

北海道工業技術研究所報告

REPORTS

OF

THE HOKKAIDO NATIONAL INDUSTRIAL RESEARCH INSTITUTE

第72号

1999年1月

工業技術院

北海道工業技術研究所

北海道工業技術研究所報告第72号

目 次

—— 総合論文 ——

石炭直接液化反応器における三相流動特性	1
井戸川 清	

石炭灰からの高性能脱硫剤の製造に関する研究	13
山田 勝利, 武田 詔平, 鶴江 孝, 野田 良男, 石崎 紘三	

—— 報 文 ——

マイクロカプセル化相変化物質スラリーの強制対流熱伝達特性—円管内乱流— ...	20
山岸 康志, 菅野 智久, 武内 洋, ピアテンコ A.T.	

外部発表論文の要旨	29
-----------------	----

石炭直接液化反応器における三相流動特性

キーワード：高圧，気泡塔，ガスホールドアップ，ジェット，同時吹き込みノズル，気泡径，気泡速度，石炭液化，スラリー反応器，反応速度定数，石炭転化率

井戸川 清*

石炭は、石油に比べて可採埋蔵量が多く、産地も分散していることから最も重要な石油代替エネルギー資源とされている。さらに石炭利用にあたっては、液体である石油資源中心の現在のエネルギー利用システムとの整合性を保つべく、石油代替油を製造する液化技術に期待が寄せられている。石炭の液化プロセスでは、予熱を含めた液化反応工程が主要工程である。液化反応器には石炭粒子と液化油の一部を混合したスラリーを高圧の水素ガスとともに予熱後、底部から吹き込む。水素ガスは高温、高圧の反応器内を気泡として通過してスラリーを混合する。したがって、反応器内のガスホールドアップはスラリーの滞留時間や混合を左右するので、反応器の操作条件の設定やスケールアップには不可欠な知見である。しかしながら、反応系が高温、高圧の気液固三相系であるため、流動特性測定に著しい制約を受けるので、これまでこれについてはほとんど明らかにされていないのが現状である。そこで本研究は、液化反応器のコールドモデルにおいて種々の条件で気泡の挙動とガスホールドアップを測定し、流動特性に対する圧力の影響を系統的に明らかにすると同時に、回分式反応器実験とベンチスケール液化プロセスの流通式反応器実験を行って、液化反応成績に対する流動特性の影響を解明し、液化反応器の工学的設計指針を得ること目的として行った。

1. はじめに

現在の石油中心のエネルギー利用システムは、世界人口の爆発的増加によるエネルギー消費量の急激な増加による石油資源量の減少に加え、最大の産油地である湾岸諸国における不安定な政情などの要因により、今後石油の安定供給を確保することは一層難しくなることが予想される。これに比べ石炭は石油に比べ可採埋蔵量が1桁以上大きく、産地が世界中に分散していることから、来世紀における石油代替エネルギーと位置付けられている。わが国の長期エネルギー需給見通し¹⁾によれば、今後も石油は化石エネルギー総消費量の60%近くを占めると予想され、利用形態が液体である石油への依存度が依然大きくならざるを得ないことは変わりそうもない。したがって、これから増加する石炭の利用についても石油代替油を製造する液化技術に大きな期待が寄せられている。

石炭液化プロセスは、予熱を含めた液化反応工程が主要工程である。液化反応器には粉碎した石炭粒子と液化油の一部を混合したスラリーを高圧（約150～200気圧）の水素ガスとともに反応器底部からノズルを通して供給し、生成する気泡によりスラリーを十分に混合しながら高温（約703～723K）で液化反応を進める。その際、水素を主成分とするガスの反応器内ホールドアップ（反応器内ガスの体積分率）は、スラリーの混合や反応器内滞留

時間を左右する重要な因子となる。しかし液化反応系が高温、高圧であり、気液固三相系であるためにその測定に種々の制約を受け、これまでに公表されたガスホールドアップなどの流動特性に関するデータはきわめて限られている。

そこで、本研究では液化反応器のコールドモデルを用いて種々の条件で気泡挙動とガスホールドアップを測定し、流動特性に対する圧力の影響を系統的に明らかにすると同時に、回分式反応器とベンチスケール液化プロセスの流通式反応器実験を行って液化反応成績に及ぼす流動特性の影響を解明し液化反応器の工学的設計指針を得ることを目的として行った。

2. 高圧下における気泡流動特性

石炭直接液化反応器には気泡塔型反応器が用いられている。気泡塔は単位容積当りの気液接触面積および伝熱係数が大きく、液の滞留時間が容易に制御できるうえに、構造が簡単で固体粒子の取扱が容易であるという利点も有するため、石炭直接液化プロセス²⁻³⁾に適用されている。気泡塔内の気泡径とガスホールドアップは、気液間物質移動、液混合ならびに気体、液体の滞留時間に影響を及ぼす重要な因子であり、常圧下での研究は多数ある。しかし、液化反応器の流動状態を考察する際に不可欠な、加圧下での研究例は少ない⁶⁻¹²⁾。

実験に用いた高圧気泡塔は Fig. 1 に示すようなもので、気泡径、ガスホールドアップは電気探針、気泡形状

*資源エネルギー基礎工学部

は耐圧ガラス窓を介して観測した。

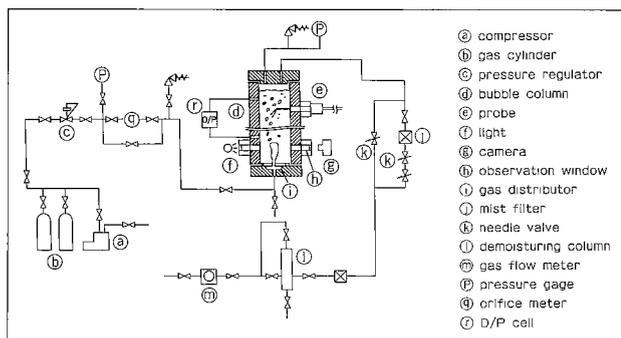


Fig. 1 Schematic diagram of bubble column under high pressure

2.1 ガス分散器直上のガスの分散形態

Fig. 2 はガス線速度を同一に保ち、圧力を変化させたときのガス分散器直上のガスの分散形態を示している。同図の結果からガス分散器直上でのガスの分散状態は次のように大別される。

- ① Bubbling：気泡形成の初期の段階であり、低ガス流速下では気泡はオリフィスまたはノズル直上でほぼ球状に成長し、離脱する。
- ② Jetting：気泡間の相互作用が強まると、先行気泡の底部に後続気泡が衝突し、定状的なジェットが形成される。また、気泡はジェットの先端部から分離して生成するようになる。
- ③ Dispersed jetting：さらにガス流速が増加すると多数の小気泡からなる Dispersed jet となる。②のジェットが柱状であるのに対し、この範囲のジェットは上に向かって広がる、いわゆる逆円錐形の形状となる。

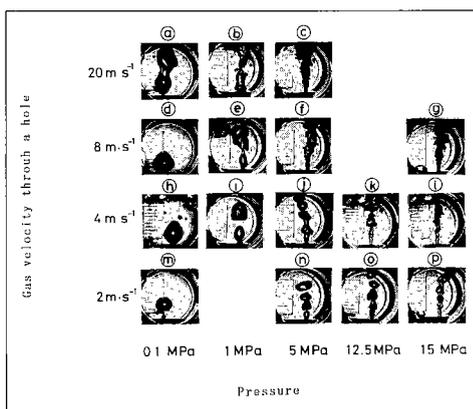


Fig. 2 Gas dispersion pattern at mouth of single orifice

以上のことからオリフィスを通るガスの挙動は、圧力に強く影響される。この結果から、ガスの分散形態はガスの持ち込む運動エネルギーに依存すると考えられる。

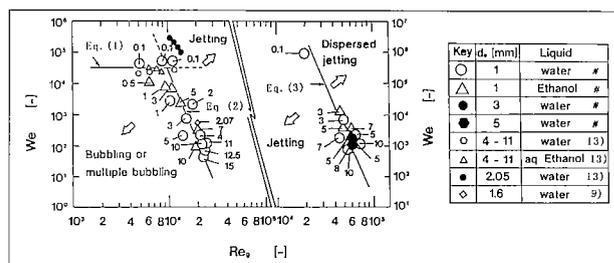


Fig. 3 Correlation of transition for gas dispersion pattern. Numerals indicate the system pressure in MPa. 9): LaNauze and Harris, 13): Miyahara et al, #: this work

そこで、運動エネルギーの指標となるガスの Reynolds 数, Re_g と Weber 数, We とで Fig. 2 の結果を整理してみたのが Fig. 3 である。Miyahara ら¹³⁾によれば、Bubbling と Jetting の境界は蓄気室体積に関係なく、常圧では次式¹³⁾で表される。

$$We = 3.6 \times 10^4 \quad (1)$$

高圧下での Bubbling と Jetting の境界は次式で関連される。

$$We = 1.4 \times 10^{36} Re_g^{-8} \quad (2)$$

同様に、Jetting と Dispersed jetting の境界ガス流速は次式で関連される。

$$We = 9.7 \times 10^{40} Re_g^{-8} \quad (3)$$

同じ直径のオリフィスまたはノズルを用いた場合、Jetting と Dispersed jetting の境界は、Bubbling と Jetting の境界に比べて約 3 倍大きいガス流速で現れる。

2.2 気泡径

高圧下では分散器直上に形成される Jet あるいは

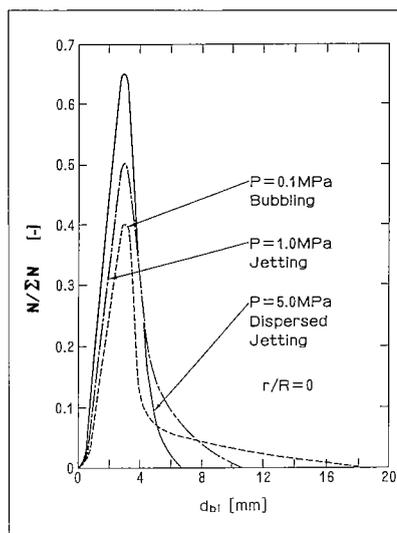


Fig. 4 Bubble size distribution for air-water systems. Single orifice ($d_0=1\text{mm}$), $u_0=75\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, ($u_0=3\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$), $r/R=0$, $h=41.2\text{cm}$.

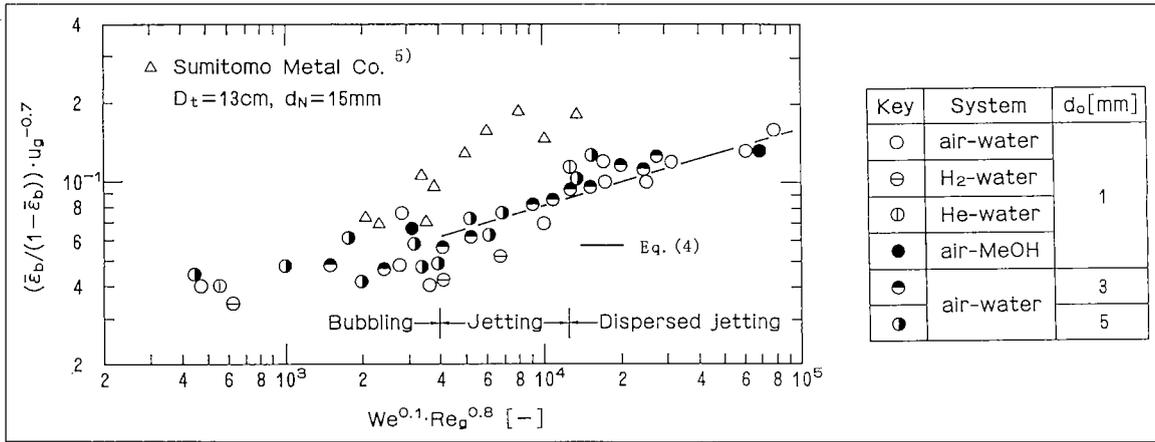


Fig. 5 Correlation of $(\bar{\epsilon}_b / (1 - \bar{\epsilon}_b)) u_g^{-0.7}$ with $We^{0.1} Re_g^{0.8}$

Dispersed jet は高さ方向で変化し、分散器から離れるとともに小気泡がジェットの先端から分離し、合一しながら上昇する。

Fig. 4 は分散器からの高さ $h=41.2\text{cm}$ における塔中心部の気泡径分布を示している。常圧の場合、気泡径分布は広く、様々な大きさの気泡の発生が認められる。しかし、圧力が 5MPa となり、Dispersed jetting になると気泡径分布は狭くなる。

高圧下の気泡の生成は、分散器を通してガスが持ち込む運動量に強く依存するので、気泡径に及ぼす表面張力の影響が相対的に小さくなる。

2.3 ガスホールドアップ

ガスホールドアップ、 ϵ_b と分散器直上の気体の分散状態を規定する無次元項 ($We \cdot Re_g^3$) との関係を図 5 に示す。図中の実線は次式からの計算値である。

$$\epsilon_b / (1 - \epsilon_b) = 0.005 u_g^{0.70} (We^{0.1} \cdot Re_g^{0.8})^{0.3} \quad (4)$$

ここで u_g の単位は $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ である。これらのことより、ガス分散器に単一オリフィスあるいはノズルを用いた気泡塔においては、気体分散形態が Jetting および Dispersed jetting 領域で Eq.(4) 適用できる。

3. 気液同時吹き込み型気泡塔における流動

石炭液化反応のように、強度の発熱反応を伴う場合は、熱操作や気液固三相の混合操作を誤れば、残渣粒子の蓄積や反応暴走、コーキングなど運転停止を招く重大なトラブルを引き起こす危険がある。したがって、これらのトラブルを回避するためには、反応器内の流動について特に使用する反応器の吹き込み部近傍の流動に関する知見が不可欠である。

層内の異なる高さにおけるガスホールドアップ ϵ_b の半径方向分布例を図 6 に示す。図から、分布はノズルからの層内高さ h によって大きく変化し、とくに塔底部での変化が大きいと予想される。すなわち、 $h=30\text{cm}$ の

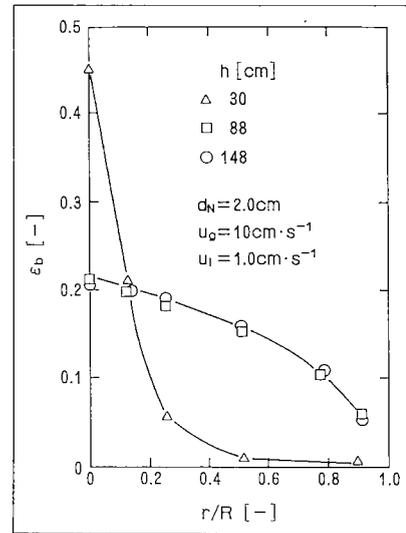


Fig. 6 Radial distribution of gas holdup

場合、気泡は塔中心部に集中し、壁近傍にはほとんど存在しないのに対し、 $h \geq 88\text{cm}$ では分布は高さによらず壁付近にも気泡が存在する放物線形となる。そこで Fig. 7 に、異なる半径方向距離 r/R での ϵ_b の h による変化を示す。気液同時吹き込みの場合、中心部では ϵ_b は h の増加とともに減少し、 $h \geq 90\text{cm}$ でほぼ一定になる。これに対して $r/R \geq 0.25$ では、 ϵ_b は h とともに増加するが、 $h \geq 90\text{cm}$ になると中心部と同様に一定になる。このような変化はノズル径が異なる場合も同様であった。なお、塔中心部上で 44cm の高さにおいては、 ϵ_b は u_g にほぼ比例して増加した。また、図にはガスのみで液を供給しないときの ϵ_b も示したが、高さ方向の変化は同時吹き込みのときに比べて小さい上に、塔底部でも気泡は半径方向に分散している。このときの目視観察により、ノズル先端から上方へ小径の連鎖状気泡が生成し、これが分裂しながら蛇行上昇する結果、ノズル近傍でも中心部には集中せず、半径方向に分散することがわかった。

気液同時吹き込みの気泡生成に対する効果は加圧の効果と類似しており、ノズル直上の噴流の広がり気泡径

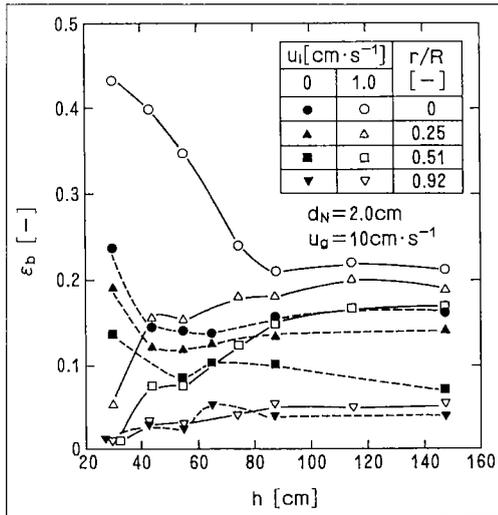


Fig. 7 Longitudinal distribution of gas holdup

はノズル径を変えることにより制御できることがわかった。

4. 気液固同時吹き込み型気泡塔における固体粒子の挙動

気液同時吹き込み操作を行うと、前述のように気泡は塔底部では塔中心部に集中し、塔壁部に気泡の少ないデッドスペースが形成される。石炭液化反応器の場合には熱操作や灰粒子の抜き出し操作が必要とされるので、吹き込み部近傍の粒子や気泡の挙動を十分把握しなければならないが、この点に関する研究はこれまではほとんどない。

前述のように気液同時吹き込み操作の場合噴流の形成のため、塔内の粒子濃度は一様ではない。Fig. 8 は、各高さでのスラリー中の粒子濃度 (C) と供給スラリー中の粒子濃度 (C*) との比の半径方向分布を、粒子径 $d_p = 0.115$ mm のシリコンカーバイド粒子の場合を例に示したものである。これをみると、ノズルからの高さ (h) が43cm および105cm の場合は粒子は壁側に偏在するが、h=145cm ではその分布が一様になることがわかる。この場合の軸方向分布 (Fig.9) はノズルからの高さが約100cm の範囲では塔中心部と塔壁付近で異なっている。これは、底部の噴流による粒子の同伴速度と塔壁部の下向流による同伴速度が異なるためと考えられる。なお、図中の実線は懸濁粒子の軸方向運動に関する沈降拡散モデル^{16,17)}による計算値であるが塔中心部では実測値とよく一致している。従って、塔中心部における粒子の軸方向濃度分布は既存の沈降拡散モデルで記述できることが明らかになった。

Fig. 10 は、2種の混合粒子 (G1-G2 および G1-Ca) を用いたときの、それぞれの粒子の塔中心における軸方向濃度分布を示したものである。これについて Ying ら¹⁸⁾

