

JAERI-M

4 8 8 9

ポリ塩化ビニル改質パイロット装置用
反応機の伝熱特性

1972年7月

吉田 健三, 大道 英樹, 鈴木 和弥
関口 秋雄, 山下 由真, 伊藤 洋
清水 三郎, 荒木 邦夫

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

ポリ塩化ビニル改質パイロット装置用反応機の伝熱特性

日本原子力研究所高崎研究所開発試験場

吉田 健三, 大道 英樹, 鈴木 和弥
関口 秋雄, 山下 由真, 伊藤 洋
清水 三郎, 荒木 邦夫

(1972年6月23日受理)

準備実験としてまずポリ塩化ビニル樹脂粉末とブタジエンガスの混合物の熱伝導度を充填層, 移動層, 流動層について測定した。移動層の有効熱伝導度は 4.4×10^{-2} kcal/m·hr·°C で充填層とほぼ等しい。

ポリ塩化ビニル-ブタジエン系をγ線同時照射によってグラフト重合させるためのパイロットプラントを建設し, その反応機の伝熱係数を測定した。反応機形式は攪拌移動層で特にこのパイロットのために開発されたものである。反応機は最初に開発されたCG-1型とその改良型のCG-2型について測定を行った。それぞれ攪拌翼の形状が異なり, CG-1型は「逆いかり型」, CG-2型は「かき込み型」の(英名として Flow……鋤と名付けた)翼を有する。

CG-1型の有効熱伝導度は極めて低く, 攪拌を行っているにもかかわらず約 5×10^{-2} kcal/m·hr·°C で充填層と変りなかった。熱伝導を良くするため開発した「かき込み型」の翼を有するCG-2は非常に高い熱伝導度を示した。総括伝熱係数はPVC流量や攪拌速度を変えてもあまり変化せず, 約 20 kcal/m·hr·°C であった。これは有効熱伝導度に換算すると約 1 kcal/m·hr·°C になる。

CG-2型反応機は半径方向の混合が非常に良いので, この方向には均質とみなせる。したがって反応機内の軸方向の温度及びグラフト率の変化は軸方向の拡散混合のみを考慮した一次元モデルで表わせる。反応速度及び攪拌による発熱速度が軸方向の換算距離Xのみの函数で表わせると仮定し, 熱収支及び物質収支より導かれた基礎式をこの仮定のもとに解いて得られた結果は実測値と極めてよく一致した。

Heat Transfer Analysis in the Two Types of Agitated Moving Bed Reactor
for Gas-phase Graft Polymerization of Butadiene onto
the Polyvinyl Chloride Powder

Kenzo YOSHIDA, Hideki OOMICHI, Kazuya SUZUKI

Akio SEKIGUCHI, Yoshisada YAMASHITA, Hiroshi ITO

Saburo SHIMIZU, and Kunio ARAKI

Pilot Scale Research Station, Takasaki, JAERI

(Received June 23, 1972)

The heat conductivities in packed, fluidized and moving-bed reactors were measured for graft polymerization of the polyvinyl chloride powder as preliminary experiment.

The effective heat conductivity for the moving-bed was 2.2×10^{-2} kcal/m.hr. $^{\circ}$ C, nearly the same as for the packed bed.

The overall heat transfer coefficients were also measured for the two stirred moving-bed reactors, CG-1 and CG-2 respectively, for the pilot plant of graft copolymerization of butadiene onto the polyvinyl chloride powder with Co-60 gamma rays.

The CG-1 with an "anchor type" stirring blade has a very low conductivity of 5×10^{-2} kcal/m.hr. $^{\circ}$ C, even with agitation; no significant difference from that in the packed bed reactor. The overall heat transfer coefficient of CG-2 with a "plow type" stirring blade is very high, more than $20 \text{ kcal/m}^2\text{.hr.}^{\circ}\text{C}$.

This blade provides an efficient radial mixing, and the radial distributions of both graft ratio and reaction temperature can be taken as uniform. The one-dimensional model, only with the axial mixing, is thus sufficient to estimate the axial distributions in the reactor.

The estimated distribution of temperature is in good agreement with that by experiment, when it is assumed that the reaction rate and the rate of heat evolution due to the agitation are a function only of the longitudinal distance from the inlet of the reactor.

