3} \right)^{1/2} \dots\dots\dots (20)$$

$$\frac{1}{(K_{be})_b} = \frac{1}{(K_{bc})_b} + \frac{1}{(K_{ce})_b} \dots\dots\dots (21)$$

$$K_{be} = \delta (K_{be})_b \dots\dots\dots (22)$$

ここで、 D_g として総括的な値を代入するものとする。したがって、 K_{be} の値はガス成分によらず、共通の値を使用することになる。

6) 計算値と実験値の比較

実験を行った反応について、提案したモデルによりシミュレーションを行い、モデルの妥当性を調べた。シミュレーションの数値計算はHITAC-8250を使用して行った。そのFORTRANプログラムをAppendixに示す。この計算は、初期条件からRunge-Kutta-Gill法によって逐次解いて行くもので、結果を合せるための補正係数を含まないものである。また、計算に使用した主な入力データをTable 4に示す。

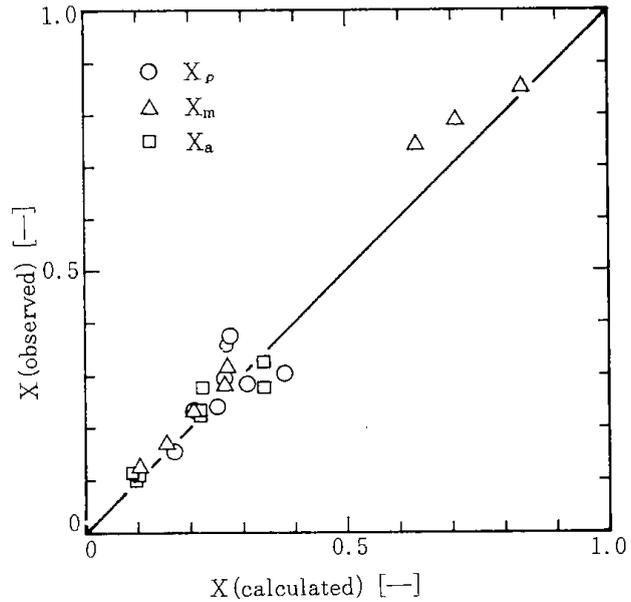


Fig. 8 Comparison of observed conversion with calculated conversion

シミュレーションによる反応率と選択率の計算結果と実験結果の比較をFig. 8に示す。計算値と実験値は比較的良く一致しており、このことから

Table 4 Data for simulations

Bed diameter	$D_t=10.5\text{cm}$
Hole number of distributor	$n_d=37$
Mean diameter of catalyst particle	$\bar{d}_p=0.0233\text{cm}$
Particle density	$\rho_s=2.65\text{g/cm}^3$
Void fraction at minimum fluidization	$\epsilon_{mf}=0.472$
Ratio of wake volume to bubble volume	$\beta=0.22$
Coefficient of bubble rising velocity	$k_b=0.711$
Total pressure	$P_t=1.0\text{atm}$
Composition of feed gas	
	mol fraction
phenol	0.172
methanol	0.812
water	0.016

Cal. no.	t	u_{mf}	W_s	F_0
	[°C]	[cm/sec]	[g]	[mol/sec]
11	360	4.86	2638	0.0291
12	360	4.86	2594	0.0189
21	380	4.72	1854	0.0316
22	380	4.72	1854	0.0237
23	380	4.72	1810	0.0154
31	420	4.44	1985	0.0298
32	420	4.44	1985	0.0233
33	420	4.44	1985	0.0152

提案した流動層反応装置モデルは、多次の複合反応の総括的な反応率と選択率についての挙動を良く推算出来ることがわかった。

このモデルの一般的な妥当性については、種々の反応の実験例について、流動層内の気泡と濃度分布を知り、それらに対するモデルの各パラメータの寄与を調べることによって検討しなければならない。しかしながら、その様なデータは未だ得られておらず、検討は出来なかった。このようなモデルの実験的評価が今後の研究課題である。

5. 結 論

流動層における多次の複合反応をシミュレーションできる流動層反応装置モデルを提案し、その基礎式を数値計算によって解く方法を示した。こ

のモデルの妥当性を調べるためにフェノールとメタノールの酸化亜鉛・酸化鉄触媒による流動層反応実験を行い、その結果とシミュレーションによる計算結果を比較した。実験値と計算値はほぼ良好な一致を示し、提案したモデルが流動層における多次の複合反応のシミュレーションに有効であることが確かめられた。

謝 辞

本研究にあたり、流動層反応器の製作に御援助いただきました安達富雄技官に、また実験装置の使用と分析について親切な御援助と御助言をいただきました小谷川毅、山本光義、下川勝義の諸技官に厚く感謝の意を表します。

Nomenclatures

A_t	: cross-sectional area of fluidized bed	[cm ²]
A_1	: coefficient defined in eq. (13)	[1/cm]
A_2	: coefficient defined in eq. (13)	[cm ² ·sec/g-mol]
B_1	: coefficient defined in eq. (13)	[1/cm]
B_2	: coefficient defined in eq. (13)	[1/cm ²]
B_3	: coefficient defined in eq. (13)	[cm·sec/g-mol]
C_0	: concentration of feed gas	[g-mol/cm ³]
d_b	: bubble diameter	[cm]
d_{bm}	: maximum bubble diameter calculated from eq. (7)	[cm]
d_{b0}	: initial bubble diameter calculated from eq. (7)	[cm]
D_g	: diffusion coefficient of gas	[cm ² /sec]
d_p	: particle diameter	[cm]
D_t	: diameter of fluidized bed	[cm]
E_e	: gas dispersion coefficient in emulsion phase	[cm ² /sec]
f_b	: volume fraction of gas in bubble phase	[—]
f_{bs}	: volume fraction of particle in bubble phase	[—]
f_e	: volume fraction of gas in emulsion phase	[—]
f_{es}	: volume fraction of particle in emulsion phase	[—]
F_0	: feed rate of reactants	[g-mol/sec]
g	: gravitational acceleration	[cm/sec ²]
i	: subscript for i-component	
K	: constant in eq. (15)	[—]
K_{be}	: overall interchange coefficient between bubble and emulsion phase based on bed volume	[1/sec]
$(K_{bc})_b$: mass transfer coefficient between bubble and cloud based on bubble volume	[1/sec]