は、大粒子が小粒子の分布や蓄積にほとんど影響を及ぼさないと報告しているが、本実験のように塔内平均粒子濃度が低い場合には、G1-G2 および G1-Ca 混合粒子のいずれの場合も G1 の濃度分布がほとんど変化しないことがわかる。すなわち、本実験の場合には粒径ばかりでなく密度が異なっても共存粒子の濃度分布に対する影響

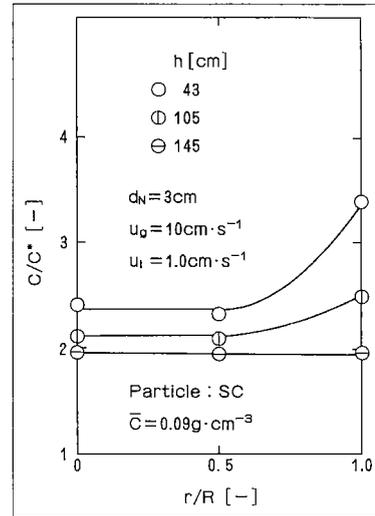


Fig. 8 Radial solid distribution

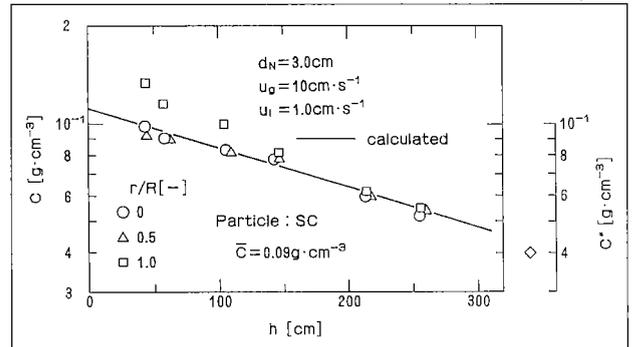


Fig. 9 Typical longitudinal and radial solid distribution

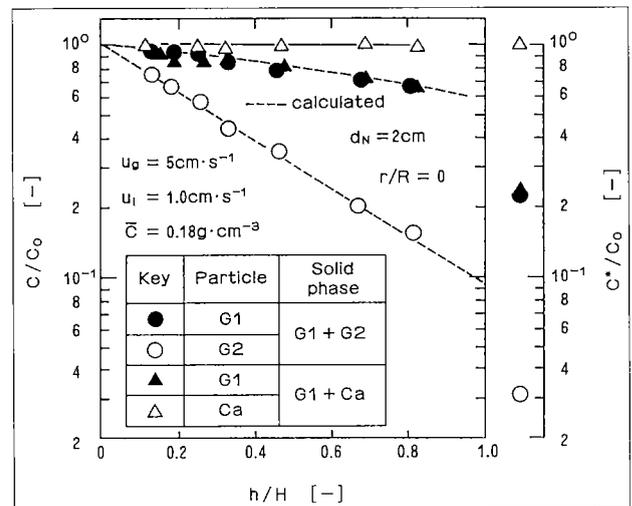


Fig. 10 Axial distribution of solid concentration

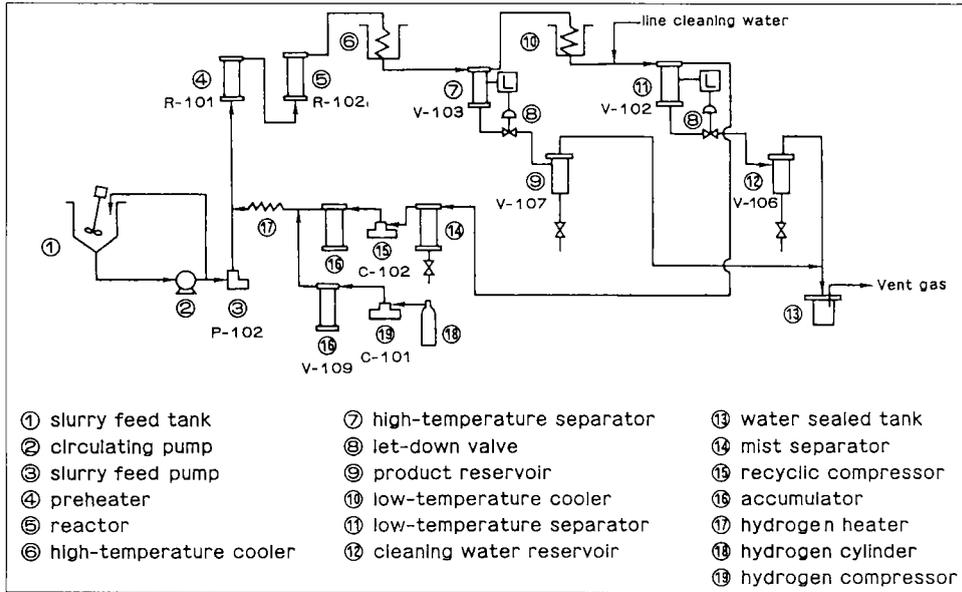


Fig. 11 Schematic flow diagram of 0.1ton/day direct coal liquefaction process

はほとんど認められないと報告している。この結果から、液化反応器内における未反応石炭粒子と灰粒子の運動には差がないものと考えられる。

5. ベンチスケール石炭直接液化反応器におけるガスホールドアップ

石炭の直接液化反応系は、通常、約720Kの温度、15~20MPaの圧力下で操作される水素ガスと石炭スラリーから成る典型的な高温、高圧の気液固三相系である。したがって、この場合にはおもに水素ガスのホールドアップによって決る石炭スラリーの滞留時間が、石炭の液化反応率や液化油の収率、物性などを左右し、反応器内の固体蓄積あるいはクエンチ水素の導入法などの反応器操作ばかりでなく、気固、固液の分離工程など、液化プロセス全体の操作にも影響を与える。このように反応器内の流動特性に関する知見の重要性は認識されているにもかかわらず、液化反応系は上述のように高温高圧系であり、測定に種々の制約を受けることが多いため、これまでこれについてはあまり明らかにされていない。

0.1ton/day 液化プロセスのフローシートを Fig. 11 に示す。石炭スラリーは、スラリータンク①からスラリーポンプ③(P-102)により、また、水素ガスと循環ガスは、それぞれ水素ガスコンプレッサー⑱(C-101)と循環ガスコンプレッサー⑮(C-102)によりガス予熱器を経由して液化反応部に供給される。液化反応部は内径が4cm、高さが100cmの予熱器④(R-101)と内径が8cm、高さが100cmの反応器⑤(R-102)から成る。

ガスホールドアップの測定は差圧法とガス遮断法を併用した。

溶媒にクレオソート油(CRO)および脱晶アントラセ

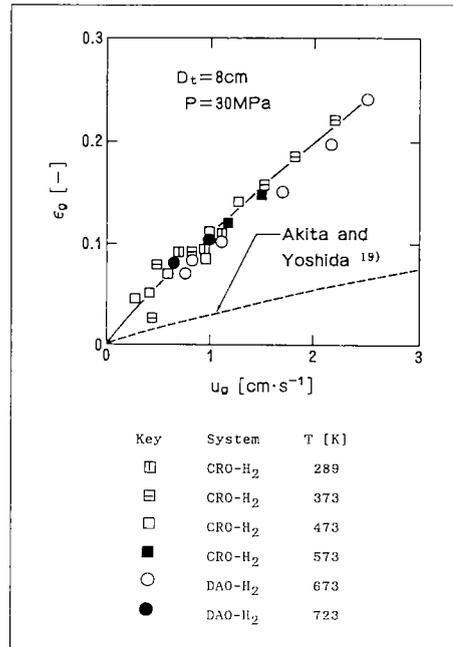


Fig. 12 Effects of superficial gas velocity and temperature on gas holdup in gas-liquid system

ン油(DAO)を用いたときのガスホールドアップ(ϵ_g)のガス空塔線速度(u_g)による変化を Fig. 12 に示す。データにはバラツキがみられるが、両溶媒とも ϵ_g は温度には無関係で、 u_g のみに依存している。比較のために常温常圧下の空気-水系気泡塔のガスホールドアップ¹⁹⁾を破線で示したが、本結果はそれらの2倍以上である。両者のこのような大きな差は、前述した気泡生成に対する圧力と気液同時吹き込み効果が、液化反応器では重なって現れるためと考えられる。

液化反応系の予熱器のガスホールドアップ(ϵ_{g1})と反

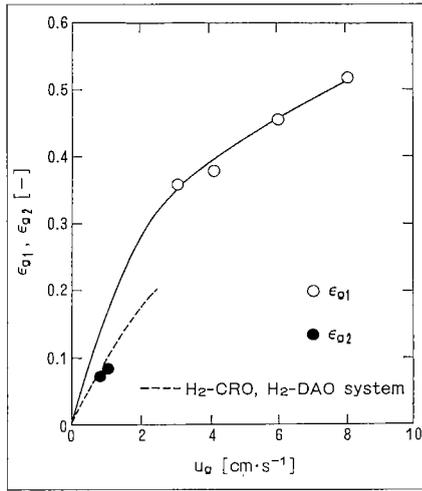


Fig. 13 Comparison of gas holdups in preheater (R-101) and reactor (R-102)

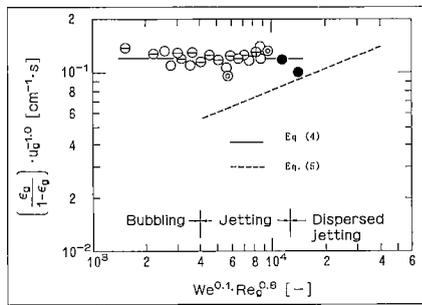


Fig. 14 Correlation of $\epsilon_g/(1-\epsilon_g)u_g^{-1}$ with $We^{0.1}Re_g^{0.8}$; keys are listed in Table 1

応器のガスホールドアップ (ϵ_{g2}) に及ぼす u_g の影響を Fig. 13 に示す。図中、予熱器と反応器のガスホールドアップの変化から u_g に対する依存性が異なると予想され、予熱器の方が大きいと考えられる。これは両者の液相(スラリー相)の物性の相違によるものと推測される。すなわちガスのみを吹き込む場合には、液粘度が増加するとガスホールドアップは減少するが、気液同時吹き込みノズルを用いると均一な小気泡が発生するので、気泡の合体が起こりにくく、ガスホールドアップは増加する。さらに気泡の上昇速度は液粘度が高いほど小さくなるので²⁰⁾、層内に小気泡が蓄積し、Fig. 13 に示した結果が得られたものと考えられる。これに対して破線で示した非反応系(H₂-CRO, DAO)のガスホールドアップは反応系の本結果とほぼ一致しており、反応器では非反応系とスラリー物性に大差がないと考えられる。

2節で述べたように高圧気泡塔内のガスホールドアップは、分散器直上の気体の分散状態を規定する無次元項($We^{0.1}Re_g^{0.8}$)と密接な関係にある。そこでこの関係を本ガスホールドアップの整理に適用した。分散器直上にジェットが形成されるとき($We^{0.1}Re_g^{0.8}=7000$)のガスホールドアップ($\epsilon_g/(1-\epsilon_g)$)とガス空塔線速度(u_g)との関係を Fig. 14 に示す。これを見ると $(\epsilon_g/(1-\epsilon_g)) \cdot$

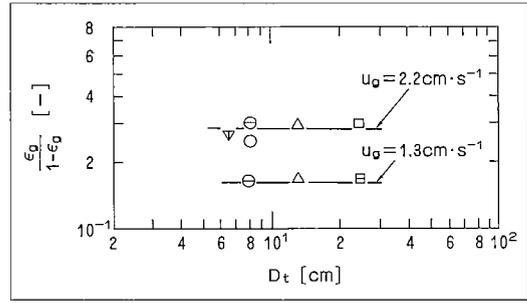


Fig. 15 Effect of reactor diameter on $\epsilon_g/(1-\epsilon_g)$; keys are listed in Table 1

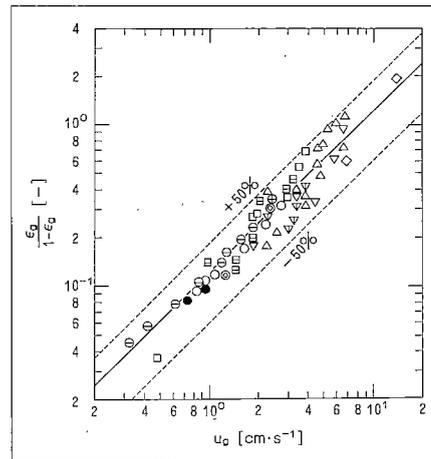


Fig. 16 Comparison of gas holdups from present experiments with those in literature; keys are listed in Table 1

$u_g^{-1.0}$ は $We^{0.1}Re_g^{0.8}$ に無関係であり、次式で相関される。

$$\epsilon_g/(1-\epsilon_g) = 0.12g^{1.0} \quad (5)$$

また、図中に示した破線は2節で示した常温高圧下の空気-水系のデータである。

空気-水系のガスホールドアップは $We^{0.1}Re_g^{0.8}$ の増加とともに増加し、本系とは異なった傾向を示している。これは空気-水系では、層内の気泡の生成はノズル近傍の気体の分散状態に依存し、上昇中に合一するが、石炭液化条件またはそれに近い条件下では、ジェットから生成した気泡は十分に小さく、反応器上部でも合一が抑制されるので、気体の分散状態に無関係になるためと考えられる。

分散器として気液同時吹き込みノズルが1本取り付けられている液化反応器のガスホールドアップと、反応器径(D_t)との関係を Fig. 15 に示す。図からガスホールドアップは D_t には依存しないことがわかった。これは上述の理由から層内に均一気泡流動が形成されたためと考えられる。Fig. 16 は Table 1 に示したガスホールドアップの全データと u_g との関係を示したものである。これには反応系および非反応系の実験条件、装置規模、測定方法が異なるデータも含まれているが、反応器径(D_t)が6.6~120cmの範囲では液化反応器のガスホールド

Table 1 Experimental conditions and keys for Figs. 14 to 16

Key	D ₁ (cm)	d _N (mm)	T (K)	P (MPa)	u ₁ (cm/s)	Liquid	Method	Authors
⊖	8	6	289- 573	30	0.05	CRO	DP	present authors
○	8	6	673 723	30	0.05	DAO	DP	
●	8	6	723	30	0.05	slurty	QM	
⊙	8	6	373- 573	30	0.05	CRO	QM	
⊕	8	6	673	30	0.05	DAO	QM	
△	13	15	473- 645	5- 17.4	0.25	recycle solvent	QM	Hayakawa ⁵⁾
⊞	24	18.7	301- 323	13- 23.5	0.17	CRO	DP	Mochida ⁴⁾
□	24	18.7	573	23.5	0.17	DAO	DP	
▽	6.6		700- 722	13.6- 17	0.55	slurty	RT	Tarmy, et al. ³⁾
▽	61		700- 722	13.6- 17	1.65	slurty	RT	
◇	120	753	753	31		slurty		Kürten ²¹⁾

DP; differential pressure, QM; gas quenching, RT; radioactive tracer

アップは、Eq.(5)によって±50%の精度で推算できることがわかる。

液化反応器内の流動は、固体粒子の沈降や伝熱の低下を防止するため、適度の乱流状態を出現させることが不可欠となる。しかし、上述のように石炭液化条件下では、均一気泡流動になりやすいことが明らかである。したがって、反応器底部などで大きな気泡を発生させるための分散器の設計、クエンチガス導入法の工夫により液化反応器内の流動状態を改善する必要があることが明らかになった。

6. ベンチスケール石炭直接液化反応器における反応成績

ベンチあるいはパイロット規模の石炭直接液化プロセスによる反応実験は、工業規模の反応器へのスケールアップに不可欠である。

本研究では、太平洋炭の液化反応を、溶媒に脱晶アントラセン油、触媒に赤泥/硫黄を用い、急速昇温操作が可能な回分式反応器で行い、得られた結果を2反応種モデルを用いて解析し、反応速度定数を得た。さらに、流通式予熱器を用いた実験によっても速度定数を求め、両者の結果から流通式反応器の反応解析に適用可能な、液化反応速度定数を求めた。つぎにそれらの速度定数と、前節で得られたガスホールドアップの実測値から計算したスラリー滞留時間を用い、0.1ton/day 液化反応器における太平洋炭/脱晶アントラセン油/赤泥/硫黄系での石炭転化率を推算して実測値と比較し、流動データの工学的有用性を明らかにした。

6.1 回分式反応器における反応速度の解析

回分式反応器には内容積が50cm³の電磁攪拌式オート

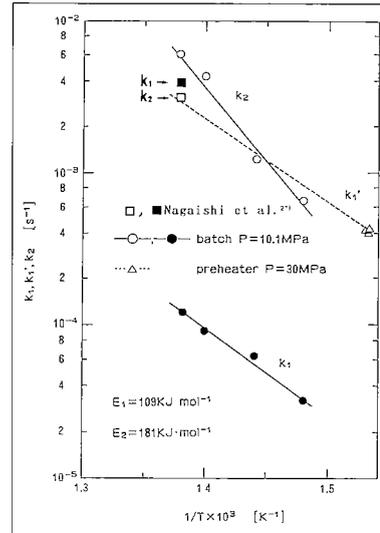


Fig. 17 Arrhenius plots of rate constants for Taiheiy coal with DAO and red mud/sulfur catalyst