目 次

1 序 論	1
2 充填層の有効熱伝導度	1
2.1 推算法	1
2.2 充填層熱伝導度の測定	2
3 流動層の伝熱係数	8
3.1 窒素ガスによる測定	8
3.2 ブタジェンガスによる測定	8
4 移動層の有効熱伝導度	11
4.1 測定方法	11
4.2 測定結果	12
5 パイロット装置用反応機 CG-1 の伝熱特性	18
5.1 壁温一定とした解析	18
5.1.1 解析方法	18
5.1.2 解析結果	20
5.2 境膜抵抗を考慮した解析	22
5.2.1 解析方法	22
5.2.2 解析結果	25
6 パイロット装置用反応機 CG-2 B の伝熱特性	36
6.1 プラグ流モデルによる解析	36
6.1.1 総括伝熱係数の測定	36
6.1.2 反応を併う場合の温度分布の推算	39
(1) $R_g = \text{const}$ の場合	40
(2) $R_g = f(z)$ の場合	41
6.2 一次元逆混合モデルによる解析	55
6.2.1 総括伝熱係数の測定	55
6.2.2 反応を併う場合の温度分布の推算	59
(1) Case (I)	59
(2) Case (II)	64
7 反応速度に関する考察	73
7.1 拡散モデルによる反応機内グラフト率の変化の解析	73

7.2	グラフト率の経時変化	75
7.3	実験値より求めた速度式を用いる反応機内の温度変化の解析	77
7.4	反応開始温度の影響	77
8	結 語	82
9	参考文献	83

1. 序 論

ポリ塩化ビニル樹脂（以下PVCと略す）粉末にブタジエンガス（以下BDと略す）を流通しつつγ線を照射すると、グラフト重合反応が起る。この反応によって得られた樹脂は高い耐衝撃性を有している。特に、モノマーが気相で反応するためホモポリマーの生成が少いので、反応ガス及び線源の利用効率を十分高くすることができれば、安いコストでPVCの改質が可能になる。

しかしこの反応は発熱反応であり、また樹脂の熱伝導度が非常に低いため、単に反応管中に樹脂を充填して反応させただけでは、たとえ外側を水で冷却しても内部の温度は200℃以上になりPVCが分解してしまう。

したがって、一般に反応装置としては流動層型が伝熱が良いため適しているとも考えられるので検討してみたが、本プロセス用としてはガスの使用量が多いこと、連続化が難かしいことなどの欠点があるため流動層型の反応装置が必ずしも適していなかった。しかしながら反応による温度上昇が少い点を生かして、本研究の初期では流動床反応装置を物性測定用の試料作製および反応速度測定のために用いた。

以上の結果に基づき、当プロセス用反応機としては、生産性および経済性を考慮し連続化が容易なこと、ガス所要量の少いこと、線源利用効率の高いことなどの点からこのプロセスに移動層型反応機を採用した。通常の移動層は伝熱効率が充填層と同程度であり良くないので、一つの工夫として内部攪拌を併用した移動層を用いた。

本報告においては、まずパイロットプラント設計の基礎となった充填層、流動層、移動層の伝熱係数の推算、ならびに実測結果について述べ、ついでパイロット装置用の攪拌移動層型反応機として二種類（OG-1, OG-2型）の反応装置を試作し、これに関していくつかのモデルを仮定して伝熱解析を行なった。この結果につき報告する。

2. 充填層の有効熱伝導度

2.1 推算法

充填層の有効熱伝導度については流れに無関係な部分 (k_o) と流れに関係する成分 (k_{et}) とに分けて理論的解析が矢木・国井¹⁾によってなされている。この方法によれば流れを伴わない場合の有効熱伝導度 k_o は理論的に次式で表わされる。

$$\frac{k_o}{k_f} = \epsilon \left(1 + \frac{h_{rv} D_p}{k_f} \right) + \frac{1-\epsilon}{\frac{1}{\phi} + \frac{h_{rs} D_p}{k_f} + \frac{2}{3} \frac{k_f}{k_s}} \quad (2-1)$$