$(K_{ce})_b$: mass transfer coefficient between cloud and emulsion phase based on bubble volume	[1/sec]
n_d	: orifice number of gas distributor	[—]
o	: subscript for initial condition	
r_b	: reaction rate in bubble phase	[g-mol/cm ³ ·sec]
r_e	: reaction rate in emulsion phase	[g-mol/cm ³ ·sec]
t	: temperature	[°C]
U_b	: bubble rising velocity	[cm/sec]
U_e	: gas velocity in emulsion phase	[cm/sec]
U_{mf}	: superficial gas velocity at minimum fluidization	[cm/sec]
U_o	: superficial gas velocity based on empty tube	[cm/sec]
W_s	: particle mass in fluidized bed	[g]
x	: bed height	[cm]
X_a	: selectivity of alkylation	[—]
X_m	: overall conversion of methanol	[—]
X_p	: overall conversion of phenol	[—]
y_{bi}	: mol ratio of i-component to feed rate in bubble phase	[—]
y_{ei}	: mol ratio of i-component to feed rate in emulsion phase	[—]
Y_i	: coefficient defined in eq. (12)	[1/cm]
α	: ratio of cloud volume to bubble volume	[—]
β	: ratio of wake volume to bubble volume	[—]
δ	: volume fraction of bubbles in fluidized bed	[—]
ϵ_{mf}	: void fraction of bed at minimum fluidization	[—]
ϵ/k	: characteristic constant of interaction between molecules	[K]
μ_g	: viscosity of gas	[g/cm·sec]
ρ_s	: particle density	[g/cm ³]
σ	: characteristic diameter of molecule	[A]

Literature cited

- 1) Yoshida, K.: Kagaku Kogaku, **40**, 653 (1976)
- 2) Yoshida, K. and Y. Kawai: Kagaku Kogaku, **43**, 224 (1979)
- 3) Furusaki, S. and T. Miyauchi: Kagaku Kogaku, **43**, 199 (1979)
- 4) Shaw, I. D., T. W. Hoffman and P. M. Reilly: A. I. Ch. E. Sym. Ser., **70** (141), 41 (1974)
- 5) Mori, S. and C. Y. Wen: A. I. Ch. E. J., **21**, 109 (1975)
- 6) Kunii, D. and O. Levenspiel: I. E. C. (Fund.), **7**, 446 (1968)
- 7) Rieke, R. D. and R. L. Pigford: A. I. Ch. E. J., **17**, 1096 (1971)
- 8) Rowe, P. N., B. A. Partridge and E. Lyall: Chem. Eng. Sci., **19**, 973 (1964)
- 9) Tomita, M. and T. Adachi: J. Chem. Eng. Japan, **6**, 196 (1973)
- 10) Rowe, P. N. and B. A. Partridge: Trans. Chem. Engrs. (London), **43**, T157 (1965)
- 11) Kubota, H.: "Kaisetsu Hannou-Sosa-Sekkei", Nikkan-kogyo-shinbun-sha, Tokyo (1970)
- 12) Kotanigawa, T., M. Yamamoto, K. Shimokawa

- and Y. Yoshida: Bull. Chem. Soc. Japan, **44**, 1961 (1971)
- 13) Reports of The Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido: No. 10 (March, 1975)
- 14) Wen. C. Y. and Y. H. Yu: Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. , **62**, No. 62, 100 (1966)
- 15) Miyauchi, T. and S. Furusaki: A. I. Ch. E. J. , **20**, 1087 (1974)
- 16) Hirschfelder, J. O. , C. F. Curtiss and R. B. Bird: "Molecular Theory of Gases and Liquids", John Willey & Sons, New York (1954)

A Fluidized Bed Reactor Model for Complex Reactions

— Application to the 2·6 Xylenol Synthetic Reaction —

Minoru Tomita

This paper presents a simulation model to predict the performance of complex reactions in fluidized bed reactor from the operating conditions. The complex reactions of phenol with methanol on a zinc oxide-ferric oxide catalyst containing 0.5 wt% MnO were monitored in a 10.5 cm diameter fluidized bed reactor, and the overall conversion and the selectivity were measured.

The model was used to predict the conversion and selectivity for the reactions. The results were found to be in good agreement. It is confirmed that the presented model is applicable to the performance of complex reactions in fluidized bed reactor.