クレーブを用いた。

太平洋炭の液化反応は反応性の異なる二つの成分の併発反応とみなし、液化反応速度定数は、2反応種モデル²²⁾に基づき、無水無灰の原炭基準のTI(未反応炭割合)の減少速度から算出した。2反応種モデルでは、難反応性成分(C_{A1}, 石炭→PA→A→O・G)と易反応性成分(C_{A2}, 石炭→O・G)の併発反応を仮定する。両者の液化反応速度定数(k₁, k₂)を千葉ら²²⁾の方法で求め、これらのArrheniusプロットをFig. 17に示す。図のように直線とみなせるので、次式からk₁, k₂の活性化エネルギーと頻度因子を得ることができる。

$$k_i = k_{i0} \exp(-E_i/RT), \quad i = 1, 2 \quad (6)$$

テトラリンを用いたときは、k₁, k₂ともに同じ桁になるが、DAOを用いたときのk₁はk₂に比べて約1桁小さい。ただし、k₂はテトラリンを用いた場合とほぼ一致している。これは、先に述べたC_{A1}およびC_{A2}の定義から、k₂は水素濃度に依存しないためと考えられる。一方、テトラリンの水素供与能がDAOに比べて大きいことを考えると、k₁は供与性水素濃度に強く依存すると考えられ、溶媒の相違による速度定数の差は説明可能である。すなわち、k₁は溶媒の水素供与能に強く依存する²³⁾が、k₂は依存しないことが明らかであり、同様な結果は住吉炭の液化試験を圧力を変化させて行ったMaekawaら²⁴⁾も得ている。他方、触媒存在下では、気相水素による溶媒の水素化を経由した石炭への間接的な水素移動が主反応として起こる²⁵⁾ので、DAOのように、それ自身が一旦水素化されてから液化反応に関与する溶媒の水素供与能は、溶媒の水素化の程度に大きく影響されると考えられる。以上の2点を考慮すれば、k₁, k₂は次式のように表すことができる。

$$k_1 = f(T, C_{H_2}) = k_{1T} C_{H_2}^m \quad (7)$$

$$k_2 = f(T) \quad (8)$$

ここで、 k_1 は見かけの速度定数であり、温度と供与性水素濃度（溶媒から石炭への移行可能な水素濃度）の関数で表される。

6.3.2 流通式予熱器における反応速度の解析

回分式反応器で得られた k_1, k_2 が流通式反応器の反応解析に対しどの程度有用であるか検証するため、予熱器出口の未反応炭濃度を後述の方法で推算し、測定値と比較した。回分式で得られた値をそのまま用いると推算値は測定値に比べて10-12%大きくなった。この差は無視できないので速度定数が Eq.(7)および Eq.(8)により表されると仮定し、ベンチスケール予熱器における反応速度の解析を行った。

k_1 が同一温度において圧力によって変化するのは Eq.(7)のように、水素供与性溶剤濃度依存性を持つためである。この濃度は、石炭との接触、衝突頻度の変化に係わるので、この変化は頻度因子に大きく影響すると考えられる。そこで、石炭の各反応種の活性化エネルギーが本実験条件範囲内で一定であると仮定すると、予熱器における C_A を計算するにあたり、活性化エネルギーには回分式反応器で得られた値を用いることができる。すなわち、圧力によって変化するのは、頻度因子のみであり、予熱器の k_1 を k_1' 、その見かけ頻度因子を k_{10}' とすると、

$$k_1' = k_{10}' \exp(-E_1/RT_x) \quad (9)$$

となる。ここで、 T_x は予熱器高さ方向の温度である。

他方、予熱器内のスラリー滞留時間は次式で与えられる。

$$\theta_R = V_1(1-\epsilon_g)/(W_{s1}/\rho_{s1}) \quad (10)$$

ここで、 V_1 は予熱器体積、 ϵ_g は予熱器のガスホールドアップ、 W_{s1}/ρ_{s1} はスラリーの体積流量である。本予熱器

と反応器におけるガスホールドアップの実測結果は5節で報告した。 ϵ_g および θ_R を **Table 2** に示す。

本研究では非等温反応器である予熱器の反応解析に、取扱が簡便な完全混合槽列モデルを適用した。その基礎式は次式で表される。

$$C_{A1} = C_{A10}/\{1+k_1'(\theta_R/N)\}^N \quad (11)$$

$$C_{A2} = C_{A20}/\{1+k_2(\theta_R/N)\}^N \quad (12)$$

$$C_A = C_{A1} + C_{A2} \quad (13)$$

ここでは体積 V_1 の予熱器は温度の異なる体積 V_1/N の完全混合槽が直列に N 個連結されているものと同等であると想定した。また、石炭液化反応のように、反応速度定数の小さい場合、反応率は混合状態にほとんど依存しない²⁶⁾ので、予熱器高さ方向の温度分布を10等分し、 $N=10$ とした。予熱器高さ方向の平均温度は、温度分布を関積分して求めた。また、 C_{A10}, C_{A20} は石炭の難および易反応成分の割合であり、活性化エネルギーが一定であるという仮定にしたがって太平洋炭²⁷⁾では以下の値を用いた。

$$C_{A10} = 0.61, C_{A20} = 0.31 \quad (14)$$

Table 2 および **Table 3** に0.1ton/day 液化プロセスの実験条件と物質収支を、**Table 4** に予熱器の高さ方向の温度分布を示す。予熱器高さ方向の未反応炭濃度 (C_A) はこの温度分布に基づいて、第1槽より Eqs.(6), (9)-(14) を順次適用して非定常計算を行い、予熱器出口 ($N=10$) での値が **Table 2** に示した実測値と最もよく一致する k_{10}' を求めた。**Fig. 17** にはこのようにして求めた k_{10}' と回分式反応器で求めた活性化エネルギーから求めた k_1' もプロットした。また、破線はこれらに基づく各温度における推算値である。これを見ると k_1' は k_1 に比べて約1桁大きく、 k_2 に近い値になることがわかる。 k_1, k_1' の

Table 2 Experimental conditions for measurements of the kinetics of Taiheiyo coal hydrogenation using the preheater

RUN number	RUN-1	RUN-2	RUN-3
Experimental conditions			
Temperature* (K)	655	655	655
Pressure (MPa)	30	30	30
Recycle gas rate (Ncm ³ /s)	6555	8361	11667
Slurry feed rate (g/s)	2.26	2.26	2.28
ϵ_{g1}	0.43	0.45	0.5
θ_{R1}	353	341	308
Yield (wt%, d.a.f. base)			
Gas	1.78	1.8	1.95
Water	1.45	1.82	2.33
TI** (=C _A)	76.4	77	78.6
TS***	24.6	23	21.4
Total	104.2	103.60	104.3
H ₂ consumption	3.66	3.59	3.42
(wt%, d.a.f. base)			

* averaged values of temperature in the longitudinal direction at the preheater

** Toluene insolubles

***Toluene solubles

Table 3 Experimental conditions for the experiments of coal liquefaction

RUN number	RUN-4	RUN-5	RUN-6
Experimental conditions			
Temperature* (K)	720	729	724
Pressure (MPa)	30	30	30
Recycle gas rate (Ncm ³ /s)	5639	8611	11250
Slurry feed rate (g/s)	2.36	2.28	2.36
ϵ_{g1}	0.38	0.46	0.52
ϵ_{g2}	0.11	0.16	0.2
θ_{R1}	368	332	284
θ_{R2}	1835	1799	1656
Yield (wt%, d.a.f. base)			
Gas	6.69	6.48	6.09
Water	12.09	9.38	10.86
Oil	35.31	44.97	38.08
Residue***	47.46	40.14	42.14
Total	101.5	101	108.6
H ₂ consumption	4.96	5.99	6.08
(wt%, d.a.f. base)			

* averaged values of temperature in the longitudinal direction at the reactor

** IBP-811K

***Unreacted coal+Toluene solubles (811K-)

Table 4 Axial distribution of temperature at the preheater

X* (-)	Temperature (K)					
	Run-1	Run-2	Run-3	Run-4	Run-5	Run-6
0.0	463	488	503	473	478	482
0.1	560	570	590	600	605	610
0.2	642	647	652	643	649	650
0.3	651	661	657	646	653	653
0.4	658	666	662	649	656	655
0.5	665	669	666	652	658	657
0.6	670	672	669	654	660	658
0.7	674	674	671	656	661	659
0.8	676	674	672	656	661	659
0.9	676	674	673	656	661	659
1.0	676	674	673	656	661	659

*dimensionless length from bottom of the preheater

この差は、Eq.(7)から推察されるように、予熱器の水素圧力が回分式反応器に比べて約3倍大きいことによる水素供与性溶剤濃度の相違に起因するためと考えられ。しかし、これについての定量的な議論は、現在のところ不十分である。しかし、定性的には次のように説明できる。石炭は液化条件下で熱分解し、ガスを生成するとともに、熱分解したフラグメントは溶媒や気相からの水素により水添されて安定化し、プレアスファルテン、アスファルテン、オイルへと次第に低分子化する²⁸⁾。そのときの液化油収率は高圧になるほど増加する²⁹⁾。さらに水素を放出し、非水素供与性溶剤となった溶媒は、触媒上で気相からの溶存水素により再生される²⁸⁾。他方、水素化反応は高温になるほど脱水素側に平衡を移行する傾向にあるが、高圧になるとこれを抑制してガス状生成物を少なく、液収率を増加させる²⁹⁾。本結果は、このような圧力効果の重

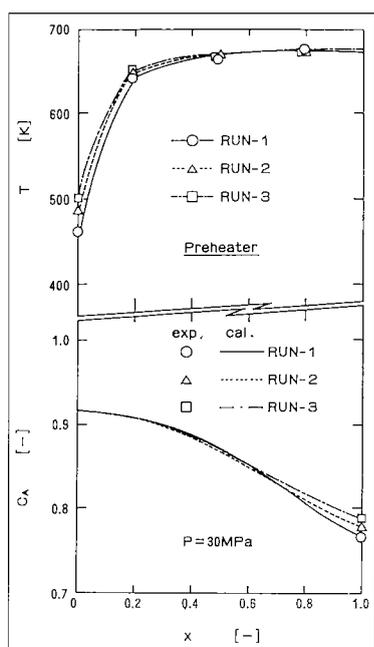


Fig. 18 Longitudinal distribution of temperature and dimensionless concentration of unconverted coal at the preheater

Table 5 Observed frequency factors and activation energies of Taiheiyō coal with DAO and red mud/sulphur

Frequency factor (s ⁻¹)		Activation energy (kJ/mol)	
k' ₁₀	k ₂₀	E ₁	E ₂
2.33×10 ⁵	7.04×10 ¹⁰	109.0	181.0

なりにより生じたものと考えられる。**Table 5** に本反応系の k'₁, k₂ の頻度因子と活性化エネルギーを示す。

Fig. 18 に予熱器高さ方向の温度分布および未反応炭濃度 (C_A) の分布を示す。**Table 5** の頻度因子と活性化エネルギーを用いて計算した C_A は実測値とよく一致している。

つぎに上記速度定数と実測ガスホールドアップから計算したスラリー滞留時間を用い、ベンチスケール液化反応器の石炭転化率についてのシミュレーションを行う。

6.3.3 流通式反応器における反応成績の解析

0.1ton/day ベンチスケール液化プロセスの反応部は予熱器と反応器とから構成されており、実験で得られた石炭転化率は両者の結果を含んでいる。したがって、液化反応器の石炭転化率 (Conv.₂) は実測値 (Conv._T) と **Table 4** の高さ方向の温度分布に基づき、上述の手順で計算した予熱器の石炭転化率 (Conv.₁) から次式で求めた。

$$\text{Conv.}_2 = (1 - \text{Conv.}_1) - (1 - \text{Conv.}_T) / (1 - \text{Conv.}_1) \quad (15)$$

一方、Conv.₂ の推算値は次のようにして求めた。予熱器出口での C_A が反応器入口の C_A とみなすことができるから、この値を用いて反応器出口の C_A を計算し、石炭転化率を求めた。なお、反応器は高さ方向の温度分布がほぼ均一なので、完全混合槽型反応器として取り扱った。予熱器および反応器内のスラリー滞留時間は Eq.(10) から求めた。ガスホールドアップおよびスラリー滞留時間を **Table 3** に示す。

Fig. 19 に石炭転化率とスラリー滞留時間 (θ_R) との関係を示す。これを見ると、計算値は実測値とほぼ一致し

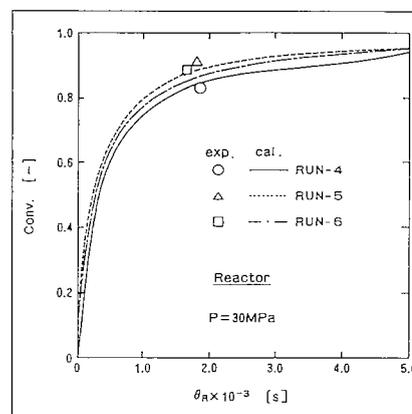


Fig. 19 Effect of residence time of slurry on coal conversion for Taiheiyō coal at the reactor

ている。したがって、液化反応器は完全混合槽とみなせる。また、 k_1 の活性化エネルギーは水素圧力に依存しないとした仮定は妥当であることがわかる。なお、 θ_r は溶媒の蒸発量を測定していないので、ガスホールドアップのみから算出した。上述の結果から、本実験条件下ではスラリー滞留時間に対する溶媒蒸発の影響は無視でき、ガスホールドアップのみから算出した値が適用できる。このように、液化反応器における反応成績の評価には、スラリー滞留時間を決定するためにガスホールドアップデータは不可欠であり、本予熱器および液化反応器のガスホールドアップデータおよびその実験式は、その反応工学的解析に有用であることがわかった。

石炭中の難反応成分の速度定数は圧力や水素、スラリーの接触方式に依存することが明らかになったが、今後、反応前後のDAO中での水素の挙動を検討し、本結果との関連を調べる必要がある。

7. おわりに

本研究で明らかにした最も重要な点は、液化反応器内のフローパターンである。すなわち、液化反応器における流動状態は、均一気泡流動状態になりやすく、その結果、ガスホールドアップは反応器規模には無関係となり、ガス流速のみに依存するという結果である。また、溶媒に脱晶アントラセン油を用いた場合、石炭中の難反応成分の速度定数は溶媒中の供与性水素濃度に依存することを明らかにしたが、これは同様な溶媒を用いて速度定数を測定する場合、測定条件の設定に重要な指針となる。今後、液化反応条件下での気液平衡の測定、さらに、液化反応器の操作上の観点から見ると、コーキングの原因の一つとも考えられる灰粒子の蓄積の問題があるが、本研究成果はこのような課題の解明にも役立つと考えられる。

<文 献>

- 1) 通産省資源部資料：北海通産情報, No.8, p.18(1994)
- 2) Panvelker, S. V., J. W. Tierney and Y. T. Shah: Chem. Eng. Sci., 37, 1582 (1982)
- 3) Tarmy, B., M. Chang, C. Coualaloglou and P. Ponzi: Chem. Engr., Oct. 18 (1984)
- 4) 持田典秋：'85化学プラント技術会議予稿集, p.5-4-1 東京 (1985)
- 5) 早川恵一：“1ton/day 液化反応器のガスホールドアップ”，私信 (1991)
- 6) Kölbl, H., E. Borchers and H. Langeman: Chem. Eng. Tech., 33, 668 (1961)
- 7) Kling, G.: Int. J. Heat Mass Transfer, 5, 211 (1962)

- 8) LaNauze, R. D. and I. J. Harris: Chem. Eng. Sci., 27, 2102 (1972)
- 9) idem: Trans. Instn Chem. Engers., 52, 337 (1974)
- 10) Chiba, S., K. Idogawa, Y. Maekawa, H. Moritomi, N. Kato and T. Chiba: Fluidization VI, Engineering Foundation, Bunff, Canada, 523 (1989)
- 11) Deckwer, W. D., Y. Louisi, A. Zaidi and M. Lalek: Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 19, 699 (1980)
- 12) Clark, K. N.: Chem. Eng. Sci., 45, 2301 (1990)
- 13) Miyahara, T., M. Iwata and T. Takahashi: J. Chem. Eng. Japan, 17, 592 (1984)
- 14) Leibson, I., E. G. Holcomb, A. G. Cacosso and J. J. Jacmic: AIChE J., 2, 296 (1956)
- 15) 只木偵力, 前田四郎：化学工学, 25, 254 (1961)
- 16) Kato, Y., A. Nishiwaki, T. Fukuda and S. Tanaka: ibid, 5, 112 (1972)
- 17) Morooka, S., T. Mizoguchi, T. Kago and Y. Kato: J. Chem. Eng. Japan, 19, 507 (1986)
- 18) Ying, D. H., R. Sivasubramanian and E. N. Givens: DOE Report, DOE/FE-14801-3 (1979)
- 19) Akita, K. and F. Yoshida: Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 12, 76 (1973)
- 20) Iguchi, M., H. Tomida, A. Kawajiri, T. Uemura and Z. Morita: Proc. 6th Int. Iron and Steel Congr., Vol. I, p.469-476, Nagoya, (1990)
- 21) Kürten, H.: Chem. Eng. Tech., 54, 409 (1982)
- 22) 千葉忠俊, 真田雄三：燃協誌, 57, 259 (1978)
- 23) 永石博志, 井戸川 清, 佐々木正秀, 前河涌典, 真田雄三, 千葉忠俊：日本エネルギー学会誌, 71, 264 (1992)
- 24) Maekawa, Y., T. Ishii and G. Takeya: J. Chem. Eng. Japan, 10, 101 (1977)
- 25) 守富 寛, 永石博志, 成瀬雅彦, 真田雄三, 千葉忠俊：燃協誌, 62, 254 (1983)
- 26) Levenspiel, O.: "Chemical Reaction Engineering", p.136-137, Wiley-International Edition (1972)
- 27) Nagaishi, H., H. Moritomi, Y. Sanada and T. Chiba: Energy & Fuels, 2, 522 (1988)
- 28) Han, K. W. and C. Y. Wen: Fuel, 58, 779 (1979)
- 29) 伊藤博徳, 大内公耳：燃協誌, 58, 158 (1979)

本論文の関連文献

- (1) 空気-水系の高圧気泡塔における気泡の挙動
化学工学論文集, 第11巻第3号, 253~258頁 (昭和60年3月公表)
井戸川 清・池田光二・福田隆至・(九大工)諸岡成治
- (2) 高圧気泡塔における気泡特性に及ぼす流体物性の影響

- 化学工学論文集, 第11巻第4号, 432~437頁 (昭和60年5月公表)
井戸川 清・池田光二・福田隆至・(九大工) 諸岡成治
- (3) 単一円孔からの気泡形成に及ぼす圧力の影響
化学工学論文集, 第12巻第1号, 107~109頁 (昭和61年1月公表)
井戸川 清・池田光二・福田隆至・(九大工) 諸岡成治
- (4) 高圧気泡塔における気泡の発生とガスホールドアップ
化学工学会, 化学工学シンポジウムシリーズ No. 9, pp.118-124 (昭和61年2月公表)
井戸川 清・池田光二・福田隆至・諸岡成治
- (5) Behavior of bubbles of the air-water system in a column under high pressure
International Chemical Engineering, Vol.26, No. 3, pp.468-474 (1986年7月公表)
Idogawa, K., K. Ikeda, T. Fukuda and S. Morooka
- (6) Effect of gas and liquid properties on the behavior of bubbles in a column under high pressure
International Chemical Engineering, Vol.27, No. 1, pp.93-99 (1987年1月公表)
Idogawa, K., K. Ikeda, T. Fukuda and S. Morooka
- (7) Formation and flow of gas bubbles in a pressurized bubble column with a single orifice or nozzle gas distributor
Chem. Eng. Comm., Vol.59, pp. 201-212 (1987年5月公表)
Idogawa, K., K. Ikeda, T. Fukuda and S. Morooka
- (8) 石炭直接液化反応器の吹き込み部近傍における流動と伝熱特性に関する考察
日本エネルギー学会誌, 第67巻第5号, 314~321 (昭和63年5月公表)
井戸川 清・池田光二・福田隆至・成田英夫・前河涌典・千葉忠俊・諸岡成治
- (9) 気液同時吹き込みノズルを用いた気泡塔の吹き込み部近傍の流動特性
化学工学論文集, 第16巻第6号, 1210~1216頁 (平成2年11月公表)
井戸川 清・福田隆至・永石博志・前河涌典・千葉忠俊・諸岡成治
- (10) Neutron radiographic observation of high pressure three-phase fluidization
Proc. of Sixth Eng. Foundation's, International Conf. on Fluidization, pp.1-8 (1989年5月発表)
Chiba, S., K. Idogawa, Y. Maekawa, H. Moritomi, N. Kato and T. Chiba
- (11) 気液同時吹き込みノズルを用いた気泡塔内の固体粒子の挙動
化学工学論文集, 第17巻第2号, 347~354頁 (平成3年3月公表)
井戸川 清・福田隆至・永石博志・前河涌典・千葉忠俊・諸岡成治
- (12) 石炭液化反応中の逆反応に及ぼす溶媒効果に関する考察
日本エネルギー学会誌, 第71巻第4号, 264~271頁 (平成4年5月公表)
永石博志・井戸川 清・佐々木正秀・前河涌典・真田雄三・千葉忠俊
- (13) Gas holdup in a bench-scale direct coal liquefaction reactor
J. Chem. Eng. Japan, Vol.27(1), pp.95-101 (1994年2月公表)
Idogawa, K., H. Nagaishi, H. Narita, T. Fukuda, T. Kotanigawa, R. Yoshida, T. Yoshida, S. Yokoyama, M. Yamamoto, A. Sasaki, M. Sasaki, T. Hirama, Y. Maekawa, S. Weda and T. Chiba
- (14) Flow characteristics near the nozzle of a bubble column with simultaneous gas-liquid injection
International Chem. Eng., Vol.34(4), pp. 577-583 (1994年10月公表)
Idogawa, K., T. Fukuda, H. Nagaishi, Y. Maekawa, T. Chiba and S. Morooka
- (15) ベンチスケール石炭直接液化反応器の反応解析
日本エネルギー学会誌, 第74巻第3号, 161~169 (平成7年3月公表)
井戸川 清・佐々木正秀・池上真志樹・永石博志・成田英夫・佐々木皇美・小谷川 毅・福田隆至・山本光義・吉田 忠・前河涌典・千葉忠俊