ここで k_f, k_s はそれぞれ流体、固体の熱伝導度、 D_p は粒子径、 ϵ は空隙率である。また

1. 序 論

ポリ塩化ビニル樹脂（以下PVCと略す）粉末にブタジエンガス（以下BDと略す）を流通しつつγ線を照射すると、グラフト重合反応が起る。この反応によって得られた樹脂は高い耐衝撃性を有している。特に、モノマーが気相で反応するためホモポリマーの生成が少いので、反応ガス及び線源の利用効率を十分高くすることができれば、安いコストでPVCの改質が可能になる。

しかしこの反応は発熱反応であり、また樹脂の熱伝導度が非常に低いため、単に反応管中に樹脂を充填して反応させただけでは、たとえ外側を水で冷却しても内部の温度は200℃以上になりPVCが分解してしまう。

したがって、一般に反応装置としては流動層型が伝熱が良いため適しているとも考えられるので検討してみたが、本プロセス用としてはガスの使用量が多いこと、連続化が難かしいことなどの欠点があるため流動層型の反応装置が必ずしも適していなかった。しかしながら反応による温度上昇が少い点を生かして、本研究の初期では流動床反応装置を物性測定用の試料作製および反応速度測定のために用いた。

以上の結果に基づき、当プロセス用反応機としては、生産性および経済性を考慮し連続化が容易なこと、ガス所要量の少いこと、線源利用効率の高いことなどの点からこのプロセスに移動層型反応機を採用した。通常の移動層は伝熱効率が充填層と同程度であり良くないので、一つの工夫として内部攪拌を併用した移動層を用いた。

本報告においては、まずパイロットプラント設計の基礎となった充填層、流動層、移動層の伝熱係数の推算、ならびに実測結果について述べ、ついでパイロット装置用の攪拌移動層型反応機として二種類（OG-1, OG-2型）の反応装置を試作し、これに関していくつかのモデルを仮定して伝熱解析を行なった。この結果につき報告する。

2. 充填層の有効熱伝導度

2.1 推算法

充填層の有効熱伝導度については流れに無関係な部分 (k_o) と流れに関係する成分 (k_{et}) とに分けて理論的解析が矢木・国井¹⁾によってなされている。この方法によれば流れを伴わない場合の有効熱伝導度 k_o は理論的に次式で表わされる。

$$\frac{k_o}{k_f} = \epsilon \left(1 + \frac{h_{rv} D_p}{k_f} \right) + \frac{1-\epsilon}{\frac{1}{\frac{1}{\phi} + \frac{h_{rs} D_p}{k_f}} + \frac{2}{3} \frac{k_f}{k_s}} \quad (2-1)$$

ここで k_f, k_s はそれぞれ流体、固体の熱伝導度、 D_p は粒子径、 ϵ は空隙率である。また

h_{rv}, h_{rs} は空隙相互間および固体間の輻射伝熱係数である。

ここに ϕ は粒子接触点近傍の流体薄膜を通して流れる熱に関する項で k_e/k_f の函数として Fig. 1 より求められる。

PVC-BD 系のように比較的粒子が細かく温度が低い場合には輻射伝熱の項は無視できて (2-1) 式は

$$\frac{k_e^0}{k_f} = \epsilon + \frac{1-\epsilon}{\phi + \left(\frac{2}{3}\right) \left(\frac{k_f}{k_s}\right)} \quad (2-2)$$

と簡略化することができる。

いま、つぎの数値を用い PVC-ブタジエン系について k_e^0 を求める。

k_f : ブタジエンの熱伝導度, $0.013 \text{ kcal/m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$

k_s : PVC の熱伝導度, $0.35 \text{ kcal/m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$

ϵ : 空隙率, 0.53

ϕ は Fig. 1 より求めると 0.12 であるから (2-2) 式にこれらの値を入れると, k_e^0/k_f の値は

$$\frac{k_e^0}{k_f} = 0.53 + \frac{1-0.53}{0.12 + \left(\frac{2}{3}\right) \left(\frac{0.013}{0.35}\right)} = 3.77$$

となる。PVC-ブタジエン系の有効熱伝導度 (k_e^0) は 0.048 となり非常に小さい。また使用ガスが空気 (もしくは窒素) のときは, $k_f = 0.022$ であるから, Fig. 1 より $\phi = 0.14$ が求められ, したがってこのときの k_e^0/k_f は 3.11 となり, これから求められた k_e^0

$$\frac{k_e^0}{k_f} = 0.53 + \frac{1-0.53}{0.14 + \left(\frac{2}{3}\right) \left(\frac{0.022}{0.35}\right)} = 3.11$$