Appendix

FORTRAN

SOURCE LISTING

```

C -----
C SIMULATION OF FLUIDIZED BED REACTOR WITH COMPLEX REACTIONS
C -----
0001 REAL LS
0002 COMMON M,Q(32),Y(32),Z(8),DT,AT,AND,DP,LS,UMF,EMF,BETA,AKB,T,PT,EE
      *,U0,C0,WS,DB,UB,DLTA,ALFA,AKBE,FB,FBS,UE,FE,FES,A1,A2,B1,B2,B3,F0
0003 DIMENSION F(32),C(10),RA(10)
0004 DIMENSION CA(10)
0005 10 WRITE(6,20)
0006 20 FORMAT(1H1,'SIMULATION OF FLUIDIZED BED REACTOR BY TOMITA',//)
C ----- INPUT DATA 1 -----
0007 READ(5,30) AND
0008 30 FORMAT(F10.4)
0009 IF(AND) 130,130,40
0010 40 WRITE(6,50) AND
0011 50 FORMAT(1H0,4X,4HND= ,F10.4,//)
0012 READ(5,60) DT,AND
0013 60 FORMAT(2F10.4)
0014 AT=(3.1415926*DT**2)/4.
0015 WRITE(6,65) DT,AT,AND
0016 65 FORMAT(1H0,6X,2HDT,10X,2HAT,10X,2HND,/,3F12.4)
0017 READ(5,70) DP,LS,UMF,EMF,BETA,AKB
0018 70 FORMAT(6F10.4)
0019 WRITE(6,75) DP,LS,UMF,EMF,BETA,AKB
0020 75 FORMAT(1H0,6X,2HDP,10X,2HLS,10X,3HUMF,9X,3HEMF,9X,4HBETA,8X,2HKB, /
      *,6F12.4)
0021 READ(5,80) T,PT
0022 80 FORMAT(2F10.4)
C -----
0023 DG=0.048101+6.1769E-4*T+7.4266E-7*T*T
0024 EE=DG/3.
0025 RT=1.9872*(T+273.15)
0026 Z(1)=1.10E6*EXP(-30.8E3/RT)
0027 Z(2)=3.52E7*EXP(-36.8E3/RT)
0028 Z(3)=1.77E18*EXP(-70.6E3/RT)
0029 Z(4)=5.56E21*EXP(-79.3E3/RT)
0030 Z(5)=1.90E13*EXP(-52.7E3/RT)
0031 Z(6)=5.72E-7*EXP(20.0E3/RT)
0032 Z(7)=2.14E-1*EXP(2.38E3/RT)
0033 Z(8)=3.06E-6*EXP(17.4E3/RT)
0034 WRITE(6,85) T,PT,EE
0035 85 FORMAT(1H0,6X,1HT,11X,2HPT,10X,2HEE,/,3F12.4)
0036 WRITE(6,86) (Z(I),I=1,8)
0037 86 FORMAT(1H0,4X,8HZ(I)= ,8E12.4)
C ----- INPUT DATA 2 -----
0038 READ(5,90) F0,WS,(Y(I),I=1,10),(Y(I),I=21,30)
0039 90 FORMAT(2F10.4,/,10F7.4,/,10F7.4)
0040 C0=273.15*PT/(22414.*(T+273.15)*1.)
0041 U0=F0/(C0*AT)
0042 WRITE(6,95) F0,U0,C0,WS
0043 95 FORMAT(1H0,6X,2HF0,10X,2HU0,10X,2HC0,10X,2HWS,/,4F12.4)
C -----
0044 M=32
0045 X=0.
0046 Y(31)=U0
0047 Y(32)=0.
0048 YPH=Y(1)
0049 YME=Y(4)
0050 CALL FNCT(X,F)
0051 CALL RATE(C,RA)
0052 DO 97 I=1,10
0053 Y(I+10)=(FBS+FES)*RA(I)/Y(31)
0054 97 CONTINUE
0055 100 CONTINUE
C ----- PRINTING OF RESULTS -----
0056 IF(UE) 205,205,207
0057 205 DO 206 I=1,10
0058 CA(I)=Y(I)
0059 206 CONTINUE
0060 GO TO 215
0061 207 CONTINUE
0062 DO 210 I=1,10
0063 CA(I)=(FB*UB*Y(I)+FE*UE*Y(I+20))/Y(31)
0064 210 CONTINUE
0065 215 CONTINUE

```

```

0066      WBF=Y(32)/F0
0067      XPH=(YPH-CA(1))/YPH
0068      XME=(YME-CA(4))/YME
0069      IF(YME-CA(4),NE,0.) GO TO 217
0070      XAL=0.
0071      217 XAL=(CA(2)+CA(3)*2)/(YME-CA(4))
0072      WRITE(6,218)
0073      218 FORMAT(1H1,//////)
0074      WRITE(6,220) X,Y(31),Y(32),DB,DLTA,ALFA,AKBE
0075      220 FORMAT(1H0,5X,1HX,9X,2HU0,8X,2HWS,8X,2HDB,7X,4HDLTA,6X,4HALFA,6X,3
      *HKBE,/,7F10.4)
0076      WRITE(6,230) UB,FB,FBS,UE,FE,FES
0077      230 FORMAT(1H0,5X,2HUB,8X,2HFB,8X,3HFBS,7X,2HUE,8X,2HFE,8X,3HFES,/,6F
      *10.4)
0078      WRITE(6,240) A1,A2,B1,B2,B3
0079      240 FORMAT(1H0,5X,2HA1,10X,2HA2,10X,2HB1,10X,2HB2,10X,2HB3,/,5E12.4)
0080      WRITE(6,250) (Y(I),I=1,10)
0081      250 FORMAT(1H0,14X,4HPHOM,6X,4HCRDH,6X,4HXYOH,6X,4HMEOH,6X,3HH2O,8X,2H
      *H2,8X,2HCO,7X,3HCO2,7X,3HCH4,8X,2HN2,/,4X,7HYB(I)=,10F10.4)
0082      WRITE(6,260) (Y(I),I=21,30),(CA(I),I=1,10),(Y(I),I=11,20)
0083      260 FORMAT(1H0,3X,7HYE(I)=,10F10.4,/,4X,7HYA(I)=,10F10.4,/,3X,8HDY
      *E(I)=,10F10.4,////)
0084      WRITE(6,280) WBF,XPH,XME,XAL
0085      280 FORMAT(1H0,3X,5HW/F=,E12.4,/,4X,5HXPH=,F10.4,/,4X,5HXME=,
      *F10.4,/,4X,5HXAL=,F10.4,////)
-----
0086      H=DB
0087      IF(Y(32)-WS) 110,120,120
0088      110 CALL RKG(X,H)
0089      GO TO 100
0090      120 GO TO 10
0091      130 STOP
0092      END