Three-Phase Flow Characteristics in a Direct Coal Liquefaction Reactor

Key Words: High pressure, Bubble column, Gas holdup, Jet, Simultaneous injection nozzle, Bubble size, Bubble velocity, Coal liquefaction, Slurry reactor, Reaction rate constant, Coal conversion

Kiyoshi Idogawa

Coal is thought to be the most important energy resource to replace petroleum because accessible coal reserves are greater than those of petroleum and their production districts are found all over the world. Furthermore, using coal, with liquefaction technology is expected to produce oil to replace petroleum to maintain consistency with the existing petroleum energy utilization system. In the process of coal liquefaction, a liquefaction reaction including preheating is the main process. The slurry made by mixing coal particles and part of the coal liquids after being preheated are fed into a liquefaction reactor through the reactor bottom together with pressurized hydrogen gas. Hydrogen gas, in the form of bubbles ascends in the reactor under high temperature and high pressure, and mixes the slurry. Therefore gas holdup governs the residence time or the mixing of the slurry, so the gas holdup in a reactor is indispensable knowledge for designing a reactor and its operation. However, mainly because of the difficulty in operating an experimental system and measurements under the high pressure and high temperature conditions mentioned above, a very limited number of papers have been published so far on the flow behavior in liquefaction reactors. In the present work, the flow characteristics of bubbles and the gas holdup were measured using a cold model of a liquefaction reactor under a variety of operating conditions, the effect of pressure on flow characteristics of bubbles was elucidated, and also a liquefaction experiment was conducted using a batch reactor and a continuous reactor of a bench-scale liquefaction process, and by this means the effect of flow characteristics on the liquefaction reaction were elucidated.

石炭灰からの高性能脱硫剤の製造に関する研究

(キーワード：石炭灰，石灰石，炭酸ガス，熱水養生，脱硫剤)

山田勝利*1，武田詔平*2，鶴江 孝*2，野田良男*1，石崎紘三*1

フィリピンの石炭火力発電所から発生する石炭灰と石灰石を原料として，従来法に比べて石灰石の前処理がより簡便な乾式脱硫剤の製造法を提案し，諸性質について検討した。その結果，石灰石をあらかじめ炭酸ガス雰囲気中で可溶化しておき，石炭灰と炭酸ガス雰囲気中で熱水養生反応後脱水・乾燥することにより乾式脱硫剤を製造できることを見いだした。

本法で製造した脱硫剤の脱硫反応は，主に SO_2 がエトリンガイト $[\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 25\text{H}_2\text{O}]$ あるいは $6\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ に類似した化合物として除去，固定化される。 SO_2 除去速度は， SO_2 の濃度が $150 \sim 900 \text{ppm}$ の範囲でほぼ直線関係にあり， 0.93 乗に比例して増加する。また， SO_2 の除去，固定化は排ガス中の NO ， H_2O ， O_2 および CO_2 が共存しているガス組成において，最も高い性能を示す。しかし， NO ， H_2O ， O_2 のどれか一成分でも欠けると著しく脱硫剤の性能が低下する特徴を持っている。

1. 緒 言

本研究は，通商産業省・工業技術院が実施している「国際産業技術研究事業」の特別研究（平成6年度～平成9年度）として，フィリピン科学技術省・産業技術開発研究所との間で行われた。

フィリピンは，日本との経済，地理的重要性等の緊密な関係により，政府開発援助 (ODA) の最重点国の一つである。同国政府の経済政策ビジョンは，2000年までに振興工業経済地域 (NIES) の仲間入りを目指した「STAND PHILIPPINES 2000」の具体的計画に位置づけられている。その最重点課題は，経済的困難を克服して貧困を撲滅することであるが，この計画達成のために最も期待しているのが社会基盤の向上・安定に不可欠な電源開発計画である。特に，自国の低品位褐炭であるセミラ炭を使用する石炭火力による発電量（1992年，総発電量の約7%）を2000年には30～35%にする計画を持っている。しかし，新設のカラカ2号機が1996年に運転開始されたが，資金面と環境問題で電源開発計画は大幅に遅れているのが現状である。現在稼働中の石炭火力発電所には排煙脱硫装置が設置されていないために，平均値で約200ppm，最大で約1500ppmの硫黄酸化物が排出されており，深刻な酸性雨等の公害被害をおよぼしている。この問題を解決するには先進国が開発した脱硫技術を導入するのが手っ取り早い，そのためにはさらに約30%アップの建設費が必要な上，維持管理に大きな負担を強いられる。また，電気料金が東南アジア諸国連合 (ASEAN) では最も高く，これ以上の料金アップが困難等の理由で，先進国の脱硫技術を容易に導入出来ない状

*1低温生物化学部

*2極限環境材料部

況にある。今後，速やかに石炭火力発電所の建設を進める一方法として，同国の実状に適應できる製造コストが安価でしかも維持管理が容易な脱硫剤の開発を行う必要に迫られている。

これまでの研究で，石炭灰と石灰石（ライムストーン）を原料とする脱硫剤の製造は，熱水或いは水蒸気の養生反応でカルシウム-アルミナ系，カルシウム-シリケート系化合物を形成し，これが脱硫反応を示す物質となっていることが明らかになっている¹⁾。しかし，石灰石は石炭灰と熱水中での反応性が非常に悪い。このために約900°Cで焼成して生石灰(CaO)に変え，さらに水と反応させて消石灰 $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ にして反応性を高めてカルシウム源としている。このプロセスは大量の熱源と大型の装置を必要とし，製造コストの面でフィリピンに適用することは容易でない。そこで，本研究では石灰石の前処理を簡便にした乾式脱硫剤の製造法を提案し，諸性能について検討した。

2. 乾式脱硫剤の製造法

Table 1 は，カラカ火力発電所から発生する石炭灰(フ

Table 1 Chemical composition of coal ash

Components	FA ¹⁾ (%)	S ²⁾ (%)
SiO ₂	47.07	48.07
Al ₂ O ₃	30.01	26.12
Fe ₂ O ₃	4.87	7.92
CaO	4.50	7.92
MgO	1.37	1.60
K ₂ O	0.79	0.63
Na ₂ O	1.15	1.28
TiO ₂	1.45	1.30
C	5.25	4.02
S	0.16	0.07

1) fly ash, 2) slag

ライアッシュ、スラグ)の化学組成を示した。なお、石灰石(96%CaCO₃)は、フィリピン産の物を使用した。

Fig. 1 に乾式脱硫剤の製造工程を示した。まず、石灰石を適量の水に入れ、炭酸ガス雰囲気下で可溶化(式-1)した後、スラリー状の石炭灰と混合して炭酸ガス雰囲気下で熱水養生(式-2)後脱水・乾燥することにより、石炭灰の表面に板状および針状結晶が生成した(Fig. 2. b) 硬化物が得られる。

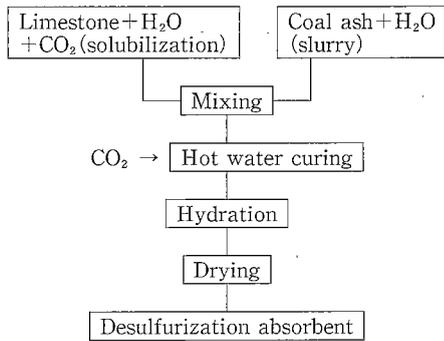
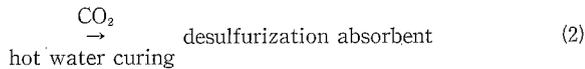
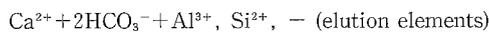
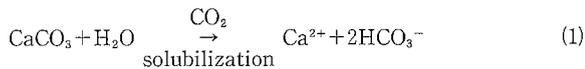


Fig. 1 Production process of the desulfurization absorbent

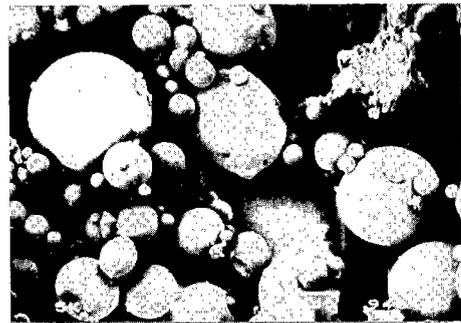


3. 脱硫性能試験

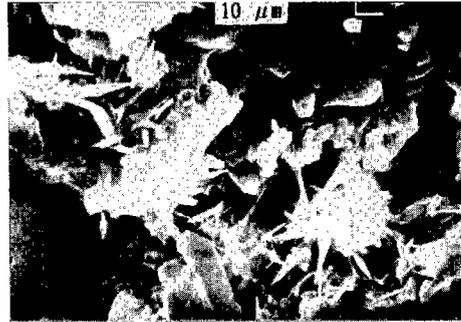
製造した脱硫剤の性能試験は、Fig. 3 に示す装置を用いた。装置は、混合ガス部、反応部、水蒸気発生部とガス分析部で構成される。脱硫実験では脱硫剤5gを反応管内に充填し、反応管内が所定の温度になった時点で、模擬混合排ガスを送り各ガス濃度を測定した。供試模擬排ガスは、SO₂:900ppm, NO:450ppm, H₂O:10%, O₂:6%, CO₂:13%, N₂(バランスガス)で構成され、H₂O(水蒸気)はバランスガスのN₂を温水中でバブリングさせてガス中に混合させた。混合された供試模擬排ガス中の各ガス成分は、反応部(脱硫剤)を通過する前後の濃度を各分析計(SO₂濃度は赤外線吸収分析計, NOは常圧化学発光法分析計)で分析した。SO₂除去率は、測定開始の時点からSO₂初濃度(900ppm)に戻る時間までの残存濃度を連続的に測定し、SO₂残存濃度の積分値に対するSO₂初濃度の積分値の比から計算して求めた(式-3)。

$$\text{脱硫率}(\%) = \{D_0(\text{SO}_2) - D(\text{SO}_2)\} \times 100 / D_0(\text{SO}_2) \quad (3)$$

D₀(SO₂): 脱硫処理前のガス中のSO₂積分量(mg)



a) Fly ash



b) SO₂ absorbent

Fig. 2 Morphological structure of fly ash and SO₂ absorbent

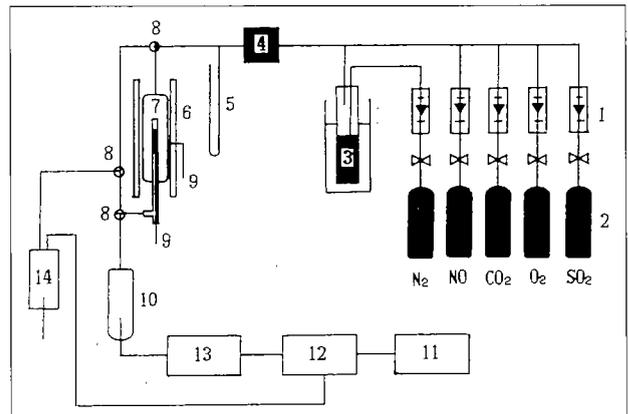


Fig. 3 Testing system for evaluation of SO₂ removal

- | | |
|-------------------|--|
| 1: Flow meter, | 8: Cook, |
| 2: Gas cylinder, | 9: Thermocouple, |
| 3: Steamer, | 10: Moisture remover, |
| 4: Gas mixer, | 11: Gas sampling unit, |
| 5: Manometer, | 12: Analyzer of SO ₂ , NO, CO ₂ , and O ₂ , |
| 6: Furnace, | 13: Recorder, |
| 7: Sample holder, | 14: Scrubber |

D(SO₂): 脱硫処理後のガス中のSO₂積分量(mg)

4. 結果と考察

1) 脱硫性能に与える因子

脱硫性能に対して、どのような因子が関与しているかを検討することは、脱硫反応を解明するうえで重要なことである。そのため、脱硫剤の製造法、試験条件等を変

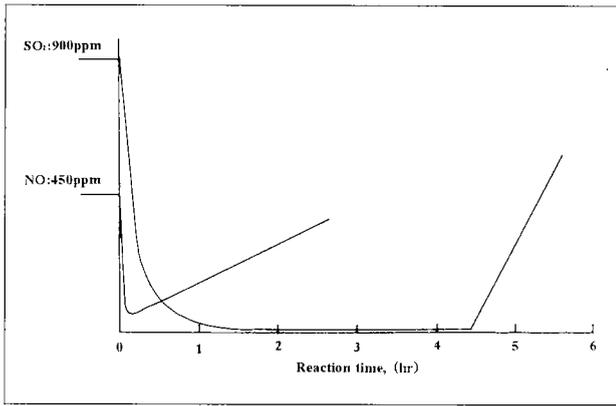


Fig. 4 Absorbent characteristic of SO₂ absorbent.
 curing time: 10 hrs., curing temperature: 120°C,
 absorption condition:
 SO₂: 900ppm, NO: 450ppm, CO₂: 13%, O₂: 10%,
 H₂O: 10%, reaction temperature: 165°C

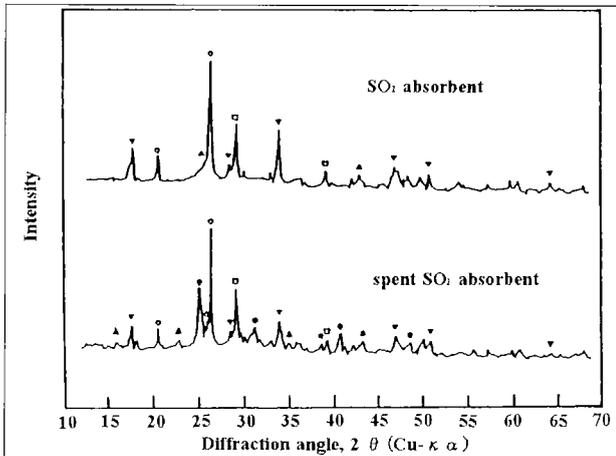


Fig. 5 X-ray diffraction pattern of SO₂ absorbent and spent SO₂ absorbent.

○: α-SiO₂, △: 3Al₂O₃·2SiO₂, □: CaCO₃, ●: CaSO₄,
 ▽: Ca(OH)₂, ▲: Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂·25H₂O or
 6CaO·Al₂O₃·3SO₃·31H₂O

化させ、反応に関わる因子の把握実験を行った。

脱硫剤の SO₂, NO 吸収パターンは Fig. 4 に示すように、模擬排ガスが脱硫剤に接触通過すると最初に NO、少し遅れて SO₂ が吸収されて急激に低下する。しかし、NO は約10分後から吸収されにくくなり、初濃度に漸近していく。一方、SO₂ はさらに吸収が進行し、この脱硫剤の場合で約 4～5 時間その状態が維持された後初濃度に戻る。

脱硫剤および模擬排ガスと接触後の脱硫剤の X 線回折 (使用した X 線: Cu-Kα) パターンを Fig. 5 に示した。脱硫剤には鉱物名が明らかではないが、熱水養生反応で生成した針状および板状結晶 (d=2.96, 2.97, 2.48, 2.38, 2.08, 1.70) および Ca(OH)₂, CaCO₃ として存在する未反応のカルシウムが認められる。一方、模擬排ガスと接触後の脱硫剤にはエトリンガイト類似水和物 (d=5.60, 4.055, 2.56) および CaSO₄ (d=3.50, 2.86,

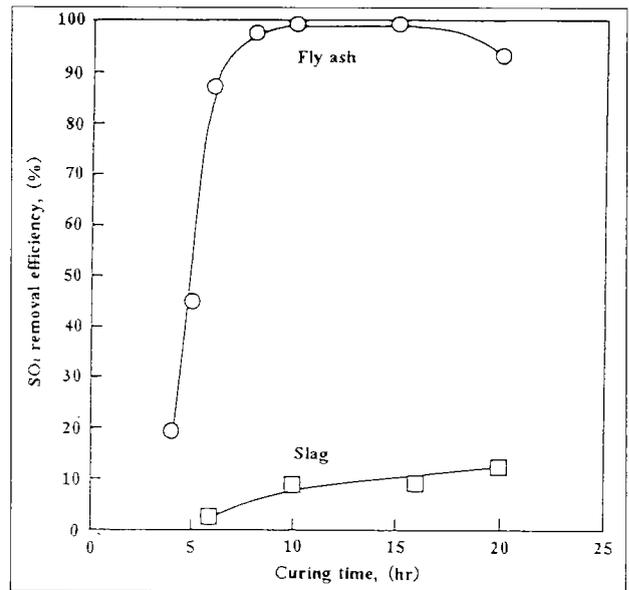


Fig. 6 Correlation between curing time and SO₂ removal efficiency for coal ash samples.

curing temperature: 120°C,
 absorption condition:
 SO₂: 900ppm, NO: 450ppm, CO₂: 13%, O₂: 6%,
 H₂O: 10%, reaction temperature: 165°C

2.33, 2.20, 1.867) の回折線が同定できる。従って、脱硫剤の SO₂ 除去反応はエトリンガイト類似水和物 [Ca₆Al₂(SO₃)₃(OH)₁₂·25H₂O あるいは 6CaO·Al₂O₃·3SO₃·31H₂O] および Ca(OH)₂ と反応して無水石膏を生成する 2 反応で脱硫が進行していると考えられる。従って、脱硫性能を示す生成鉱物は、カルシウム-アルミナ、カルシウム-シリケート水和物と推定できる。