もまた 0.0684 で非常に低い。したがって PVC 充填層では境界抵抗はブタジエンガスを使用した系でも空気を使用した系でも粉体層の伝熱抵抗に比べて無視できる。なお内部にガスを流通しかつ、移動層として反応させる場合は k_e は若干変化するが、本パイロットにおけるようにガス流速が低い場合には無視できる。

2.2 充填層熱伝導度の測定

ガスを流通してない充填層の熱伝導度は Fig. 2 に示すような実験装置により測定した。ガラス製二重管の内管に 80°C の温水を循環し、外管の外側は特には断熱はせず空気中にさらしておく。管間隙に PVC を充填し内部の温度変化を熱電対で記録する。

軸方向への熱移動を無視すると熱収支は一般に (2-3) 式で表わされる。

$$\frac{\partial t}{\partial \theta} = K \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial t}{\partial r} \right) \right\} \quad (2-3)$$

ここでKは温度拡散率，rは半径方向距離， θ ， t はそれぞれ時間，PVC温度を表わす。これを与えられた初期条件，境界条件のもとに解けば，温度変化を表わす式が得られる。

今 $x = \ln r$ において (2-3) 式に代入すると (2-4) 式となる。

$$\frac{\partial t}{\partial \theta} = \left(\frac{K}{r^2} \right) \left(\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} \right) \quad (2-4)$$

これは平板の熱伝導を表わす式と全く同一である。あまり精度を要しないときは Schmidt の作図法²⁾ によるのが便利である。(2-4) 式を差分化する。

$$\frac{t(x, \theta + \Delta\theta) - t(x, \theta)}{\Delta\theta} = \left(\frac{K}{r^2} \right) \{ t(x + \Delta x, \theta) - 2t(x, \theta) + t(x - \Delta x, \theta) \} / \Delta x^2 \quad (2-5)$$

常法により， $\Delta\theta$ を (2-6) 式のように

$$\Delta\theta = r^2 \Delta x^2 / 2d \quad (2-6)$$

において (2-5) 式を変形すると (2-7) 式

$$t(x, \theta + \Delta\theta) = \frac{t(x + \Delta x, \theta) + t(x - \Delta x, \theta)}{2} \quad (2-7)$$

が得られる。半径 r を n 等分し Δr をきめ，つぎに $x' = \ln r$ の関係を用いて Δr を Δx に変換し (2-7) 式の関係を用いて作図法を行う。層内温度 t と距離 x との関係を作図法により求める手順を原理的に示すと Fig. 3 になる。すなわち， θ 時間後の温度 C は A ， B 点で求められる。 $\theta + \Delta\theta$ 時間における温度は (2-7) 式より A ， B 点を結ぶ線の中点 C で示される。

実験結果を Fig. 4 に示す。90分以内で層内の温度は定常に達する。このデータから有効熱伝導度を求めるには (2-7) 式によって，任意時間 ($n \cdot \Delta\theta$) 後の層内温度分布を求め，これと実験値が一致するように $\Delta\theta$ をきめ，これより (2-6) 式を用いて K を計算すればよい。

K は温度拡散率と呼ばれ

$$K = \frac{k_e}{C_p \cdot \rho} \quad (2-8)$$

で表わされる。 C_p ， ρ はそれぞれ充填層の比熱，密度であるが，気体の値は固体に比べ小さいので PVC の値を使ってよい。ただし空隙率による補正は必要である。

Fig. 5 に Schmidt 法による作図順を示す。本実験においてはガラス管外側が空気中で自然冷却されており，温度が不明である。勿論，自然対流による伝熱を考えれば推定はできるが正確ではない。よく行なわれる方法は管外壁での伝熱係数 h を求め，これと k_e との比 k_e/h に相当する仮想の厚み層を仮定して，この層の外側が気温と等しく保たれるとして進める方法である。

今回は一応無限大時間経過後の定常温度分布が Fig. 4 から求められるため、これを利用する。すなわち定常時温度分布と距離 r の対数の間に直線関係があるので、このグラフを作る。Fig. 5 で丸印で示したのが定常温度分布である。得られた直線が気温の線と交わる点を外壁位置とする。これは 40 mm になり、仮想層の厚みは約 8 mm となる。また中心管表面温度は 82 °C と測定値よりやや高くでたが、これは測定点が温水出口にあるためであろう。