```

```

C ----- SEGMENT CONTROL FOR RKG -----
0001      SUBROUTINE RKG(X,H)
0002      COMMON M,Q(32),Y(32),Z(8),DT,AT,AND,DP,LS,UMF,EMF,BETA,AKB,T,PT,EE
      *,UO,CO,WS,DB,UB,DLTA,ALFA,AKBE,FB,FBS,UE,FE,FES,A1,A2,B1,B2,B3,F0
      DIMENSION Y1(32),Y2(32)
0003      IH=2
0004      X0=X
0005      DO 10 I=1,M
0006      Y1(I)=Y(I)
0007      Y2(I)=Y(I)
0008      10 CONTINUE
0009      15 X=X0
0010      DO 20 I=1,M
0011      Y(I)=Y1(I)
0012      Q(I)=0.
0013      20 CONTINUE
0014      HH=H/FLOAT(IH)
0015      DO 30 I=1,IH
0016      CALL RKG(X,HH)
0017      30 CONTINUE
0018      DO 40 I=1,M
0019      DE=ABS(Y2(I)-Y(I))
0020      IF(DE-0.00001) 40,40,50
0021      40 CONTINUE
0022      GO TO 90
0023      50 DO 70 I=1,M
0024      Y2(I)=Y(I)
0025      70 CONTINUE
0026      IF(IH-200) 80,80,90
0027      80 IH=2*IH
0028      GO TO 15
0029      90 RETURN
0030      END
0031

```

```

C ----- RUNGE-KUTTA-GILL METHOD -----
0001 SUBROUTINE RKG(X,HH)
0002 COMMON M,Q(32),Y(32),Z(8),DT,AT,AND,DP,LS,UMF,EMF,BETA,AKB,T,PT,EE
      *,U0,C0,WS,DB,UB,DLTA,ALFA,AKBE,FB,FBS,UE,FE,FES,A1,A2,B1,B2,B3,F0
0003 DIMENSION A(4),B(4),C(4),F(32)
0004 A(1)=0,5
0005 A(2)=0,29289322
0006 A(3)=1,70710678
0007 A(4)=0,16666667
0008 B(1)=2,
0009 B(2)=1,
0010 B(3)=1,
0011 B(4)=2,
0012 C(1)=0,
0013 C(2)=0,5*HH
0014 C(3)=C(2)
0015 C(4)=HH
0016 X0=X
0017 DO 10 J=1,4
0018 X=X0+C(J)
0019 CALL FNCT(X,F)
0020 DO 20 L=1,M
0021 AK=HH*F(L)
0022 RF=A(J)*(AK-B(J)*Q(L))
0023 Y(L)=Y(L)+RF
0024 Q(L)=Q(L)+3,*.RF-A(J)*AK
0025 IF(J-4) 20,30,30
0026 30 Q(L)=Q(L)-0,33333334*AK
0027 20 CONTINUE
0028 10 CONTINUE
0029 RETURN
0030 END

```

```

C ----- FUNCTIONS FOR RKG -----
0001 SUBROUTINE FNCT(X,F)
0002 REAL LS
0003 COMMON M,Q(32),Y(32),Z(8),DT,AT,AND,DP,LS,UMF,EMF,BETA,AKB,T,PT,EE
      *,U0,C0,WS,DB,UB,DLTA,ALFA,AKBE,FB,FBS,UE,FE,FES,A1,A2,B1,B2,B3,F0
0004 DIMENSION C(10),F(32),R(20),RA(20)
0005 CALL BUBBLE(X)
0006 A1=AKBE/(FB*UB)
0007 A2=FBS/(FB*UB*C0)
0008 DO 90 I=1,10
0009 C(I)=Y(I)
0010 90 CONTINUE
0011 CALL RATE(C,RA)
0012 DO 100 I=1,10
0013 R(I)=RA(I)
0014 100 CONTINUE
0015 DO 110 I=1,10
0016 C(I)=Y(I+20)
0017 110 CONTINUE
0018 CALL RATE(C,RA)
0019 DO 120 I=1,10
0020 R(I+10)=RA(I)
0021 120 CONTINUE
0022 B1=UE/EE
0023 B2=AKBE/(FE*EE)
0024 B3=FES/(FE*EE*C0)
0025 DO 130 I=1,10
0026 F(I)=A1*(Y(I+20)-Y(I))+A2*R(I)
0027 F(I+10)=-B1*Y(I+10)+B2*(Y(I)-Y(I+20))+B3*R(I+10)
0028 F(I+20)=Y(I+10)
0029 130 CONTINUE
0030 F(31)=0,
0031 F(32)=LS*AT*(FBS+FES)
0032 RETURN
0033 END

```

```

C ----- CALCULATIONS FOR BUBBLE DATA -----
0001     SUBROUTINE BUBBLE(X)
0002     COMMON M,Q(32),Y(32),Z(8),DT,AT,AND,DP,LS,UMF,EMF,BETA,AKB,T,PT,EE
      * ,U0,C0,WS,DB,UB,DLTA,ALFA,AKBE,FB,FBS,UE,FE,FES,A1,A2,B1,B2,B3,F0
0003     W1=Y(31)-UMF
0004     W2=AT*W1
0005     IF(AND) 30,30,40
0006     30 D1=0.
0007     GO TO 50
0008     40 D1=0.347*(W2/AND)**0.4
0009     50 D2=0.00376*W1**2
0010     IF(D1-D2) 60,70,70
0011     60 DB0=D2
0012     GO TO 80
0013     70 DB0=D1
0014     80 DBM=0.652*W2**0.4
0015     ADB=EXP(-0.3*X/DT)
0016     DB=DBM-ADB*(DBM-DB0)
0017     IF(DT-DB) 90,100,100
0018     90 DB=DT
0019     100 CONTINUE
0020     UB=AKB*(980.7*DB)**0.5
0021     UB=U0-UMF+AKB*(980.7*DB)**0.5
0022     CALL GLDIV
0023     RETURN
0024     END

