

氏 名	藤 重 晴 昭 ふじ しげ はる あき
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 61 号
学位授与の日付	昭 和 40 年 9 月 28 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	固一気相不均一反応の工業反応速度論的研究

論文調査委員 (主 査) 教授 竹崎 嘉真 教授 福井 謙一 教授 永田 進治

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、固体粒子とガスとが反応して粒子内に固体の反応生成物を生成するようなパイ焼反応に関する工業反応速度論的解析について論じたもので、緒言および5章よりなっている。

緒言においては、パイ焼反応に関する工業反応速度論的な研究の重要性について述べ、本論文の目的と内容について簡単に説明している。

第1章では、最も単純な、単一粒子とガスとの定温反応速度について論じている。一般に、この種の反応は反応機構が複雑で単純な過程に分けて考えることが困難であるので厳密な解析はできないが、著者は(1) 粒子表面のガス境界膜中の反応ガスの拡散、(2) 粒子内への反応ガスの拡散、(3) 粒子内での固体と反応ガスの化学反応の3つの単純な過程に分けて考え、さらに(1)の過程は実験条件を適当に選ぶことによって無視できることを実証し、(2)、(3)の過程のみを考えて非定常状態的取扱をして若干の近似のもとに速度式を導いた。解析の途中で行った近似の妥当性についても論じている。

この速度式を用いて磁硫鉄鉱、セン亜鉛鉱、銅マット等の酸化脱硫の詳細な実験結果を解析して満足すべき結果が得られることを示し、この解析法の妥当性を実証している。さらに磁硫鉄鉱の酸化脱硫焼鉱のX線回折、磁気分析、顕微鏡観察を行って反応過程の機構や反応界面の状態等についても検討し、これらの考察から得られた知見が反応速度の解析結果から矛盾なく説明できることを示して解析法、解析結果の妥当性を実証している。なお、粒径に分布があり単一粒子として取扱えない場合の近似速度式を提案し、この速度式の精度を実験によって検証している。

第2章では、粒子層の厚みが総括反応速度に影響をおよぼし、第1章で導いた速度式では解析できないような粒子堆積層のパイ焼反応に関する速度論的解析について述べている。厳密な解析が困難であるので、著者は粒子堆積層を平板と近似し、反応過程が(1) 平板内の反応ガスの拡散、(2) 平板内での固体とガスとの化学反応の2つの過程からなるものと近似して非定常状態的取扱のもとに速度式を導いている。この速度式を用いて磁硫鉄鉱の粒子堆積層の酸化脱硫の実験結果を解析して満足な結果が得られることを

示し、解析法の妥当性を実証している。

第3章では、第4章で行なう流動層内での磁硫鉄鉱の酸化脱硫反応速度の解析に必要な流動層に関する諸伝熱係数値の測定および流動層内での磁硫鉄鉱粒子の温度変化について述べている。第1節では、周壁と流動層間の境膜伝熱係数 h_w の値を、100°C 附近で石英、パイライトシンダー、コークス、イオン交換樹脂の4種の試料について求めて実験式に纏めている。第2節では、粒子と流体間の境膜伝熱係数 h_p の値を求めているが、 h_p の値が粒子の表面の粗さや形状の複雑さによって大きな影響を受けることを見出し、それらの影響の程度を示す h_p の補正係数 ϕ_s を定義してその値を求め、この ϕ_s の値を用いて実験式に纏めている。第3節では、100~900°C の温度範囲で周壁と流動層間の総括伝熱係数値を求め、この測定結果から見掛けの輻射伝熱係数値を求めて実験式に纏め、この実験式を用いて高温での周壁と流動層間の総括伝熱係数の近似値を求める方法を提案している。第4節では、大きな反応熱を伴う反応を流動層で行わせた場合の粒子温度変化を求める式を導き、この式と第2、第3節で得た伝熱係数値とを用いて磁硫鉄鉱を流動法でパイ焼した場合の粒子温度変化を計算して実測値と比較し、温度変化式の精度と第2、第3節で得た伝熱係数の実験式の妥当性を検証している。