Fig. 6 には、原料を 75wt% 石炭灰、25wt% 石灰石の割合で、養生温度 120°C および養生時間を変化させて製造した脱硫剤の性能を示した。SO₂ 除去率は、両石炭灰とも養生時間と共に増加し、フライアッシュは 10～15 時間ではほぼ一定となり、脱硫性能が最も高くなる。養生時間 15 時間以上では性能が低下するが、これはカルシウム-アルミナ、カルシウム-シリケート水和物以外の不活性な水和物への変化あるいは他の不活性な化合物が生成するためと考えられる。一方、養生温度が 70～130°C の範囲では、両石炭灰は Fig. 7 に示すように養生温度が高いほど SO₂ 除去率が上昇する。しかし、フライアッシュに比べてスラグの場合は SO₂ 除去率が非常に低く、石炭灰の種類で大きな差異が認められた。この理由は、Table 2 に示したように石炭灰に含有するシリカ、アルミナ等の鉱物成分が熱水に溶出する量、また溶出の速度にも関係していると考えられる。しかし、石炭灰からのシリカ、アルミニウム等成分の溶出量、溶出速度は、使用石炭の種類、混炭や燃焼条件等によって大きな差がある場合が多く、事前に把握しておく必要がある。石炭灰の有効利用に関するこれまでの知見では、高いアルカリ性 (pH) と非晶質成分の含有量が多い石炭灰ほど、鉱物成分の溶出量が多

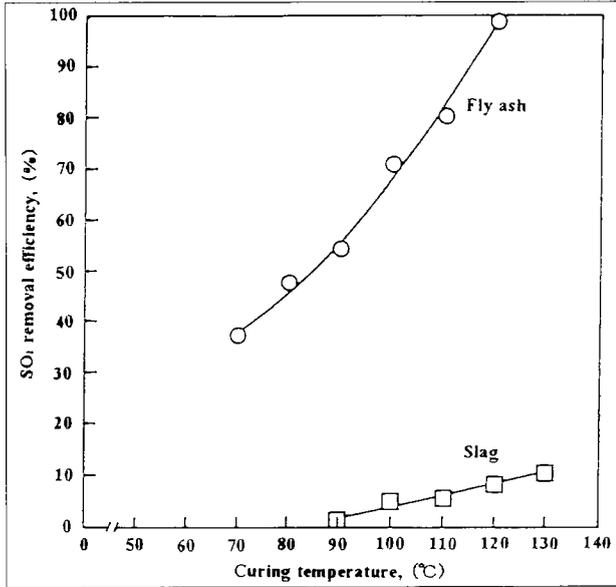


Fig. 7 Correlation between curing temperature and SO₂ removal efficiency for different coal ash samples.

curing time: 10 hrs.,
absorption condition:
SO₂: 900ppm, NO: 450ppm, CO₂: 13%, O₂: 6%,
H₂O: 10%, reaction temperature: 165°C

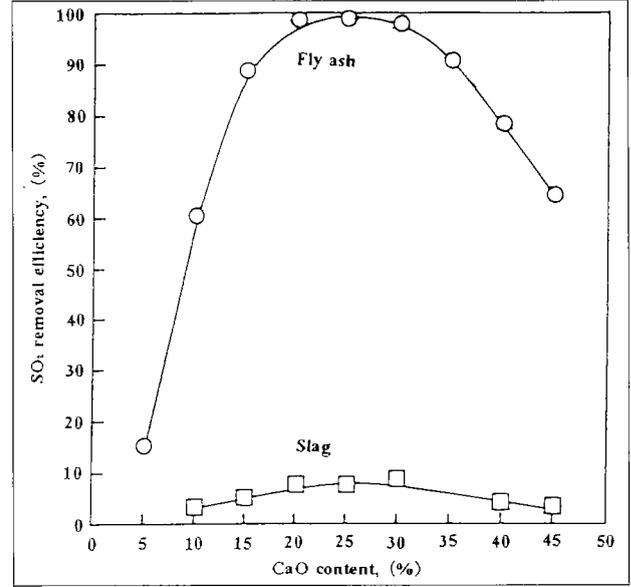


Fig. 8 Correlation between CaO content and SO₂ removal efficiency for different coal ash samples.

curing temperature: 120°C, curing time: 10 hrs.,
absorption condition:
SO₂: 900ppm, NO: 450ppm, CO₂: 13%, O₂: 6%,
H₂O: 10%, reaction temperature: 165°C

Table 2 Elution elements in water of coal ash

No.	Si	Al	Ca	Mg	K	Na	Fe	pH
100g coal ash/1 dm ³ water, (mg)								
1	68.2	11.6	132.0	5.6	11.3	77.5	-	9.8
2	13.0	2.0	76.3	0.2	2.2	12.6	0.2	8.7
3	22.9	55.4	637.9	12.1	20.6	31.0	23.0	13.3

1: Fly ash (Philippines), 2: Slag (Philippines),
3: Fly ash (Thailand)

く、溶出速度が速い傾向にある。

石炭灰に対して石灰石を重量比で5~35wt% (CaO換算)の範囲で変化させたときの添加カルシウム量とSO₂除去率の関係を Fig. 8 に示した。CaO添加量が約20~30wt%で最大値を示し、添加量が30wt%以上ではSO₂除去率が低下する。この理由は、カルシウム-アルミナ、カルシウム-シリケート水和物の表面が脱硫に不活性な未反応のCaCO₃ (Fig. 5を参照)で覆われ、排ガスとの接触活性が低下したためであろう。従って、CaO添加量を調整することでCaCO₃の生成を防ぐことが可能である。

養生反応物の乾燥温度とSO₂除去率の関係を Fig. 9 に示す。乾燥温度200~220°C、乾燥時間2時間の条件で得られた硬化物は、比表面積が大きく、多孔質でSO₂除去率が最大値を示す。しかし、200°C以下では脱水過程で発現する細孔の発達が不十分であり、反対に220°C以上では水和物のOHおよび結晶水の分解にともなう収縮がおこるために、比表面積を減少させてSO₂除去率を低下させる。従って、高いSO₂除去率を得るには、充分な比表面積が必要で乾燥温度は重要な因子の一つである。

Fig. 10 には、脱硫剤の粒径を0.5~5.0mmまで5段

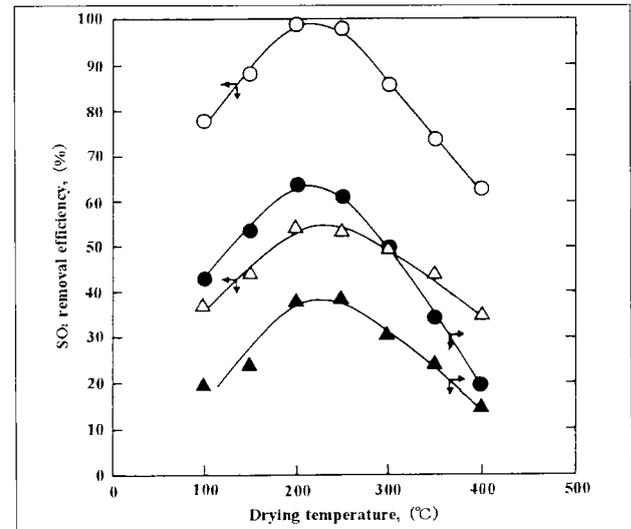


Fig. 9 Correlation between SO₂ removal efficiency and drying temperature, surface area.

curing temperature:
△, ▲: 80°C, ○, ●: 120°C,
curing time: 10hrs,
absorption condition:
SO₂: 900ppm, NO: 450ppm, CO₂: 13%, O₂: 6%,
H₂O: 10%, reaction temperature: 165°C

階(0.5~1.5, 1.0~2.0, 2.0~3.0, 3.0~4.0, 4.0~5.0 mm)に分類した粒径ごとの脱硫性能を示した。図には各粒径の半径で表示した。脱硫率は、小さい粒径から徐々に低下し、4.0~5.0mmでは約10%の性能低下になっている。しかし、実際の使用時では多少の性能低下があっても、脱硫操作の条件設定や運転の容易さ等を考慮する

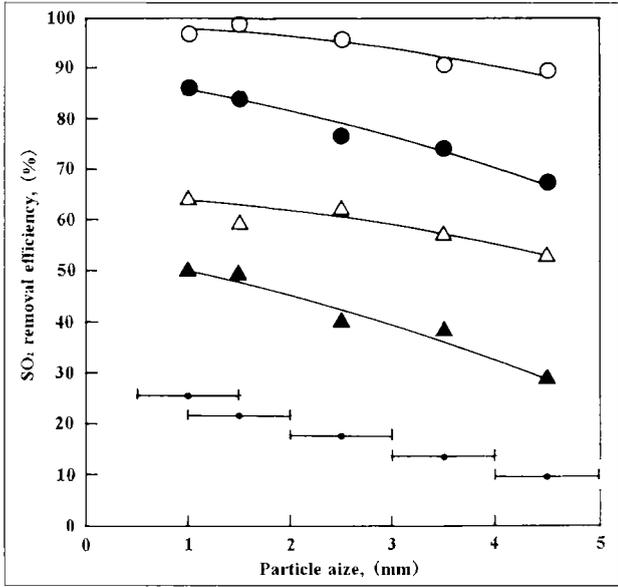


Fig. 10 Correlation between SO₂ removal efficiency and absorbent particle size.
 curing temperature: Δ , \blacktriangle : 80°C, \circ , \bullet : 120°C,
 curing time: 10hrs,
 drying temperature:
 Δ , \blacktriangle : 150°C, \circ , \bullet : 200°C,
 absorption condition:
 SO₂: 900ppm, NO: 450ppm, CO₂: 13%, O₂: 6%,
 H₂O: 10%, reaction temperature: 165°C

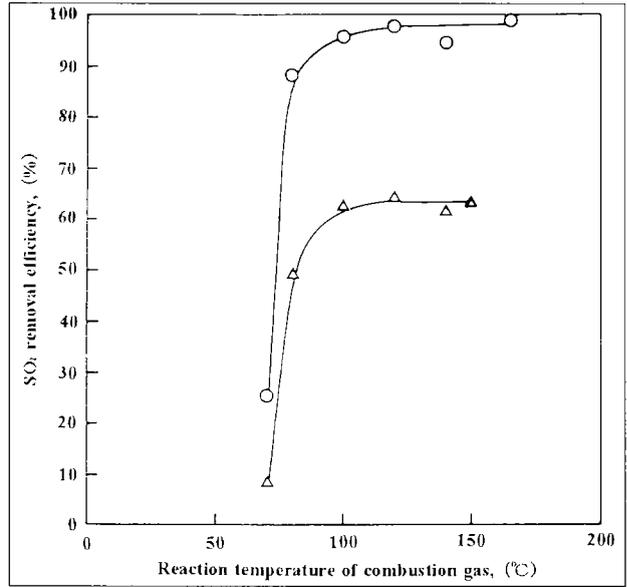


Fig. 12 Correlation between SO₂ removal efficiency and reaction temperature of flue gas.
 curing temperature: Δ : 80°C, \circ : 120°C,
 curing time: 10hrs,
 absorption condition:
 SO₂: 900ppm, NO: 450ppm, CO₂: 13%, O₂: 6%,
 H₂O: 10%

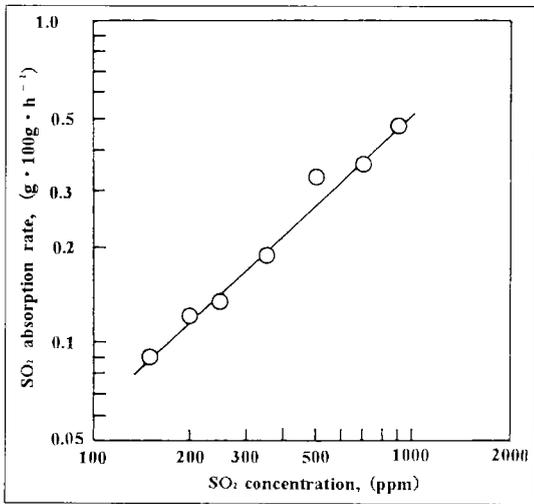


Fig. 11 Correlation between SO₂ concentration and absorption rate.
 curing temperature: 120°C, curing time: 10hrs.,
 absorption condition:
 SO₂: 900ppm, NO: 450ppm, CO₂: 13%, O₂: 6%,
 H₂O: 10%, reaction temperature: 165°C

と粒径の大きい脱硫剤を用いるほうがメリットが大きいと考えられる。

Fig. 11 は、模擬排ガス中の SO₂濃度を150~1000ppm の範囲で変化させて、SO₂除去速度と SO₂濃度の関係を求めた結果である。SO₂除去速度と SO₂濃度の関係はほぼ直線関係にあり、0.93乗に比例して増加する。

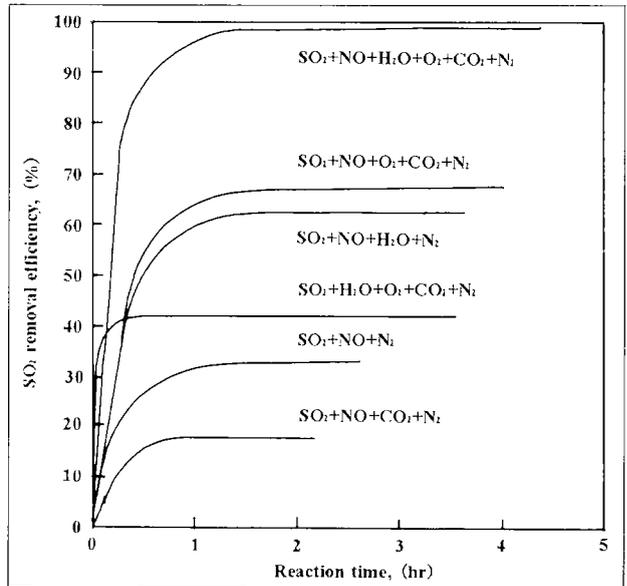


Fig. 13 Correlation between SO₂ removal efficiency and reaction time for gas composition.
 curing temperature: 120°C, curing time: 10hrs,
 absorption condition:
 SO₂: 900ppm, NO: 450ppm, CO₂: 13%, O₂: 6%,
 H₂O: 10%, reaction temperature: 165°C

脱硫剤の実用プロセスでは脱硫率におよぼす煙道排ガス温度の影響を把握しておく必要がある。そこで、反応部(脱硫剤)の温度を70~165°Cの範囲で変化させて脱硫率を求めた。Fig. 12 に示すように、排ガス温度が約

100°C以上で一定の脱硫率を保持する。実際の乾式脱硫では煙道排ガス温度は130°C前後であり、本脱硫剤は実用可能と考える。

2) ガス中の共存ガスの影響

脱硫剤がSO₂を吸収、固定化するとX線回折(Fig. 2参照)の結果に示したように脱硫剤中のカルシウム-アルミナあるいはカルシウム-シリケート水和物とSO₂が反応してエトリンガイト、一部はCa(OH)₂と反応して無水石膏として除去されるが、排ガス中共存ガス組成の違いによって脱硫剤とSO₂の反応が著しく異なる。Fig. 13には、供試排ガス中の共存ガス組成の違いによる脱硫率の違いを示した。供試ガスは脱硫性能試験に用いた模擬排ガス組成および各共存ガス濃度に従った。

脱硫率は、SO₂+NO+H₂O+O₂+CO₂+N₂系で最も高く、H₂O、O₂が存在してもNOが存在しない系の場合には除去性能が著しく低下する。即ち、SO₂除去反応はNO、H₂OとO₂が存在することによって特異的な高い脱硫性能を示しており、本脱硫剤の特徴である。これらの脱硫反応が進行する過程で、NO_xによるSO₂の酸化反応およびH₂O、O₂の関与が推測できるが、非常に未解明な点が多く、さらに理論的解明を進めていく必要があると考えている。

5. ま と め

1) 石灰石をあらかじめ炭酸ガス雰囲気中で可溶化しておき、石灰灰に反応させて乾式脱硫剤を製造できることを見いだした。

2) 脱硫性能に影響を与える因子(熱水養生時間・温度、石灰石の添加量、反応ガス組成等)を明らかにした。

3) 石炭火力発電所から発生する石灰灰を利用して製造する乾式脱硫剤の脱硫反応は、主にSO₂がエトリンガイトに類似した化合物として固定されることから、これまでの乾式脱硫とは異なるメカニズムによってSO₂を除去すると思われる。

4) 脱硫剤のSO₂の除去、固定化は、排ガス中にNO、H₂O、O₂、CO₂が共存している一般的なガス組成において、最も高い性能が得られる。しかし、NO、H₂O、O₂のどれか一成分でも欠けると著しく脱硫剤の性能が低下する。

6. 付 記

マニラに赴任してきた外国人は、消化器不調と喉の痛みに悩まされる。また、フィリピンで最も高罹患率の疾病ベスト5の内、四つまでが肺炎、結核を含む呼吸器系疾患が占めている²⁾。今後、石炭火力発電所の増設によって硫酸化物の排出量は益々増加し、環境に更なる深刻な問題を引き起こすことが懸念されているが、本研究の成果が生かされて石炭火力発電所から廃棄物として出される石灰灰の有効利用による乾式脱硫剤が実用化されることを願っている。

文 献

- 1) 上野 努, 土合宏明, 中村秀樹, 石塚朋弘, 森 邦広, 日本化学会誌, No. 9, p.763-770 (1994)
- 2) 地球大気環境問題とその対策, 大気汚染研究会編, オーム社, p.195-204 (1993)

Highly Active Absorbent for SO₂ Removal Produced from Coal Ash

Key Words: Coal ash, Limestone, Carbonic acid gas, Hot water curing, Desulfurization absorbent

Katsutoshi Yamada, Shohei Takeda, Takashi Tsurue, Yoshio Noda and Kozo Ishizaki

Coal ash and limestone were used as raw materials for preparation of highly active absorbent for SO₂ removal. The effects of varying the operating parameters such as curing temperature, curing time drying temperature and lime (CaO) content of the absorbent were investigated using a testing system for evaluation of SO₂ removal.

The SO₂ and NO absorption characteristics, the morphological structure and x-ray diffraction pattern of the SO₂ absorbents were determined. The composition and temperature of the simulated mixed gas used in the testing system for evaluation of SO₂ removal were varied in order to determine their effects on SO₂ removal efficiency. Among the coal ashes, fly ash exhibited the highest SO₂ removal efficiency. The SO₂ removal efficiency is closely dependent on the basic condition during the preparation process of the absorbent. The SO₂ absorption activity increases with increased reaction temperature until it reaches a maximum 120°C for fly ash with a curing time of 10 hours. From experiment, the rate of absorption of SO₂ from the flue gas (SO₂ concentration: 150 to 900 ppm) is 0.93. The produced absorbent exhibited high efficiency not only for SO₂ removal at temperatures ranging from 100 to 165°C of the gas mixture. In the spent absorbent, some new peaks of x-ray diffraction pattern were formed at $d(\text{Cu-K}\alpha) = 5.60, 4.055$ and 2.56 . These peaks indicate the presence of ettringite, $[\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ or $6\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 31\text{H}_2\text{O}]$ while the peaks at $d(\text{Cu-K}\alpha) = 3.50, 2.86, 2.33, 2.20$ and 1.868 indicate the presence of CaSO₄.