```

```

C ----- GOLDEN DIVISION METHOD -----
0001     SUBROUTINE GLDIV
0002     AL=2./(1.+SQRT(5.))
0003     XL=0.
0004     XM=1.
0005     I=0
0006     D=XM-XL
0007     20 DAL=D*AL
0008     IF(D-0.0001) 10,10,11
0009     11 IF(I) 12,13,14
0010     12 X1=XM-DAL
0011     CALL CRTF(X1,F1)
0012     GO TO 15
0013     13 X1=XM-DAL
0014     CALL CRTF(X1,F1)
0015     14 X2=XL+DAL
0016     CALL CRTF(X2,F2)
0017     15 IF(F1-F2) 16,17,18
0018     16 XL=X1
0019     X1=X2
0020     F1=F2
0021     I=1
0022     D=DAL
0023     GO TO 20
0024     17 XM=X2
0025     XL=X1
0026     I=0
0027     D=DAL*AL**2
0028     GO TO 20
0029     18 XM=X2
0030     X2=X1
0031     F2=F1
0032     I=-1
0033     D=DAL
0034     GO TO 20
0035     10 IF(I) 21,22,23
0036     21 X=X1
0037     GO TO 30
0038     22 X=(X1+X2)/2.
0039     GO TO 30
0040     23 X=X2
0041     30 CALL CRTF(X,F)
0042     RETURN
0043     END

```

```

C -----CRITICAL FUNCTION FOR GLDIV -----
0001 SUBROUTINE CRTF(XX,F)
0002 COMMON M,Q(32),Y(32),Z(8),DT,AT,AND,DP,LS,UMF,EMF,BETA,AKB,T,PT,EE
*,U0,C0,WS,DB,UB,DLTA,ALFA,AKBE,FB,FBS,UE,FE,FES,A1,A2,B1,B2,B3,F0
0003 DLTA=XX
0004 W1=(1.-DLTA-DLTA*BETA)*UMF
0005 W2=(1.-DLTA)*EMF*UB-W1
0006 ALFA=W1/W2
0007 AKBE=11.0*DLTA/DB
0008 DG=0.048101+6.1769E-4*T+7.4266E-7*T*T
0009 AKBC=4.5*UMF/DB+(5.85*DG**0.5*980.7**0.25)/(DB**1.25)
0010 AKCE=6.78*(EMF*DG*UB/(DB**3))**0.5
0011 AKBE=DLTA*AKBC*AKCE/(AKBC+AKCE)
0012 FB=DLTA*(1.+ALFA*EMF)
0013 FE=(1.-DLTA-DLTA*ALFA)*EMF
0014 FBS=DLTA*ALFA*(1.-EMF)
0015 FES=(1.-DLTA-DLTA*ALFA)*(1.-EMF)
0016 UE=UMF/EMF-DLTA*BETA*UB/(1.-DLTA-DLTA*BETA)
0017 IF(UE) 10,20,20
0018 10 UE=0.
0019 20 CONTINUE
0020 W3=Y(31)-FB*UB-FE*UE
0021 F=-W3*W3
0022 RETURN
0023 END

```

```

C ----- CALCULATIONS FOR DIFFERENTIAL COEFFICIENTS -----
0001 SUBROUTINE RATE(C,R)
0002 COMMON M,Q(32),Y(32),Z(8),DT,AT,AND,DP,LS,UMF,EMF,BETA,AKB,T,PT,EE
*,U0,C0,WS,DB,UB,DLTA,ALFA,AKBE,FB,FBS,UE,FE,FES,A1,A2,B1,B2,B3,F0
0003 DIMENSION C(10),F(5),P(10),R(10)
0004 W=0.
0005 DO 10 I=1,10
0006 W=W+C(I)
0007 10 CONTINUE
0008 DO 20 I=1,10
0009 P(I)=C(I)*PT/W
0010 20 CONTINUE
0011 SM=1.+Z(6)*P(1)+Z(7)*P(2)+Z(8)*P(3)
0012 SM=SM*SM
0013 F(1)=Z(1)*P(1)*P(4)/SM
0014 F(2)=Z(2)*P(2)*P(4)/SM
0015 F(3)=Z(3)*P(4)*P(4)
0016 F(4)=Z(4)*P(4)*P(4)
0017 F(5)=Z(5)*P(4)*P(5)
0018 R(1)=0.-F(1)
0019 R(2)=F(1)-F(2)
0020 R(3)=F(2)
0021 R(4)=0.-F(1)-F(2)-F(3)-F(4)-F(5)
0022 R(5)=F(1)+F(2)-F(5)
0023 R(6)=2.*F(3)+F(4)+3.*F(5)
0024 R(7)=F(3)
0025 R(8)=0.5*F(4)+F(5)
0026 R(9)=0.5*F(4)
0027 R(10)=0.
0028 RETURN
0029 END