作図は次のように進める。まず粉体層厚さ 35 mm を 5 等分し横軸にその位置を対数で記録する。つぎに Fig. 5 の点 O と P を結ぶ。この直線と $1/\Delta r$ 上の垂線の交点 Q が、 $1/\Delta \theta$ 時間経過後の位置 $1/\Delta r$ での温度を示す。このようにして順に進めて行く。図中の数字は経過時間を示す。例えば 4 とあれば $4/\Delta \theta$ 時間後の温度を示す。

得られた結果を図示したのが Fig. 6 である。実線は Schmidt 法による解析結果である。丸印、三角印はそれぞれ Fig. 4 に示された実測値を $\Delta \theta = 4 \text{ min.}, 5 \text{ min.}$ として読み変えたものである。この結果より $\Delta \theta = 4.5 \text{ min.}$ とすれば実験値と理論値が一致することが解る。

この値を用いて有効熱伝導度を求める。(2-6) 式より

$$K = \frac{(\Delta r)^2}{2\Delta \theta} = \frac{(7.0 \times 10^{-3})^2}{(2)(45/60)} = 3.26 \times 10^{-4} \text{ (m}^2/\text{hr)}$$

(2-8) 式より

$$\begin{aligned} k_e &= K \cdot C_p \cdot \rho \cdot (1-\epsilon) = (3.26 \times 10^{-4}) (0.25) (1.4 \times 10^3) (0.47) \\ &= 5.37 \times 10^{-2} \text{ (kcal/m hr } ^\circ\text{C)} \end{aligned}$$