マイクロカプセル化相変化物質 スラリーの強制対流熱伝達特性

—円管内乱流—*1

山岸康志*2, 菅野智久*2, 武内 洋*3, ピアテンコ A.T.*3

マイクロカプセル化された相変化物質を水に混合したスラリーについて円管流路内での乱流熱伝達特性を実験的に評価した。カプセルに含有される相変化物質の固-液相変化に伴う潜熱のためにスラリーの熱容量が増大することに加え、相変化物質の融解に伴う潜熱吸収が管壁とスラリーの熱伝達係数に及ぼす影響について検討した。管壁を等熱流束で加熱した流路内で十分発達した乱流の熱伝達係数を局所的に求めた結果、相変化に伴う熱伝達係数の増加、すなわち伝熱促進効果が認められた。実験においてスラリー流量、粒子濃度および単位時間あたりの加熱量を変化させた結果、熱伝達係数の増加量は流れのレイノルズ数、固相状態の相変化物質の濃度および加熱量に依存する値となった。これらのパラメータと伝熱促進効果との関係を検討した上で乱流における伝熱促進のメカニズムについて考察を行い、スラリーを用いたシステムの最適運転条件に関する検討を行った。

緒 言

水などの搬送用液体に固液相変化物質 (PCM) を混合させた媒体を熱輸送に用いることによって、PCM の相変化潜熱を利用できるために媒体の熱容量すなわち輸送熱密度は増大する。マイクロカプセル内に PCM を封入した微細粒子 (MCPCM) を混合したスラリー (MCPCM スラリー) は大きな熱容量を有すると同時に、カプセル被膜が PCM の配管への固着による管閉塞などの問題を回避させる。このため、地域冷暖房システムやビル空調システムなどでの搬送媒体としてこの媒体を用いることによって、輸送熱密度の増大に伴う搬送動力の低減効果が期待できるなど、エネルギーの有効利用の観点からも注目される熱媒体である。しかし、MCPCM スラリーの強制対流熱伝達特性に関する報告例は少なく、媒体利用上の障害となっている。特に、これまでは層流熱伝達特性に実験評価が限定されており (Yoshida, 1990; Colvin et al., 1992; Goel et al., 1994)、乱流に関する報告は認められない。さらに、層流実験において MCPCM の相変化潜熱の影響による熱伝達係数の増大すなわち伝熱促進効果が報告され、この効果は乱流の場合でも期待できると予想されているが (Kasza and Chen, 1984; Charunyakorn et al. 1992)、実験的に検討されたことはなかった。本研究は円管流路内を流動するスラリーについて MCPCM の相変化時における乱流熱伝達特性を実験的に評価し、

相変化潜熱が管壁とスラリーとの間の熱伝達に与える影響を検討することを目的とする。

1. 伝熱促進効果の理論的背景

水などの単相流体の場合、滑らかな円管内で流れが十分発達した乱流のヌセルト数 Nu と流体のプラントル数 Pr の関係は $Nu \sim Pr^{0.4}$ となり、熱伝達係数 h は流体の比熱 C_p および熱伝導率 k と Eq.(1) の関係にある (Holman, 1981)。

$$h \sim k^{0.6} C_p^{0.4} \quad (1)$$

Kasza ら (Kasza and Chen, 1984) は、流体に混合された MCPCM 粒子の相変化潜熱の影響によって Eq.(1) 中の比熱が見かけ上増加するために乱流の熱伝達係数が増大することを提唱している。また、Colvin ら (Colvin et al., 1992) は潜熱の影響を含めた実効的な比熱 $C_{p,eff}$ ($> C_p$) を Eq.(2) で定義し、層流で評価された熱伝達係数の実験値がスラリーの比熱に $C_{p,eff}$ 値を用いて求めた理論値と良く一致することを報告している。

$$C_{p,eff} = C_p + c_{pcm} \epsilon \lambda / \Delta T \quad (2)$$

Eq.(2) 中の c_{pcm} はスラリー中の PCM 重量濃度であり、 λ は PCM 単位重量あたりの潜熱量である。 ΔT は MCPCM の相変化前後のスラリー温度差である。 ϵ は実際に融解潜熱吸収または凝固によって潜熱を放出する粒子の個数割合 ($0 \leq \epsilon \leq 1$) を表し、加熱流路内ではスラリー温度が上昇するにつれて ϵ 値が変化する。すなわち、加熱流路入口においてスラリー温度が融点以下にある状態 ($\epsilon = 0$) から融点以上に加熱されるにつれて、融解を開始する粒子数が増えるため ϵ 値は増大する。一方

*1 化学工学論文集, 第24巻 第1号 pp.104~110 (化学工学会より転載許可)

*2 大同ほくさん株式会社

*3 極限環境材料部

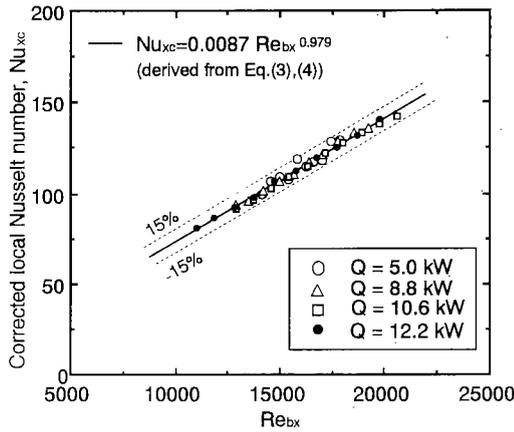


Fig. 2 Local Nusselt numbers of tap water corrected for radial and axial viscosity changes versus local Reynolds numbers

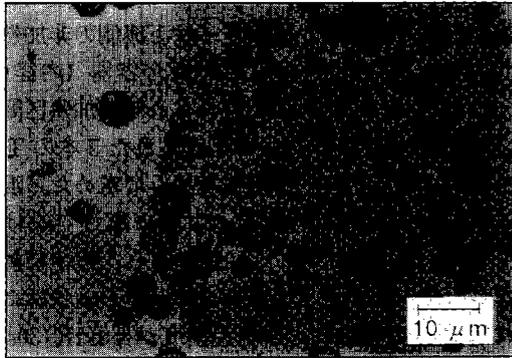


Fig. 3 Microscopic picture of MCPCM slurry (at 305K)

変化を終了させる必要から、管壁からの熱流束 q_w は大きくなる。このため、管径方向および流れ方向の流体の物性値変化が無視できない。Choi ら (Choi and Cho, 1995) は熱流束の大きな加熱管内で発達した乱流の局所ヌセルト数 Nu_x について、流体として水を用いた Eq.(3) の実験式を報告している。

$$Nu_x = 0.00425 Re_{bx}^{0.979} Pr_{bx}^{0.4} (\eta_{wx} / \eta_{bx})^{-0.11} \quad (3)$$

Eq.(3) 中の局所レイノルズ数 Re_{bx} 、プラントル数 Pr_{bx} および粘度 η は各位置での混合平均温度 T_{bx} および管壁温度 T_{wx} に対応した値である。Fig. 2 は測定された熱伝達係数 h_x を用いて Eq.(4) で求められる修正ヌセルト数 Nu_{xc} を Re_{bx} 値に対してプロットした結果である。

$$Nu_{xc} = \frac{h_x D}{k_{bx}} (\eta_{wx} / \eta_{bx})^{0.11} \left[\frac{6}{Pr_{bx}} \right]^{0.4} \quad (4)$$

Nu_{xc} は管径方向の流体粘度変化および流れ方向のプラントル数の変化の影響を除いて修正した値である。また、熱入力 Q は加熱効率を考慮した加熱試験部全体で与えられる単位時間あたりの熱入力量である。水道水の物性値に文献値 (JSME Data Book, 1986) を用いて Nu_{xc} を求めた結果、測定された熱伝達係数 h_x は $\pm 15\%$ の以内で Eq.(3) に一致した。

Table 1 Physical properties of MCPCM particle and MCPCM slurry (solid/liquid PCM)

	Water (300K)	MCPCM particle (s/l)	MCPCM slurry (F=15 vol.%)
Mass density [$kg \cdot m^{-3}$]	997	1,000 936	998 988
Specific heat [$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$]	4,180	1,754 2,014	3,824 3,854
Thermal conductivity [$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$]	0.610	0.310 0.144	0.566 0.534
Latent heat [$kJ \cdot kg^{-1}$]	—	167	21.8

Table 2 Equations of physical properties

Mass density	$\rho_b = \frac{\rho_{me} c_{me} + \rho_{pcm} c_{pcm} + \rho_f c_f}{100}$
Thermal conductivity of MCPCM slurry (Maxwell, 1954)	$k_b = k_f \cdot \frac{2k_f + k_p + 2\phi(k_p - k_f)}{2k_f + k_p - \phi(k_p - k_f)}$
Thermal conductivity of MCPCM particle (Goel et al., 1994)	$\frac{1}{k_p d_p} = \frac{1}{k_{pcm} d_{pcm}} + \frac{d_p - d_{pcm}}{k_{me} d_p d_{pcm}}$
Specific heat	$C_{pb} = \frac{c_{pcm} C_{p_{pcm}} + c_{me} C_{p_{me}}}{100} + \frac{(100 - c_{pcm} - c_{me}) C_{p_f}}{100}$

Table 3 Apparent viscosity of MCPCM slurry (at 283 K)

Particles concentration F [vol.%]	Apparent viscosity η_a [mPa·s]
0	1.30
7.0	1.73
12.0	2.52
15.0	3.38

2・3 MCPCM スラリーの物性値

Fig. 3 に実験に用いた MCPCM スラリーの顕微鏡写真を示す。PCM として純度98%のn-オクタデカン(融点 $T_m = 300.9K$, 潜熱量 $\lambda = 223.1kJ/kg$ (実測値))を用い、カプセル被膜材料にはメラミン樹脂を用いた (Yamagishi et al., 1996)。MCPCM の分散液には水を用いている。平均粒子径 $d_p = 6.3\mu m$ (粒子径範囲 $2 \sim 10\mu m$, 膜厚 $0.1\mu m$ 以下、被膜重量の対粒子重量比0.35) の微細粒子はスラリー中で良好な分散性を示し、流路内では粒子が均質に分散した流れであると考えられる。Table 1 に MCPCM およびスラリーの密度、比熱、熱伝導率および潜熱量をまとめる。潜熱量は示差走査熱量計を用いて実測した値であり、他はスラリーの各構成材料の物性値に文献値 (The Soc. Thermophysical Properties, 1994; Inaba et al., 1995) を用いて Table 2 に示す式から計で求めている。スラリー中の粒子体積濃度 F は、PCM が固相状態の粒子密度および実測されたスラリーの潜熱量から推算し、実験は $F = 7 \sim 15 vol. \%$ の範囲で行った。

スラリー粘度は粒子体積濃度およびスラリー温度に大きく依存した値となる。Table 3 に共軸二重管回転粘度計を用いて測定した粒子濃度 F とスラリーの見かけ粘

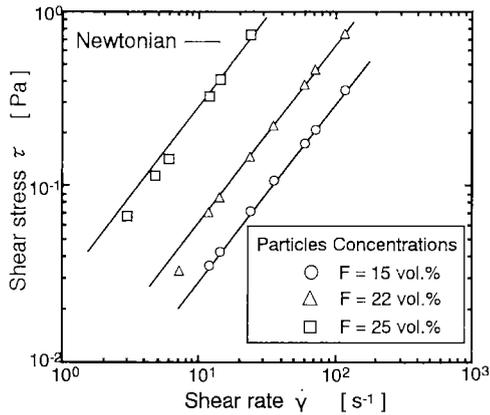


Fig. 4 Experimental rheograms of MCPCM slurry for the different particles concentrations. Solid line illustrates the rheogram for Newtonian fluid.

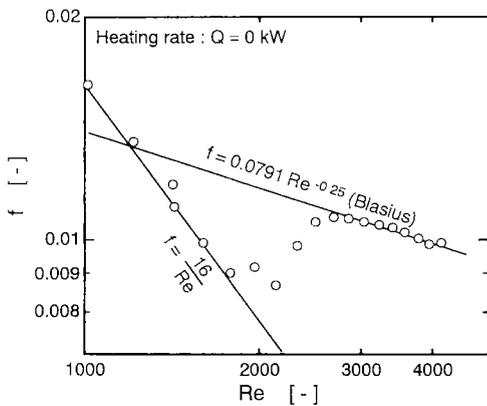


Fig. 5 Friction factor-Reynolds number chart for MCPCM slurry (F=15 vol.%, $T_b=283K$)

度 η_a の関係を示す。粒子濃度の増大に伴ってスラリーの見かけ粘度は上昇する。粒子濃度が比較的低く、粒子の分散状態が良好な微細粒子のスラリー流れでは、スラリー粘度と配管流動圧力損失や流動様式（層流または乱流）との関係が水などのニュートン流体と同様に取り扱いが可能な場合が多く、この場合は粘度上昇に伴って流体の乱流運動が抑制される傾向にあることが報告されている (Aude et al., 1971)。Fig. 4 はスラリーのせん断速度 $\dot{\gamma}$ とせん断応力 τ の関係を分析した結果である。粒子濃度 $F=15\text{vol.}\%$ 以下のスラリーは、 τ 値の増加につれて $\dot{\gamma}$ 値が線形的に増大するニュートン流体としての粘性特性を示した。Fig. 5 は MCPCM スラリー ($F=15\text{vol.}\%$) を流動させて求めた管摩擦係数 f とレイノルズ数 Re の関係である。なお、 Re 値は Table 3 の見かけ粘度 η_a を用いて算出している。スラリーの乱流状態は $Re=2500$ 以上において安定して保たれ、管摩擦係数 f は Blasius 式の値に良く一致した。したがって、実験に用いた MCPCM スラリーはニュートン流体としての取り扱いが可能であると考えられる。Fig. 6 に水粘度 η_t およびスラリー見

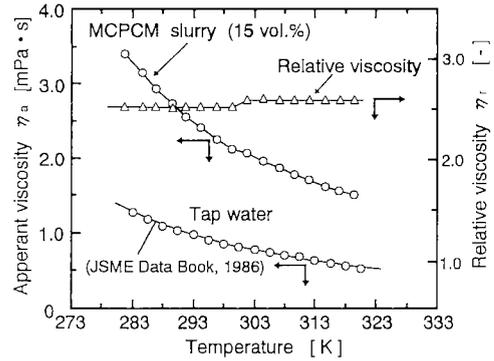


Fig. 6 Effect of temperature on apparent viscosity of 15 vol.% MCPCM slurry and relative viscosity

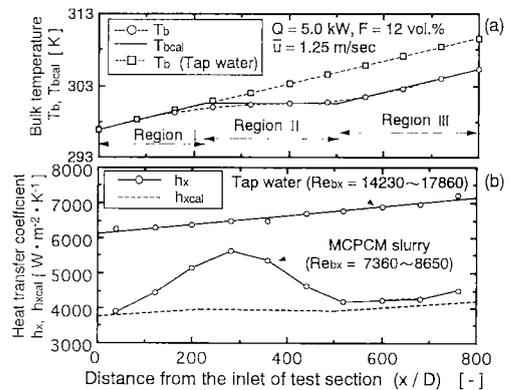


Fig. 7 (a) Measured bulk temperature T_b and calculated bulk temperature $T_{b,cal}$ profiles of 12.0 vol.% MCPCM slurry. (b) Heat transfer coefficients $h_x, h_{x,cal}$ comparison.

け粘度 η_a と比粘度 $\eta_r (= \eta_a / \eta_t)$ の温度依存性を示す。PCM の融点付近では相変化に伴う粒子体積変化の影響で η_r 値に若干の変化 (約 3% 程度) が認められるが、スラリー粘度と水粘度とは相関性が高く、 η_r 値はほぼ一定値を示した。

後節に示す実験結果との比較に用いた混合平均温度および熱伝達係数の理論値の計算では、スラリー物性値の温度変化を単純化して考慮するために、水の熱伝導率 k_f および水粘度 η_t の温度変化、および固-液相変化に伴う PCM の物性値変化のみを考慮した。したがって、スラリー粘度 η_b については実測して求めた比粘度 η_r を用いて $\eta_b = \eta_r \cdot \eta_t$ として算出している。スラリーの平均流速 \bar{u} および質量流量 m は体積流量を計測し、PCM が固相状態でのスラリー密度を用いて推算した。局所レイノルズ数は $Re_{bx} = \rho_{bx} \bar{u} D / \eta_{bx}$ と定義した。

3. 実験結果および考察

Fig. 7(a) に加熱試験部を同一流速で流れる水道水および MCPCM スラリー (粒子濃度 $F=12\text{vol.}\%$) の混合平

Table 4 Calculated bulk temperature T_{bcal} equations and length of each region in Fig. 7(a)

(Region I: $0 \leq X < L_1$)	
$T_{bcal}(x) = T_{b1} + \frac{Q}{mC_{pb}} \cdot \frac{x}{L}$	(5)
$L_1 = \frac{mC_{pb}(T_m - T_{b1})}{Q}$	(6)
(Region II: $L_1 \leq X < L_1 + L_2$)	
$T_{bcal}(x) = T_m$	(7)
$\frac{L_2}{L} = \frac{mC_{pcm}\lambda}{Q}$	(8)
(Region III: $L_1 + L_2 \leq X$)	
$T_{bcal}(x) = T_m + \frac{Q}{mC_{pcm}\lambda} \cdot \frac{x - (L_1 + L_2)}{L}$	(9)
$L_3 = L - (L_1 + L_2)$	(10)

均温度 T_b を示す。MCPCM スラリーの T_b 値は試験部入口から上昇し、融点付近においては融解潜熱吸収の影響で平衡値を示している。同図に示す計算値 T_{bcal} は、図中の各領域 I~III について **Table 4** の式系 (Milligan et al., 1994; Choi et al., 1994) を用いて計算された値である。計算値 T_{bcal} は個々の MCPCM の凝固および融解が融点 T_m で瞬時に行われる場合、すなわち凝固において過冷却がなく、融解は融点到達直後に瞬時に終了すると仮定して得られる値である。微細粒子である個々の MCPCM の相変化完了に要する時間は非常に短いと考えられるため、 T_{bcal} 値と T_b 値の上昇傾向は良く一致している。ただし、各領域間の境界付近では実測値と計算値との間に較差が生じた。これは温度分布測定での空間分解能の問題よりはむしろ実際の粒子の融解には高分子被膜の熱伝達性および粒子内 PCM 中の熱伝導性の影響によって融点以上の温度である程度の時間が必要であること (Yoshida, 1990)、また、凝固において過冷却 (過冷却度 5 K) が認められることが原因であると考えられる。管径方向のスラリー温度差が大きいため、領域 I では管中心付近の温度が融点以下の場合でも管壁近傍温度が融点以上となる。したがって、乱流混合される MCPCM の融解、再凝固が瞬時に起る場合には T_b は T_{bcal} に近い値を示すと考えられるが、過冷却のために再凝固に伴う潜熱放出がなく、 T_b は T_{bcal} より低い値で測定されると考えられる。この傾向は、Goel ら (Goel et al., 1994) の報告でも指摘されている。