第4章では、磁硫鉄鉱を流動法でパイ焼した場合の反応速度について論じている。第1節では、回分法で磁硫鉄鉱を流動パイ焼した結果を、反応熱による粒子温度変化を考慮して導いた速度式と第3章で得た伝熱係数の測定結果を用いて解析し、流動層内での粒子と流体との有効接触効率 δ の値を求めている。 δ の値は粒径の減少に伴って急速に小さくなり、流体の線速度の増加とともにゆるやかに大きくなるという結果を得ているが、さらに第3章で述べられた ϕ_s の場合と同様に、粒子表面の粗さや形状の複雑さによっても大きく変化することを明らかにしている。第2節では、流動層内の流体の流れがピストン流れと完全混合流れの中間の状態にある場合の層内の反応ガスの平均濃度を求める式を導き、この式を用い反応熱による粒子温度変化および粒子と流体との有効接触効率を考慮して、磁硫鉄鉱を流動法で連続パイ焼した実験結果を解析し、層内を流れる流体の流れの状態を明らかにしている。

第5章では、反応生成物層中と未反応物層中の反応ガスの拡散速度係数に大きな差があり、見掛けの拡散速度係数が反応の進行に伴って変化するような場合の反応速度について論じ、近似速度式を導いている。この速度式を用いて銅フェライトの硫酸化の実験結果を解析して満足な解析結果が得られることを示し、この速度式の妥当性を実証している。

論文審査の結果の要旨

固体とガスとが反応して固体内に新しい固体の反応生成物を生成するような反応は、一般に反応機構が複雑で単純な理論的解析が困難なため速度論的研究は比較的進んでいない。しかし反応装置の設計や合理的な操業法の開発には速度論的研究は極めて重要である。本論文は、このような固気相不均一反応に関する工業反応速度論的な解析法を提案したものである。

単一粒子とガスとの定温反応に関しては、従来定常状態的取扱いによる解析があるが、ここでは非定常状態的扱いによってさらに厳密な解析と反応ガスの拡散過程と化学反応過程の2つの過程に対応する速度係数値を同時に分離して求めることが可能な速度式を導き、この速度式の妥当性と精度を磁硫鉄鉱等の

硫化鉍の酸化脱硫の詳細な実験によって検証している。また、試料層の厚みの影響が大きく、単一粒子として取扱えない場合についての解析法をも示し、磁硫鉄鉍の粒子堆積層の酸化脱硫実験によって解析法の妥当性を確かめている。次いで、解析がさらに一層複雑な流動層内における反応について検討を加えている。流動層内での反応は、一般に反応熱による粒子温度変化、層内での粒子と流体との有効接触効率 δ 、流体の流れの状態等を考慮して解析する必要がある。現在までこれらの影響を考慮した解析法は提案されていないがここではこれらの影響を考慮した解析法を提案し、流動層に関する諸伝熱係数値、 δ の値、流体の流れの状態等を実測して、この値と先に求めた単一粒子の場合の解析結果とを用いて解析法を検証し、満足な結論を得ている。また、反応生成物の気孔率が未反応物層の気孔率と異なり、反応ガスの粒子内での見掛けの拡散速度係数値が反応の進行に伴って変化するような場合の反応速度の解析法を提案し、この解析法を用いて銅フェライトの硫酸化反応速度を解析して満足な解析結果を得ている。

このように、著者の研究はパイ焼反応を例として工業反応速度論的解析法を提案したものであるが、解析に必要な諸数値は実験によって求め、解析の途中で行った諸近似についてはその妥当性を検討しており、解析法は詳細な実験によって検証されている。

之を要するに本論文は固気相不均一反応系における複雑な現象を精度よく表わし得る工業的速度論的解析の一般的な取り扱い方を開発したもので学術上又工業上寄与する所が少なく本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。