前節で求めた推算値は使用ガスが窒素のとき $k_e = 6.84 \times 10^{-2}$ であり、今回求めた実測値はこれと非常によく一致していた。

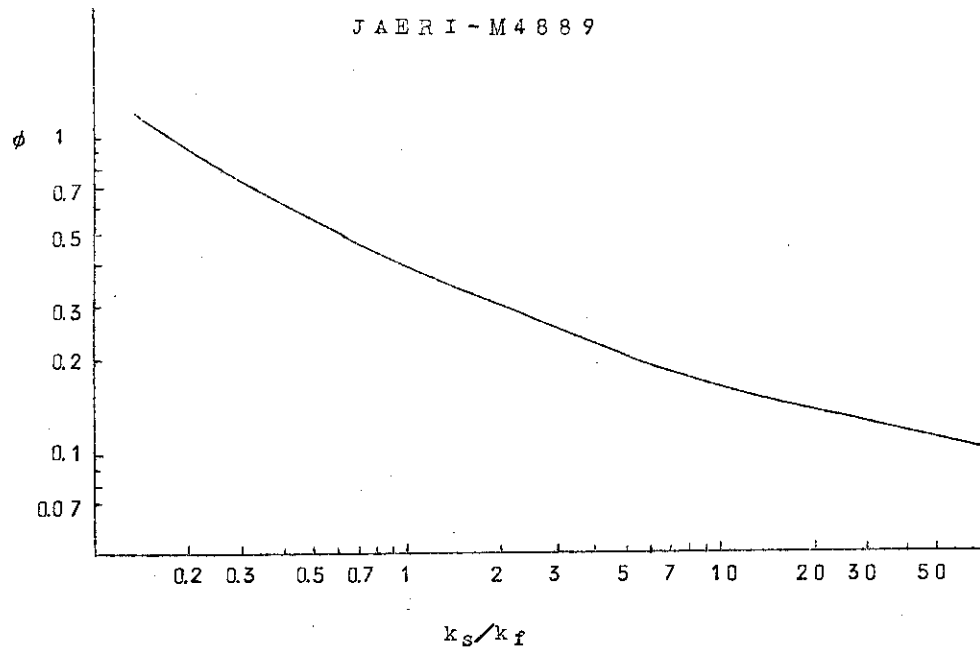


Fig. 1 ϕ を求める線図

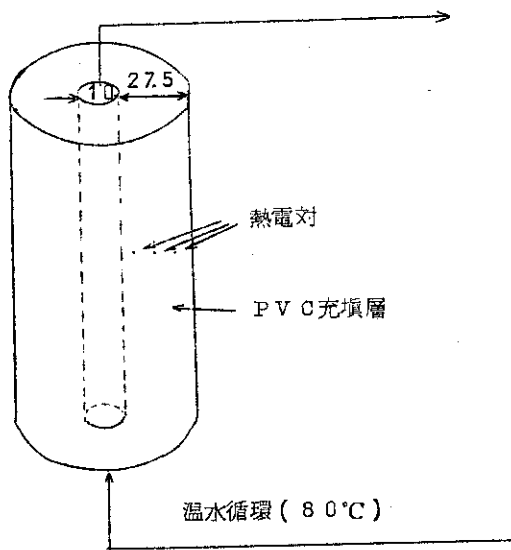


Fig. 2 充填層有効熱伝導度測定実験装置

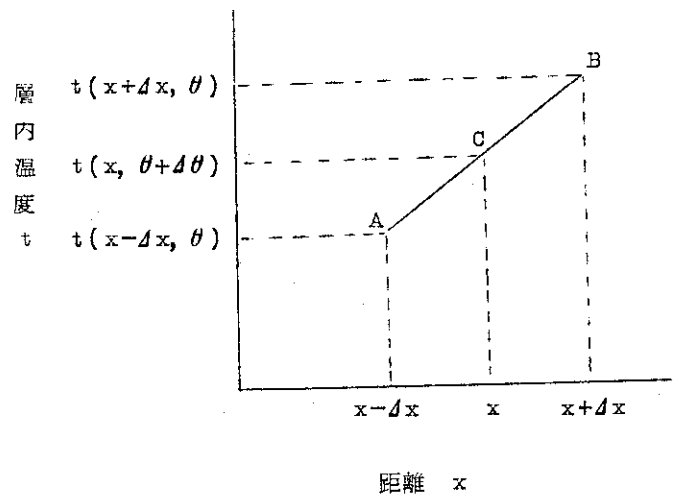


Fig. 3 作図法の原理

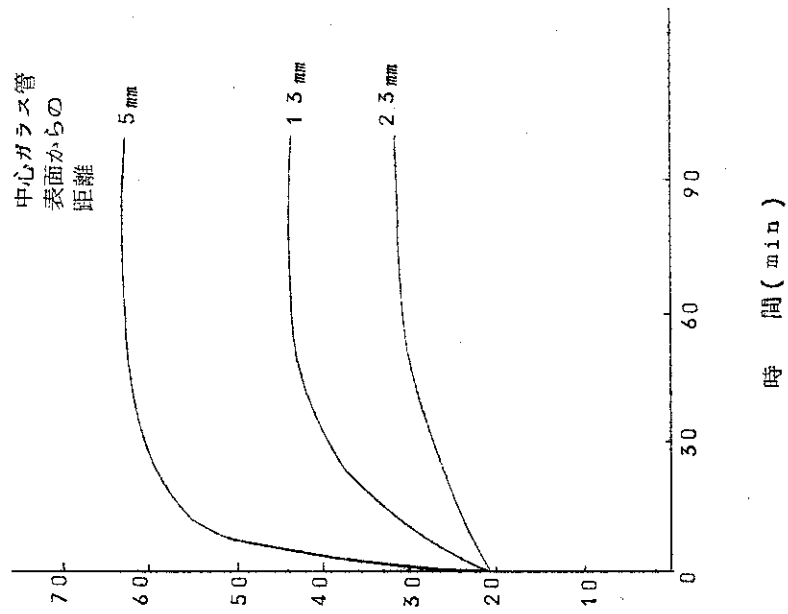


Fig. 4 充填層内温度変化

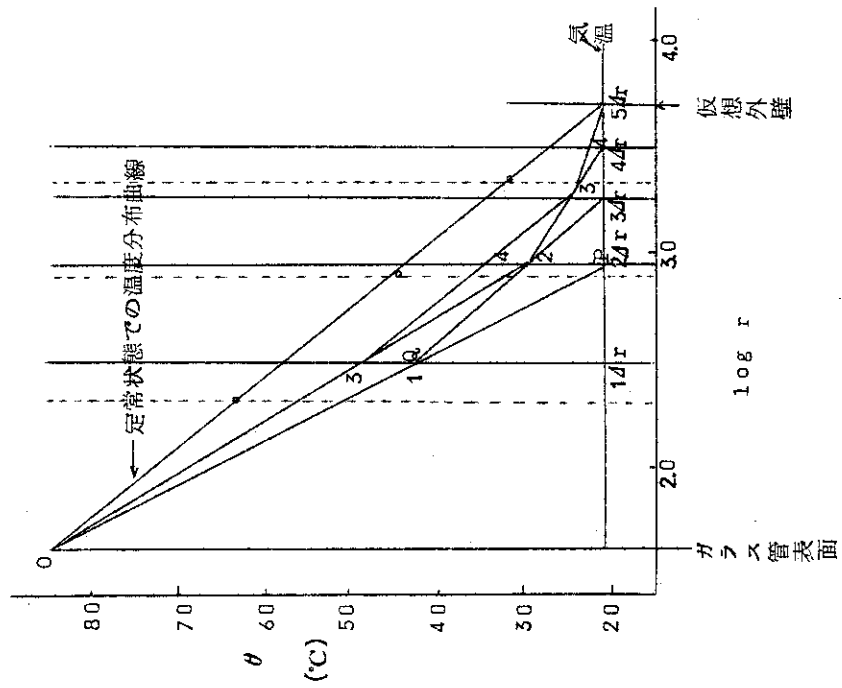


Fig. 5 Schmidt法による図式解法