```

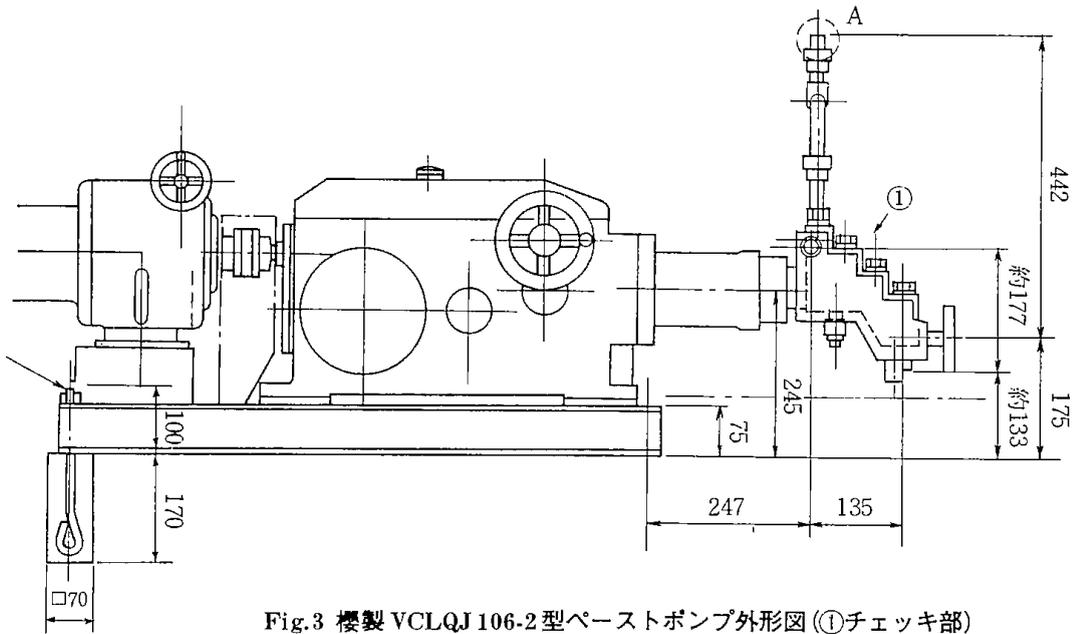



Fig.3 櫻製 VCLQJ 106-2型ペーストポンプ外形図 (①チェック部)

2段ボールバルブチェック機構を備えたペーストポンプである。この方式には、米国のミルトンロイのポンプが有名であるが、当所では桜製作所のVCLQJ 106-2型ポンプを設置した。このポンプの外観を Fig.3 に、チェック部の構造を Fig.4 に示した。このポンプのボール弁及び弁座は共にW・C合金 (例えばタンガロイ) で出来ており、摩擦などに対しては優れているものである。このポ

ンプの作動は、ピストンが左方へ移動すると弁1, 2が開き、弁3, 4が閉じ、入口Aより石炭ペーストを吸入する。次いで、ピストンが右方へ移動すると弁1, 2が閉じ、弁3, 4が開くことにより出口Bから石炭ペーストが高圧系へと吐出される。