Fig. 7(b) は各流体の熱伝達係数である。図に示される熱伝達係数 h_x は管壁からの熱流束 q_w と管内壁温度 T_{wx} および計測された $T_b(x)$ を用いて Eq.(11) で求められた値である。

$$h_x = \frac{q_w}{T_{wx} - T_{bx}} \quad (11)$$

前述のとおり、Eq.(11)中の T_{bx} は流路出口に設けられた混合容器内で測定されるため、実際には壁温 T_{wx} の測定位置より下流側へ離れた位置での測定値である。MCPCM

スラリーを用いた実験の場合、スラリーが壁温測定位置から混合容器入口まで流動して容器内で混合される間の時間内に MCPCM の融解遅れの影響で潜熱吸収が進行することが考えられる。このため、 T_{bx} 値は T_{wx} 値と同位置かつ同時点で測定される真の混合平均温度より低い値を示すことが予想され、 h_x 値は実際より低い値で求められる傾向にあると推察される。

MCPCM スラリーの h_x 値は T_{bx} および T_{bcal} 値が融点に近づくにつれて増大し、 T_{bcal} 値が融点に到達した位置 ($x/D=223$) 付近で最大値を示した。これは、スラリー温度の上昇に伴って管壁近傍で融解潜熱吸収を開始する MCPCM 粒子の個数が多くなり、この付近においてスラリーの実効的な比熱 $C_{p,eff}$ が最大となるためと考えられる。すなわち、潜熱吸収の影響で管壁近傍温度が低下する効果が最大になるためである。この位置より下流では、相変化が終了した粒子の個数密度が増大するために $C_{p,eff}$ は減少し、熱伝達係数は低減している。同図の h_{xcal} 値は T_{bcal} 値に対応する MCPCM スラリーの各物性値を用いて Eq.(3) によって計算された値であり、相変化を伴わない粒子スラリーに相当する値である。 h_x と h_{xcal} を比較した場合、スラリー中の全粒子の融解後 ($x/D > 500$) には相変化潜熱の影響がないために h_x は h_{xcal} に近い値を示した。以上から、相変化潜熱の影響による熱伝達係数の増大傾向は h_x と h_{xcal} の比較において明確であり、相変化を伴わないスラリーの場合と比較して MCPCM の相変化潜熱の影響による伝熱促進効果が認められる結果となった。同一流速で流れる水道水との比較では、粒子混入に伴う流体粘度の増大のために、相変化を伴わない場合には熱伝達係数が低くなる。しかし、相変化時では伝熱促進効果によってスラリーの熱伝達係数が水道水の値に近づいている。

Fig. 8 は、熱入力 Q を低下させた結果である。**Fig. 8(a)** に示すとおり、管壁からの熱流束が小さく管径方向のスラリー温度差が小さい場合には過冷却の影響が小さ

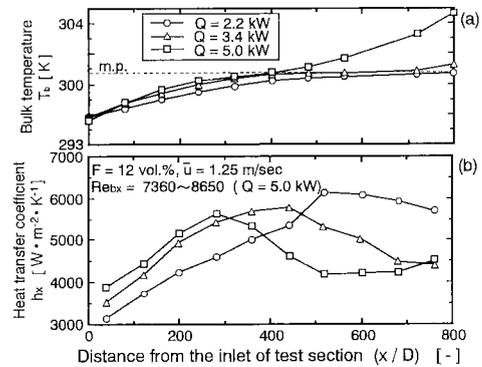
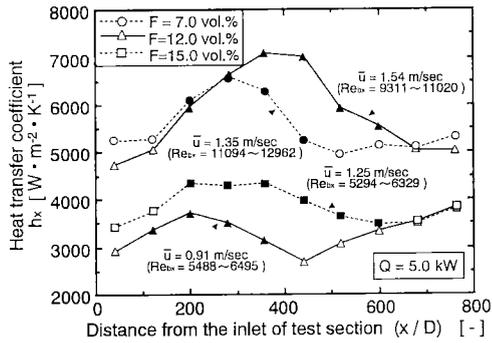
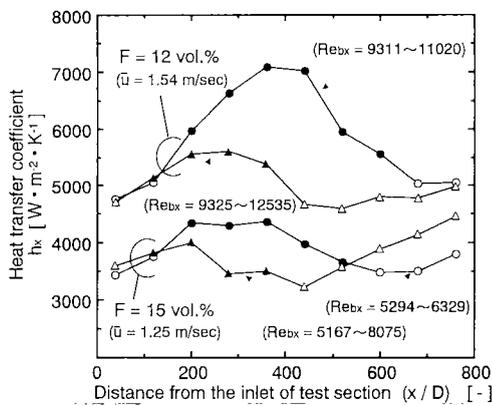


Fig. 8 (a) Measured bulk temperature T_b profiles of 12.0 vol.% MCPCM slurry for the same flow rates. Heating rates were 2.2, 3.4, 5.0 kW. (b) Heat transfer coefficients h_x



●▲■: during phase change (Region II)
Fig. 9 Heat transfer coefficients h_x of 7.0(○), 12.0(△), 15.0(□) vol.% slurries for the different Reynolds numbers Re_{bx} .



○● Q=5.0kW, △▲ Q=8.8kW
Fig. 10 Heat transfer coefficients h_x of 12.0, 15.0 vol.% slurries with the heating rates of 5.0, 8.8kW.

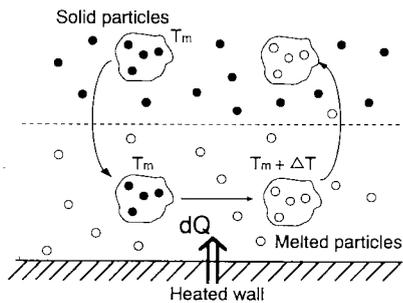


Fig. 11 Schematic diagram of the postulated turbulent exchange and MCPCM slurry melting process.

くなるため、 T_b 値の平衡領域は明確になる。**Fig. 8(b)**では熱入力 Q の低下に伴って全粒子の融解に要する領域が拡張し、相変化に伴い熱伝達係数が增大する区間が長くなる結果が示されている。

Fig. 9 は粒子濃度 $F=12.0\text{vol.}\%$ のスラリーの平均流速 \bar{u} を変化させ、レイノルズ数 Re_{bx} を $F=7.0, 15.0\text{vol.}\%$ の各スラリーと同程度に調整した上で熱伝達係数値を比較した結果である。図中に示した Re_{bx} 値は試験部

入口および出口での値である。なお、熱入力 ($Q=5.0\text{kW}$) および試験部入口でのスラリー温度 ($T_b=297\text{K}$) は同一とした。また、**Fig. 7(a)** で示した領域 II に対応する相変化途中の測定値を黒塗りで示した。 Re_{bx} 値がほぼ同一の場合では粒子濃度すなわち PCM 濃度が高いほど相変化潜熱の影響が大きく、 h_x 値の増大変化は大きくなる。一方、スラリーの平均流速 \bar{u} が低下すると h_x 値の増大変化が小さくなる。これは、 Re_{bx} 値の低下に伴ってスラリー流れの乱れが低減する結果として、単位時間あたり管中心部から管壁近傍に流入する粒子個数が低減するために伝熱促進効果が抑えられることが原因と考えられる。 $F=15.0\text{vol.}\%$ の場合は PCM 濃度が最も高いが、他のスラリーより粘度が高いために C 値が同程度でも Re_{bx} 値は小さくなることによって h_x 値の増大変化はそれほど大きくなり結果となっている。なお、全粒子の相変化後に熱伝達係数の増加が認められるのは、スラリー温度の上昇に伴い粘度が低下し、 Re_{bx} 値が増加するためである。以上のように、相変化に伴う伝熱促進効果の度合いは乱流の乱れの程度に依存することが示された。

Fig. 10 は熱入力 Q を大きくした場合の結果である。 Q 値の増大に伴って h_x 値の増大変化は小さくなっている。これは、**Fig. 11** に示すとおり乱流の場合において管壁近傍に流入した乱流流体塊の温度上昇量 ΔT が Q 値の増加に伴って増大し、Eq.(2) で表される実効的な比熱 $C_{p\text{eff}}$ での相変化前後の温度差 ΔT が増大する結果として $C_{p\text{eff}}$ 値が低下することが原因であると解釈できる。同様の結果が Colvin ら (Colvin et al., 1992) の層流実験でも報告されている。

結 言

相変化を伴う MCPCM スラリーの乱流熱伝達特性を実験的に評価した。乱流の場合において MCPCM の相変化潜熱の影響による熱伝達係数の増大すなわち伝熱促進効果が確認された。粒子濃度の増加に伴いスラリーの熱容量は増大し、伝熱促進に寄与する相変化潜熱の影響は大きくなる。しかし、スラリー粘度の増加に伴い流れの乱れが低減し、流れの中心部から伝熱面近傍に流入して相変化するスラリー量が低下する。このため、スラリー流量が限定される熱交換システムの場合、単純に粒子濃度を高めることが伝熱促進効果の増大には繋がらない。また、熱入力 Q の増大に伴って伝熱促進効果が抑えられるため、伝熱面積が限定される場合には単位時間あたりの交換熱量の増大に伴って伝熱促進効果が得られ難くなると予想できる。伝熱促進効果をさらに高めるためには、潜熱量の大きな相変化物質を用いるなどの MCPCM スラリー自体の開発と同時にスラリーを用いたシステムにおける運転条件などの最適化が重要となる。

〔謝 辞〕 本研究は通産省工業技術院ニューサンシャイン計画の一環として新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) から(財)省エネルギーセンターを通じて委託され実施したものであり、関係各位に感謝致します。また、MCPCM 試作に関して(株)日本カプセルプロダクツ、鷺谷昭二郎氏、中西真行氏の御協力に感謝致します。

Nomenclature

c	= concentration	[wt.%]
C_p	= specific heat	[J·kg ⁻¹]
$C_{p,eff}$	= effective specific heat of MCPCM slurry in Eq.(2)	[J·kg ⁻¹]
D	= internal diameter of tube	[m]
d_p	= MCPCM particles mean diameter	[m]
F	= volume concentration of particles	[vol.%]
f	= friction factor	[-]
L	= total length of test section or length of each region in Fig. 7(a)	[m]
h	= heat transfer coefficient	[W·m ⁻² ·K ⁻¹]
h_x	= value defined in Eq.(11)	[W·m ⁻² ·K ⁻¹]
$h_{x,cal}$	= calculated value with Eq.(3)	[W·m ⁻² ·K ⁻¹]
k	= thermal conductivity	[W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]
\dot{m}	= mass flow rate	[kg·s ⁻¹]
Nu	= Nusselt number (= hD/k)	[-]
$Nu_{x,c}$	= corrected local Nusselt number in Eq.(4)	[-]
Pr	= Prantle number (= $C_p\eta/k$)	[-]
Q	= heat input	[W]
q_w	= wall heat flux	[W·m ⁻²]
Re	= Reynolds number (= $\rho\bar{u}D/\eta$)	[-]
T_b	= measured local bulk temperature	[K]
$T_{b,cal}$	= calculated value with Eq.s in Table 4	[K]
T_m	= melting point of phase change material	[K]
\bar{u}	= average velocity	[m·s ⁻¹]
x	= axial distance from the inlet of testsection	[m]
$\dot{\gamma}$	= shear rate	[s ⁻¹]
ΔT	= temperature difference in Eq.(2)	[K]
ϵ	= fraction of MCPCMs undergoing phase change in Eq.(2)	[-]
η	= viscosity	[Pa·s]
η_a	= apparent viscosity of MCPCM slurry	[Pa·s]
η_r	= relative viscosity	[-]
λ	= heat of fusion	[J·kg ⁻¹]
ρ	= mass density	[kg·m ⁻³]
τ	= shear stress	[Pa]
ϕ	= volume fraction of particles	[-]
<Subscripts>		
1,2,3	= region I, II, III in Fig. 7(a), respectively	

b	= value at bulk temperature
f	= working fluid (water)
i	= inlet of test section
me	= wall material of MCPCM
p	= particle (core material and wall)
pcm	= phase change material core
w	= value at inner wall temperature of tube
x	= local

Literature cited

- Aude, T. C., N. T. Cowper, T. L. Thompson and E. J. Wasp; "Slurry Piping Systems: Trends, Design Methods, Guidelines," Chem. Engng, 74-90 (1971)
- Charunyakorn, P., S. Sengupta, S. K. Roy; "Forced Convection Heat Transfer in Microencapsulated Phase Change Material Slurries: Flow in Circular Ducts," Int. J. Heat Mass Transfer, 34, 819-833 (1991)
- Choi, E., Y. I. Cho; "Local Friction and Heat Transfer Behavior of Water in a Turbulent Pipe Flow with Large Heat Flux at the Wall," J. Heat Transfer, 117, 283-288 (1995)
- Choi, E., Y. I. Cho and H. G. Lorsch; "Forced Convection Heat Transfer with Phase-Change-Material Slurries: Turbulent Flow in a Circular Tube," Int. J. Heat Mass Transfer 37, 207-215 (1994)
- Colvin, D. P., J. C. Milligan and Y. G. Bryant; "Enhanced Heat Transport in Environmental Systems Using Microencapsulated Phase Change Materials," 22nd Int. Conf. Environmental Systems, 717-725, Seattle, USA (1992)
- Goel, M., S. K. Roy and S. Sengupta; "Laminar Forced Convection Heat Transfer in Microencapsulated Phase Change Material Suspensions," Int. J. Heat Mass Transfer, 37, 593-604 (1994)
- Holman, J. P.; Heat Transfer (5th Edn), p.174, McGraw-Hill, New York, USA (1981)
- Inaba, H. and S. Morita; "Evaluation of Thermophysical Properties of Fine Capsulated Latent Heat Storage Material and Water Mixture," Netsu Bussei, 9, 24-29 (1995)
- JSME ed.; JSME Data Book: Heat Transfer 4th Ed., p.331, Maruzen, Tokyo, Japan (1986)
- Kasza, K. E. and M. M. Chen; "Improvement of the Performance of Solar Energy for Waste Heat Transfer/Storage Fluid," Proc. ASME 6th Annual Solar Energy Division Conference, p.166, Las

Vegas, USA (1984)

- Maxwell, J. C.; A Treatise on Electricity and Magnetism (3rd Edn), 1, p.440-441, Dover Pub., New York, USA (1954)
- Milligan, J. C., D. P. Colvin and Y. G. Bryant; "Use of Two-Component Fluids of Microencapsulated Phase-Change Materials for Heat Transfer in Spacecraft Thermal Systems," AIAA Paper No. 94-2004 (1994)
- The Soc. Thermophysical Properties,; Thermophysical Properties Handbook., Youkendo, Tokyo,

Japan (1994)

- Yamagishi Y., T. Sugeno, T. Ishige, H. Takeuchi, A. T. Pyatenko; "An Evaluation of microencapsulated PCM for Use in Cold Energy Transportation Medium," Proc. IECEC 96, 2077-2083, Washington D. C. USA (1996)
- Yoshida, M., "High-Efficiency Heat Transfer Fluid Containing Micro-encapsulated Phase Change material (2)," Kagaku-kougaku Symposium Series 23, 37-41 (1990)

Forced Convection Heat Transfer with Microencapsulated Phase-Change-Material Slurries: Turbulent Flow in a Circular Tube

Key Words: microcapsule, phase change material, slurry, heat transfer, turbulent

YASUSHI YAMAGISHI¹, TOMOHISA SUGENO¹, HIROMI TAKEUCHI²,
and ALEXANDER T. PYATENKO²

¹*Daido Hoxan Inc., Chitose, Japan, 066*

²*Hokkaido National Industrial Research Institute, Sapporo 062*

An experimental study using a slurry of micro-encapsulated phase change material (MCPCM) in water is conducted in order to investigate the increase in convection heat transfer coefficients of slurry flows as well as the increase in thermal capacity of a slurry by using the latent heat from a solid-liquid phase change material (PCM). Experiments were done for turbulent, hydrodynamically fully developed flows in a circular tube with constant wall heat flux. Local convective heat transfer coefficients were measured along the heating test section in order to study the effects of the melting phenomena inside MCPCMs. Experimental data are presented for various particle concentrations, slurry flow rates, and heating rates. Results show that an increase in the local convective heat transfer coefficient is found when the MCPCMs melted. Enhancement of heat transfer due to phase change is affected to varying degrees by Reynolds numbers of slurry flows, the fraction of PCM which is solid phase and heating rates. This paper provides and presents an explanation on the physical mechanism of the convective heat transfer enhancement due to the phase change of MCPCMs and a set of data available for the adjustments of system operating conditions for optimum heat transfer performance.