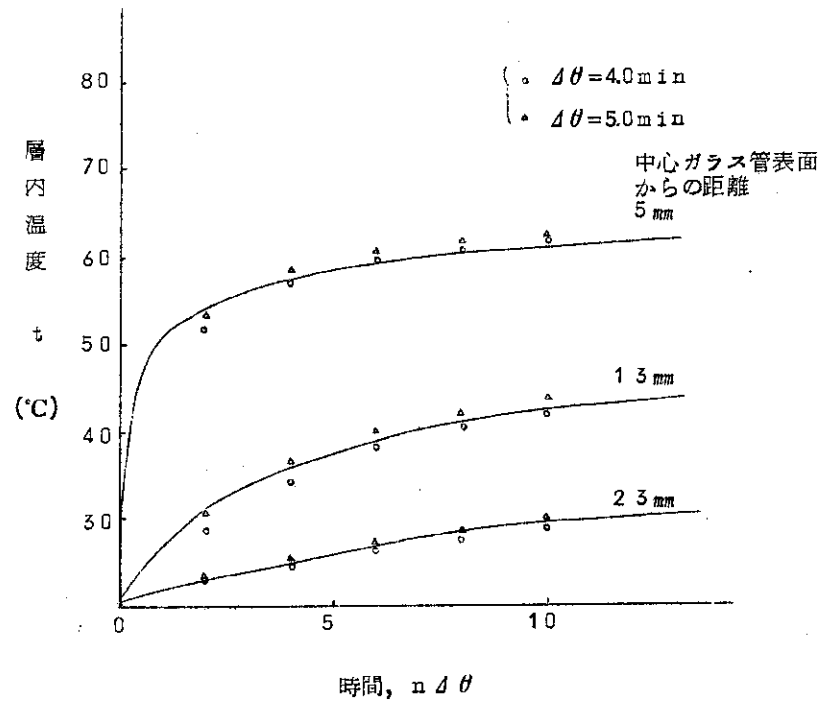


Fig. 6 Schmidt 法により求めた充填層内
温度変化 (実線は計算値)

3. 流動層の伝熱係数

PVC-BD系のグラフト重合反応に比較的溫度の調節が容易な点を生かして流動層についても検討した。これは主に定温反応速度の測定に用いたが、同時に熱電対によって層内温度 t_B 、流動化ガス入口温度 t_G 、ジャケット冷却水温度 t_W を測定し、熱収支から使用した流動層反応装置の総括伝熱係数 $\bar{u}$ を求めた。

使用した装置はガラス製で内径 50 mm、外側に冷却用のジャケットを有している。下部にガラスフィルター板をとりつけ、これを通してガスを吹き込む。1 回に使用される PVC は 60 g、この時のベッドの高さは静止時で 45 mm、流動化時で 55 mm である。