このボール弁は作動中に回転し、弁座や球弁に沈着物がつきづらい特徴があり、作動が着実でしかも比較的長期間 (400~500時間程度) 安定な操

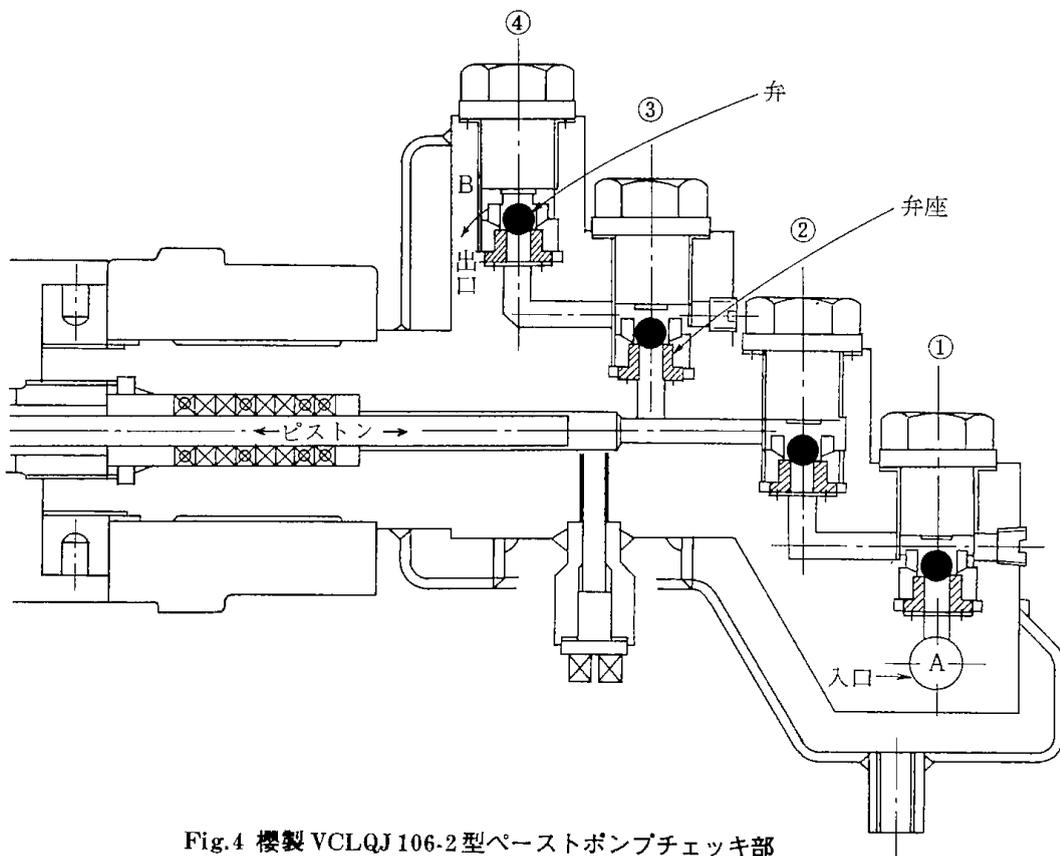


Fig.4 櫻製 VCLQJ 106-2型ペーストポンプチェック部

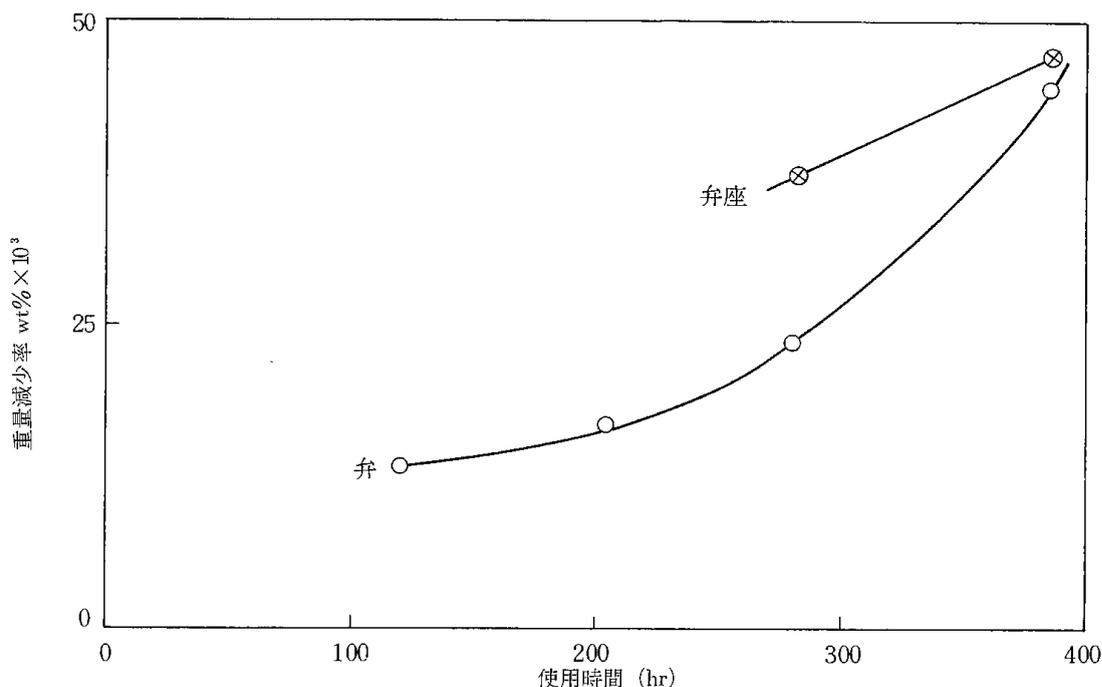


Fig.5 ペーストポンプ弁及弁座の使用時間と重量減少

作が可能であった。しかし、当初は水のように粘性の低い流体でも着実に送込が可能であったが、一度石炭ペーストを送込した後には、水の高圧装込が不能となり、石炭ペーストによって W・C 合金のような超硬金属もけずり取られてしまうことが判明した。Fig.5 は 1 段階①の弁及び弁座の石炭ペースト送込使用時間と重量減少の関係を図示したものであるが、共に激しい摩耗が進行していることが明らかであり、この方式では工業的規模で要求される年単位の長期使用が難しいものと考えられる。他の 3ヶ所の弁及び弁座も同様の重量減少傾向を示し、弁が閉じる直前の小さな空隙を通る石炭ペーストの流量が著しく早いことが推察される。

2.2 北開試式石炭ペーストポンプ

上の例から明らかなように、石炭ペーストの流速が著しく速い部分があると、たとえ W・C 合金のような超硬金属を用いても、石炭ペーストによって削り取られるもので、原理的にこのような速い流れを作らないペーストポンプでなければならぬものと考えられる。この考えを生かした一つの設計として Fig.6 に示すような石炭ペーストの送込系を考案してみた。即ち、スラリー高圧シリンダーポンプのピストンの上方には固体を含まない媒体油のみを導入して、液体ポンプ M₁ にて更に媒体油を圧入する。ピストンの下方には石炭ペーストが装入されており、上方に圧入されてきた

媒体油によってピストンが押し下げられた分だけ反応器中へ圧送される。この方式では反応器とほぼ同圧又は少し高めの圧に保持されたシリンダー中でペースト中の石炭が沈降する恐れがある。このためスラリー循環ポンプ M₂ を用いて、石炭粒子の沈降を防ぐ程度のペーストの循環を行っている。

この方法の特徴は、粒子を含まない液体のみを送るポンプ M₁ によって流速を制御するため非常に良い定量性をもって規定出来ることである。また、スラリーの循環ポンプ M₂ は吸入、吐出の圧力差が極めて小さいために、スラリーを送るために常圧で広く用いられているポンプの原理をそのまま耐圧性を持たせただけで応用できる。このことは同時に摩耗部分がほとんどなくなることを意味している。

北開試式のペーストポンプのテストは固体としてアントラセンなどの結晶を含有しているクレオソート油を用いて行ってみた。即ち、圧入ポンプ油溜及びスラリー高圧シリンダーポンプのピストン下方部共にクレオソート油を用い、M₁ 及び M₂ ポンプを作動させながら石炭ペースト油出口を高圧容器に接続し、作動試験を行ってみた。この時の高圧容器の圧力 280~290 kg/cm² であったが、クレオソート油の吐出速度は送込時間 0~30 分で 1.64 l/hr, 30~50 分で 1.56 l/hr で両者の差は 5% 程度であり、このような非常に少ない流量範