外部発表論文の要旨

Preparation of Slow Release Microcapsules Containing Nutrient by Fluidized Bed Coating Method

流動コーティング法による徐放型含栄養塩マイクロカプセルの調製

Yuji Yokota, Katsuji Ishibashi¹, Josie L. Pondevida², Cecile F. Alfonso²,
Leonora G. Dominguez², Katsutoshi Yamada, Shigenobu Tanaka

¹HOKTAC, ²ITDI (Philippine)

PICChE Journal, 1, (4), 57~67 (1997)

流動コーティング法による水溶性肥料成分（硫酸等）を含む徐放型マイクロカプセルを調製した。カプセルの芯物質は、粉末化したモミ殻と硫酸にバインダーとして可溶性澱粉を加え粒状化した。コーティング法は、ボトムスプレー方式とトップスプレー方式を用いた。コーティング剤は、エチルセルロースとポリスチレンを使用した。

コーティング効率は、ボトムスプレー方式の方がトップスプレー方式よりも高かった。また、徐放性はエチルセルロースの方がポリスチレンよりも高かった。

キーワード：マイクロカプセル，栄養塩，徐放性，スプレーコーティング

Molecules which Expression Levels Change by Cold Treatment in Yeast and Mammalian Cells

酵母およびほ乳類動物細胞において低温処理により発現レベルが変化する分子

Satoru Ohgiya, T. Goda, Y. Ohsaka, Tamotsu Hoshino, Kozo Ishizaki

Yeast, 13, S96 (1997)

酵母及びほ乳類動物細胞に低温ショックを与えた時に、低温ショック処理サンプルに特異的に多い mRNA をスクリーニングした。酵母の場合には differential display 法を、ほ乳類動物細胞の場合には cDNA subtraction 法を用いてスクリーニングを行い、それぞれ数個のクローンを単離した。それぞれの塩基配列を解析し、DNA データベースに登録されている塩基配列と比較したところ、リボソーム RNA やタンパク質延長因子であることがわかった。

キーワード：低温ショック，ディファレンシャル・ディスプレイ，サブトラクション，酵母，メッセンジャー RNA

Structure and Compositional Analysis of In-Sb Alloys Produced by Directional Solidification in Microgravity and Normal Gravity Conditions

微小重力環境下と常重力環境下にて熔融凝固した In-Sb 合金の構造と組成分析

Hideki Minagawa, Yoshikazu Suzuki, Katsuyoshi Shimokawa,
Yoshinobu Ueda, Jiro Nagao, Junichi Kawabata
Microgravity Science and Technology, IX, (2), 58~61 (1997)

高品質合金の合成においては熔融金属からの凝固が一般的に非常に困難です。何故なら、熔融金属の攪拌や初晶成長にともなう相分離、不均一核成長等を制御することが困難であるからです。しかしながら、最近、結晶密度や熔融体密度の相違に起因する対流や比重分離を抑制するために微小重力環境下において熔融金属を凝固し合金を合成する実験が行われています。本研究では北海道工業技術研究所の1.37秒の落下実験装置を用いて均一なインジウム-アンチモン合金の合成を行いました。さらに、熱力学的な準平衡状態での高品質な InSb 合金合成技術の開発も行いました。

In-Sb 合金材料は In-P 等と並んで赤外線検出器やホール素子などとして非常に有用な材料です。電子材料として通常使用されている In-Sb は In(50at.%) - Sb(50at.%) という組成で使用されています。従って、In-Sb 合金の作製においては、Sb の初期凝固、In-Sb 系共晶合金の初期成長にともなう溶融体中の相分離が時間とともに進行し、不均一な材料を生じることが問題視されています。この合金材料の合成を微小重力下で超高真空環境下での熔融・凝固処理を行うことで、相分離を抑制し均一な合金材料を作製することを試みました。

微小重力下で In-Sb 合金を作製した場合においては非常に均一な構造・組成が得られ、結晶構造は X 線ラウエ分析からほぼ単結晶と同じ構造を有することが確認されました。一方、常重力下で作製した In-Sb 合金は組成・結晶性が非常に不均一であり、多数の気泡が確認されます。

短時間微小重力環境を利用することで簡単に、しかも短時間で高品質の InSb 合金が合成できることが本研究から明らかとなりました。

キーワード：インジウムアンチモン，超高真空，落下塔，微小重力

Kinetics of High-Conversion Hydrocracking of Bitumen

ビチューメン水素化分解反応の高転化率における反応速度論

Hiroshi Nagaishi, Edward W. Chan¹, Emerson C. Sanford², Murray R. Gray²

¹Syncrud Canada Ltd. ²University of Alberta

Energy & Fuels, 11, 402~410 (1997)

タールサンドビチューメンの水素化分解において、とくに高転化率 (90%以上) での残さ成分の転化反応および蒸留成分収率の速度論を展開するために、1 L の流通式攪拌型反応器を用いて多段階反応操作を行ない反応速度の測定を行った。すなわち、第 1 回目の反応で得られた液状生成物を再度、2 回目の反応試料として用い、順次生成物を次の反応物として用いて多段階で水素化分解反応を行った。触媒には、Ni/Mo 担持の γ -アルミナを用い、触媒を用いないときと比較した。得られた液状生成物は蒸留分別、元素分析および¹³C-NMR を用いて分析した。反応温度における反応器内の生成物の蒸発を考慮して液の滞留時間を補正して残さ転化反応の見かけの一次反応速度定数を求めたところ、速度定数は転化率の増加とともに減少した。この減少は、触媒の有無に拘わらず残さ中の芳香族炭素量と相関があった。触媒存在下での硫黄化合物の転化反応については、チオフェン型硫黄からサルファイド型硫黄への単純な転化反応モデルによって説明できた。

キーワード：ビチューメン，残さ転化反応，水素化分解，反応速度論

Theory of Donor Fluorescence Governed by Discrete Energy Transfer

ガラスに添加した希土類イオン間の離散的エネルギー伝達を基礎とする ドナー蛍光の理論

Kazuhiko Tonooka, Koji Yamada¹, Yousuke Kato¹,
Tomokazu Hayakawa¹, Norihiro Kamata¹
¹埼玉大学

J. Opt. Soc. Am. B, 14, 713~721 (1997)

エネルギー・ドナーとエネルギー・アクセプタの距離に依存するエネルギー伝達確率を統計的に扱うことにより、ガラスに添加した希土類イオンのエネルギー・ドナーとしての応答を表現できるモデルを構築した。ドナーとアクセプタの空間的な相互配置を表す分布関数については、ドナーに対しての第4近接アクセプタまでを考慮した。励起エネルギーが離散的に伝達されることが、エネルギー・ドナーのマクロな応答に特徴的な非線形性にとって本質的に重要であることがわかった。テルビウム蛍光について、連続光励起による定常状態およびパルス応答の実験結果をこのモデルにあてはめたところ、エネルギー伝達の臨界距離とアクセプタのエネルギー緩和速度をフィッティング・パラメータとして良好な一致を得た。エネルギー伝達の距離依存性は、テルビウムからネオジウムへの伝達およびテルビウム間の伝達で、ほぼ8乗に比例することがわかった。このモデルによれば、実験結果を説明するためにはドナーから第2近接アクセプタまでのエネルギー伝達を考慮すれば十分であった。

キーワード：離散的エネルギー伝達、希土類イオン、ドナー蛍光、分布関数

Dissolution Mechanisms of CO₂ Molecules in Water Containing CO₂ Hydrates

CO₂ ハイドレート存在下での水中への CO₂ 分子溶解機構

Tsutomu Uchida, Akifumi Takagi¹, Shinji Mae¹, Jun'ichi Kawabata¹
¹北海道大学・工学

Energy Convers. Mgmt., 38, S307~S312 (1997)

CO₂の溶解した水溶液中のラマン分光測定を行った。その結果、CO₂ハイドレートの共存する系としない系とにおいてCO₂伸縮振動に変化がみられた。これはCO₂分子の周囲における水の構造が、ハイドレート共存下では結晶構造を残しているためと考えられた。

キーワード：CO₂、水、CO₂ハイドレート、ラマン分光、CO₂溶解度

改良型3段燃焼法 (ITS) による気泡流動層石炭燃焼装置からの N₂O と NO_x 発生量の同時低減

—最適操作条件と反応シミュレーション—

平間 利昌, 細田 英雄, 中西 治¹, 澤田 由佳子¹, 二宮 善彦¹

¹中部大学・工業化学科

化学工学会論文集, **23**, 413~420 (1997)

流動層石炭燃焼においては、従来からその対策が重要視されてきた酸化窒素 (NO_x) に加えて、オゾン層破壊と温暖化の原因物質としての亜酸化窒素 (N₂O) の発生抑制が課題になってきている。本研究では気泡流動層石炭燃焼装置からの NO_x と N₂O 発生量の同時低減に対して、燃焼法改善など種々の方法を検討した。その結果、燃焼用空気を3段階に分割供給し、二次空気と一緒に付加燃料を供給してフリーボードの温度を酸素不足状態で高温化する改良型3段燃焼法 (ITS) が最も有効であることが明らかになった。

内径が16cmの装置で改良型3段燃焼の最適操作条件を検討し、一次燃料に対する一次空気の量論比を1程度、二次空気を付加 (二次) 燃料に対する量論比で0.7程度とし、二次燃焼域の温度を925°C以上に保てば、N₂O 発生は約90%、同時に NO_x は約60%低減された。このような反応を素反応燃焼モデルで解析した結果、N₂O の低減には高温還元雰囲気での二次燃焼域での熱分解を含めた気相反応が、さらに NO_x の低減にはチャーとの気固反応及び気固接触反応が寄与していることがわかった。

キーワード：流動層燃焼, 石炭, N₂O, NO_x, 3段燃焼, 付加燃料

メタンハイドレートの基礎物性

—結晶構造・組成・安定領域・物性測定に関する実験的研究—

内田 努

日本エネルギー学会誌, **76**, 362~370 (1997)

ガスハイドレートの物性研究について、主に実験的アプローチによるものをレビューした。結晶構造と組成からはガスハイドレート中のガス量を見積ることができる。安定領域はハイドレートの熱力学的測定から推測される。実際のハイドレート存在領域は、BSRと呼ばれる弾性波の測定から行われるため、ハイドレート、水、ガス、及び堆積物の力学的性質が必要になる。ガスハイドレートの熱特性は、近年ハイドレートの存在量を船上で見積るために利用されている。

キーワード：メタンハイドレート, 物性, 結晶構造, ハイドレート組成

Comparative Study on Cytochrome Content of Alkaliphilic *Bacillus* Strains

好アルカリ性 *Bacillus* 属細菌のチトクロム含量の比較

Isao Yumoto, K. Nakajima¹, Koji Ikeda

¹生命工学工業技術研究所

Journal of Fermentation and Bioengineering, **83**, 466~469 (1997)

DNA の G+C 含量が34.4%から45.3%までの広範囲の好アルカリ性 *Bacillus* 属細菌のチトクロム含量を測定した。G+C 含量が36%前後の通性好アルカリ細菌 4 株と G+C 含量が41.4%の絶対好アルカリ性細菌 1 株が供試した好アルカリ性細菌の中で比較的高い全チトクロム含量を示した ($0.3\text{nmol} \cdot \text{mg cells}^{-1}$ 以上)。特に、他の菌株と比較してそれらの菌株はチトクロム *a* についてはそれほど高い含量を示さなかったが、高いチトクロム *b* および *c* 含量を示した。供試した好アルカリ性細菌のチトクロム含量は G+C 含量が40%前後の 2 株をのぞき中性細菌である *Bacillus subtilis* よりかなり高い値を示した。以上の結果は好アルカリ性細菌が高アルカリ環境に適応するためのエネルギー獲得における戦略には種々の様式が存在すること及びある特定の種の好アルカリ性菌においては、チトクロム *b* および *c* がエネルギー獲得上重要な役割をはたしていることを示唆している。

キーワード：好アルカリ性細菌，バチルス，チトクロム

Improvement in the Expression Efficiency of Mammalian Cytochrome P450 and NADPH-cytochrome P450 Oxidoreductase in *Saccharomyces cerevisiae*

酵母におけるほ乳類動物細胞チトクローム P450 と NADPH チトクローム P450還元酵素の発現効率の向上

Satoru Ohgiya, T. Kii¹, T. Goda, Tamotsu Hoshino, K. Hamabuchi¹,

H. Yokota¹, A. Yuasa¹, Kozo Ishizaki

¹酪農学園大学・獣医学科

Biotechnology Lett., **19**, 437~441 (1997)

ほ乳類動物のチトクローム P450 の cDNA から非翻訳領域を一部あるいは全部除去した cDNA 変異体を作成した。それらを酵母発現ベクターへ挿入後、酵母へ導入し、P450 を発現させたところ、非翻訳領域を除去することによって発現量が増加することを見出した。また、P450還元酵素 cDNA についても同様に非翻訳領域を除去することにより発現量が増加するという効果を確認した。

キーワード：発現，酵母，チトクローム P 450，チトクローム P 450 還元酵素，非翻訳領域

Synthesis and characterization of polyamides based on cubane-1,4-dicarboxylic acid

キュバン-1,4-ジカルボン酸を主鎖とするポリアミドの合成とキャラクターゼーション

Harumi Kaga, T. Kakuchi¹, W. Hirahata¹, S. Yano²

¹北海道大学・地球環境 ²奈良女子大学

Polymer Bulletin, **38**, 651~655 (1997)

キュバン-1,4-ジカルボン酸と芳香族ジアミンとの重縮合により、キュバン骨格を主鎖とするポリアミドを合成しその特徴を調べた。1,4-フェニレンジアミン由来の棒状のポリアミドは、大きな分子量を有し結晶性も高かった。これに対し、4,4'-スルフォニルジアニリンや9,9'-ビス(4-アミノフェニル)フローレンのようにフレキシブルあるいは嵩だかいジアミン由来のポリアミドは、比較的小さな分子量を持ち、溶媒に対する良好な溶解性を示した。キュバンポリアミドをロジウム触媒で処理すると、定量的にキュバン骨格がシクロオクタテトラエンに変換され、シクロオクタテトラエンを主鎖とするポリアミドが得られた。

キーワード：キュバン-1,4-ジカルボン酸，芳香族ジアミン，ポリアミド，シクロオクタテトラエン

Synthesis and Modification of New Biodegradable Copolymers: Serine/Glycolic acid Based Copolymers

新規な生分解性ポリマーの合成と修飾： セリン・グリコール酸を単量体とする共重合体

G. John¹, Sakae Tsuda, Mikio Morita

¹STA フェロ-研究員

J. poly. Scie; Chemistry, **35**, 1901~1907 (1997)

3-(O-benzyl)-L-serinylmorpholine-2,5-dione の開環重合と、これと L-lactide 並びに ϵ -caprolactone との開環共重合によって 3-(O-benzyl)-L-serine と Glycolic acid を単量体を含む新しい生分解性ポリマーを合成した。前者の開環重合はオクチル酸錫を触媒として、先ず165°Cで3 min 加熱して熔融し、その後130-165°Cで48h 反応させた。3-(O-benzyl)-L-serine と Glycolic acid から成る数平均分子量 $M_n=4,000$ の交互性コポリマーを得た。同じくオクチル酸錫を触媒とした後者の開環共重合では3-(O-benzyl)-L-serine, Glycolic acid, L-lactide あるいは ϵ -caprolactone から成るランダムコポリマーが得られ、165°Cで3 min 加熱熔融後130°Cで合成された。さらに、生成ポリマーSerine 残基の保護基3-(O-benzyl)を水素化脱ベンジルして水酸基を露出させアクリル基を導入した。この修飾ポリマーの光照射により架橋構造ポリマーが調製でき、これらは薬剤のマイクロカプセル化材など医用材料としての利用が期待できる。

キーワード：生分解性ポリマー，セリン，グリコール酸，ラクチド，カプロラクトン，開環重合

Physical Property Measurements on CO₂ Clathrate Hydrates. Review of Crystallography, Hydration Number, and Mechanical Properties

CO₂ クラスレートハイドレートの結晶学，水和数及び力学的性質に関するレビュー

Tsutomu Uchida

Water Management, 17, 343~352 (1997)

CO₂ハイドレートの物性に関する実験的研究についてレビューした。これらの物性測定研究は、CO₂海洋貯留研究を推進するために非常に有効である。結晶構造と水和数測定は、CO₂ハイドレートの密度を見積るために必要である。液体CO₂と水との界面に生成されるCO₂ハイドレート膜の力学的性質は、深海底へCO₂を貯留する際に重要な知見を与える。ガスハイドレートに関する物性的な問題についてさらに解説するため、CO₂ハイドレート以外のガスハイドレートに関する研究についても言及した。

キーワード：CO₂クラスレートハイドレート，結晶構造，水和数，力学的性質

微小重力下での粉体操作を行う際の諸現象

武内 洋

粉体と工業, 29, 6, 21~25 (1997)

微小重力下で粉体操作について実験的検討を行うのには二つの目的がある。第1は宇宙空間あるいは月面上で材料の創製を行ったり、資源・エネルギーを採取する場合に、粉体の輸送、供給、混合、分級、分散、流動化、振動等のいわゆる単位操作が不可欠である。このような操作は古来から暗黙のうちに重力を利用したり、考慮したりして地上で発展してきた。ところが、微小重力環境での操作を行う場合でも粉体に何らかの外力を与えなければ粉体は運動をせず目的は達せられない。外力には遠心力、振動による力、空気などの気体による体積力等が考えられるが、微小重力環境で粉体にこのような外力を与える操作に関してはほとんどデータがなく、有用な知見を得る必要がある。

第2に、微小重力環境では複雑な現象を重力の影響無しに観察することができるので、ある工夫をすれば固気二相流のような地上では複雑な系から現象を単純化することも可能となり、地上での粉体現象の解明がすすみ工業分野への貢献も期待できる。

本稿では、筆者らが行ったいくつかの実験の中から地上では見ることのできない現象を紹介する。さらに、地上現象の解明のための試みの一つとして、常重力から微小重力環境への遷移過程を利用した例を紹介し、微小重力環境を複雑な地上での粉体現象の解明の一手段として用いる可能性について討論する参考としたい。

キーワード：微小重力，粒子，飛び出し，粒子群

微小重力場を利用した燃焼合成法による Ti - Ni 化合物の創製に関する研究 (受賞記念講演論文)

鈴木 良和, 下川 勝義, 植田 芳信
粉体および粉末冶金, 44, 523~529 (1997)

要旨：粉末冶金法によるセラミック材料や金属間化合物の製造に、燃焼合成法 (SHS プロセス) が用いられている。著者らは Ni-Ti 圧粉体の SHS プロセスによる高速反応機構を調べ、落下塔による微小重力場で多孔質な形状記憶合金を作製した。本研究における SHS プロセスの適用で、短時間微小重力実験での急速加熱・冷却の効果を効率良く利用することが出来た。本報告では、著者らが開発した Ti-Ni 化合物の作製に、SHS 反応と微小重力場を適用した新しい製造法について、最近の研究動向を記述した。

キーワード：燃焼合成法, 微小重力, 落下塔, Ti-Ni, 金属間化合物

Purification and Characterization of a Lipolytic Enzyme Active at Low Temperature from Norwegian *Typhula ishkariensis* Group III Strain

ノルウェー産雪腐病菌 (チフラ イシカリエンシス グループIII) 由来低温活性脂質分解酵素の精製と性質

Tamotsu Hoshino, A.M.Tronsmo¹, N.Matsumoto², T.Sakamoto, Satoru Ohgiya, Kozo Ishizaki

¹ノルウェー作物研究所 ²農業環境技術研究所

European. J. Plant Pathology, 103, 357~361 (1997)

雪腐病菌 *Typhula ishkariensis* グループIII 6-1-1株培養濾液より、菌体外低温活性脂質分解酵素を精製した。本酵素の分子量は SDS-PAGE にて約83 kDa であり、p-ニトロフェニルパルミチン酸を基質として用いたときには30°Cにおいて酵素活性が最も高かった。培養温度である 4°Cでは最大活性の約23%の活性を示すことから、本酵素は新規の低温活性酵素である。

キーワード：脂質分解酵素、雪腐病菌、チフラ イシカリエンシス

北海道工業技術研究所報告

第72号

平成11年1月

発行 工業技術院北海道工業技術研究所

〒062-8517 札幌市豊平区月寒2条17丁目2番1号

TEL 011(857)8400

FAX 011(857)8900