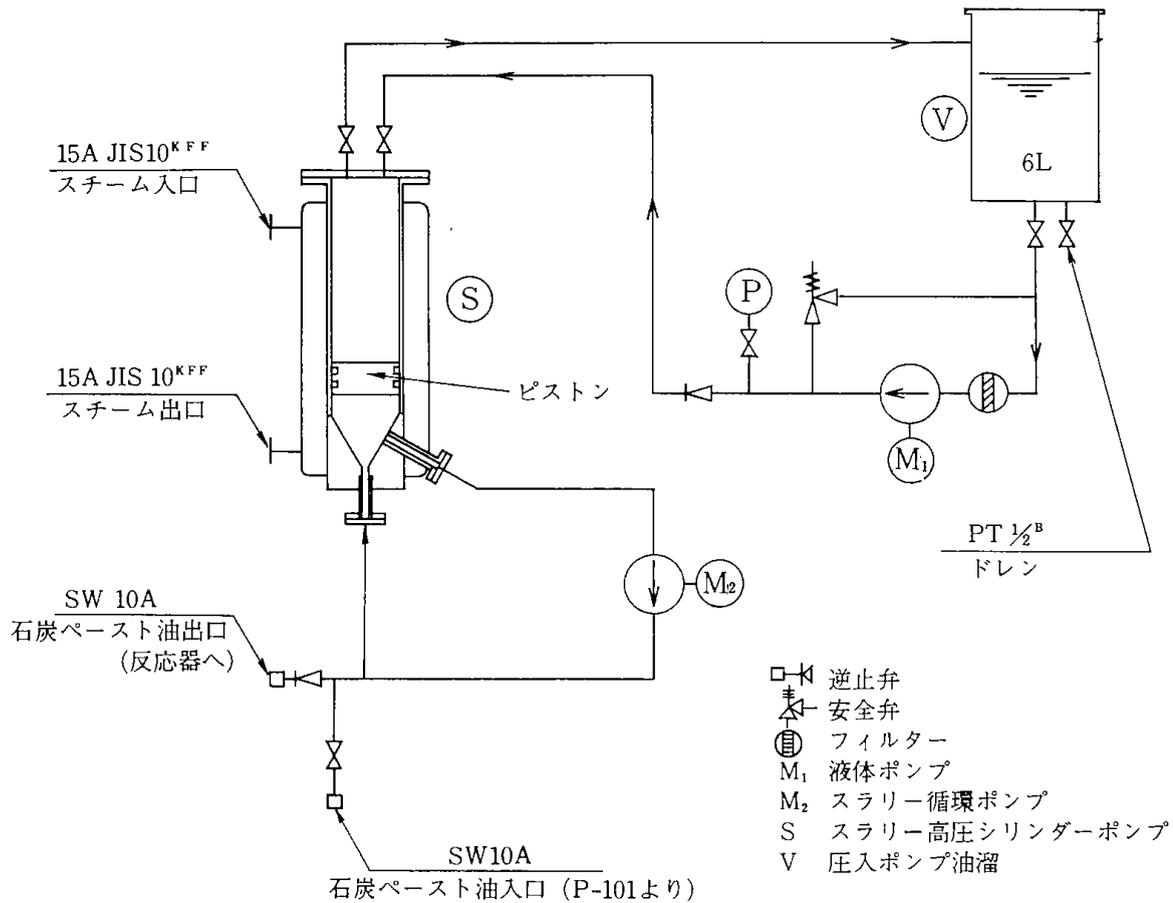


Fig.6 北開試式ペーストポンプ系統図

囲においても、結晶固体含有油の圧入が円滑にかつ定量的に行われていることが分り著者らの考案の方式が原理的に可能性を持っているものと考えることができた。なお、現在石炭ペーストによる長期運転試験を準備しており、このペースト送入方法の確立を期している。

3. 結 論

従来から石炭の連続液化装置用のペースト送入ポンプとして、信頼できる方式が確立されていなかった。従来からの問題として、

- (1) チェッキバルブ部分の閉塞、破損
 - (2) 各部における石炭粒子の沈降
 - (3) 高压高速スラリーによる機械部分の摩耗
- などがあげられており、最も良好とされている吸

吐各2段のボールバルブ方式のポンプにおいてW・C合金を用いても(3)を解消出来ない。

このため著者らは、高速石炭ペーストの流動、大きな圧力差を用いないスラリー送入系を試作し、予備試験を行い、原理の可能な事を実証した。

Literature cited

- 1) 横山慎一, 前河涌典, 長谷川義久, 奥谷猛, 吉田忠, 中田善徳, 吉田雄次, 日本特願昭53-047569号
- 2) 武谷愿, 石井忠雄, 伊藤光臣, 久郷昌夫, 林茂, 前河涌典, 真壁正孝, 牧野和夫, 山口義見, 横山晋, 相沢園子, 長井弘, 赤間晃, 小池茂, 広田和一, 北海道大学工学部研究報告, 35, 151(1964)

The design and test of coal paste feed pump for continuous coal hydrogenation bench plant

Shinichi YOKOYAMA Shigeru UEDA Yosuke MAEKAWA

The high pressure coal paste feed pump was designed and manufactured. The design was done with pay attention to avoid erosion.

The test was done successfully by using crystal contained anthracen oil.

北海道工業開発試験所報告
第 22 号

昭和56年2月10日 印刷
昭和56年2月16日 発行

発行所 工業技術院北海道工業開発試験所
札幌市豊平区月寒東2条17丁目2番1号
電話 011 (851) 0151
印刷所 富士プリント株式会社
札幌市中央区南16条西9丁目
電話 011 (531) 4711

**REPORTS OF
THE GOVERNMENT INDUSTRIAL DEVELOPMENT
LABORATORY, HOKKAIDO**

No. 22 February 1981

Contents

— **Scientific Papers** —

An Application of High Pressure DTA to the Study of Reaction
Kinetics in Catalytic Hydrogenation of Benzene and Phenol

..... Shinichi YOKOYAMA, Shigeru UEDA, Tadao ISHII..... (1)

A Fluidized Bed Reactor Model for Complex Reactions

— Application to the 2,6 Xylenol Synthetic Reaction —

..... Minoru TOMITA..... (8)

— **Technical Report** —

The Design and Test of Coal Paste Feed Pump for
Continuous Coal Hydrogenation Bench Plant

..... Shinichi YOKOYAMA, Shigeru UEDA, Yosuke MAEKAWA..... (24)

Published by

The Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido
2-Jô 17-Chome, Tsukisamu-Higashi, Toyohira-ku, Sapporo, Japan