最小流動化速度 (u_{mf}) は矢木³⁾ らによれば近似的に (3-1) 式で与えられる。

$$u_{mf} = 0.012 (u_t \cdot \epsilon_{mf})^{1.5} \quad (3-1)$$

ここで u_t はガス中での粒子の終末落下速度、 ϵ_{mf} は流動化開始時の層の空隙率である。ストークスの式を用いて計算すると PVC 粒子 (平均径 80 ミクロン) の $u_t = 45 \text{ cm/sec}$ が得られる。流動時のベッドの密度より求めると $\epsilon_{mf} = 0.6$

したがって

$$u_{mf} = (0.012)(45 \times 0.60)^{1.5} = 17 \text{ cm/sec}$$

経験的には最適流動化速度は u_t の 10 ~ 40 % が通常よいとされている。いま 10 % をとれば、 4.5 cm/sec となるので、これを今回使用するガラス製流動層に適用すると 5.3 l/min になる。実験は 5 ~ 6 l/min で行った。

3.1 窒素ガスによる測定

いまガスと PVC の間に瞬間的に熱平衡が成立し、層内の温度は均一であると仮定する。熱収支より、(3-2) 式が得られる。

$$uA(t_B - t_W) = W \cdot C_p(t_B - t_G)$$

$$\therefore \bar{u} = \frac{W \cdot C_p}{A} \cdot \frac{(t_B - t_G)}{(t_B - t_W)} \quad (3-2)$$

ここで $\bar{u}$ は総括伝熱係数、 A は伝熱面積、 W はガス流量、 C_p は使用ガスの比熱である。なお $A = 8.65 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ を用いる。

窒素ガスを使用したときの測定及び計算結果を Table 1 に示す。総括伝熱係数は約 30 $\text{kcal/m}^2 \text{ hr } ^\circ\text{C}$ となった。

3.2 ブタジェンガスによる測定

前節と全く同じ方法、装置を用いて、流動化ガスにブタジェンを用いた場合につき、総括伝

熱係数を求めた。測定及び計算結果を Table 2 に示す。

ブタジエンのみを使用した場合の伝熱係数は約 $15 \text{ kcal/m}^2 \text{ hr } ^\circ\text{C}$ ，ガスを水，アセトン，メタノールなどの蒸気で飽和したときには約 $40 \text{ kcal/m}^2 \text{ hr } ^\circ\text{C}$ となった。

この大きな差はブタジエンガスのみでは流動化中に粒子同志の摩擦によって，静電気を生じ，器壁に厚く層をなして付着するためと思われる。ガスを上に述べたような溶媒で飽和すると静電気の発生が押えられ，器壁への付着は減少する。

溶媒蒸気飽和の場合を真の総括伝熱係数とし，付着した PVC 層の有効熱伝導度 k_e としては前章で求めた値を用い，付着層の厚さ L を求めてみる。真の伝熱係数を u ，PVC が付着したときの伝熱係数を u' とすると，次式が成り立つ。

$$\frac{L}{k_e} = \frac{1}{u'} - \frac{1}{u} \quad (3-3)$$

Table 2 のデータを用いて計算すると

$$\frac{L}{k_e} = \frac{1}{15} - \frac{1}{40} = 0.0417$$

$$\therefore L = 0.0417 \times k_e = (0.0417) (0.049) = 2.0 \text{ mm}$$

L は 2.0 mm となる。

実際，付着層は 1 mm 以上の厚さになることがしばしば観測されるので，溶媒飽和ガスの効果が付着防止に起因することは間違いないと思われる。

Table 1 流動層の総括伝熱係数の測定 (N₂ による測定)

Run No*)	1	2	3
t_1 (°C)	36.6	38.4	35.4
t_3 (°C)	69.6	70.6	58.0
t_w (°C)	75.0	76.5	66.5
B D 流量 (l/min)	7.2	5.6	14.0
W (kg/hr)	0.432	0.336	0.840
$\bar{u}$ (kcal/m ² ·hr·°C)	39.7	27.6	33.6

*) Run 1, 2 は PVC にニポリット SL (チッソ K.K 製)

Run 3 は信越化学 K.K 製 JR-800 (粒径, 50% Pass 0.38mm)
を使用

Table 2 流動層の総括伝熱係数 (ブタジエンによる測定)

No*)	t_1 (°C)	t_3 (°C)	t_w (°C)	W (kg/hr)	C_p (kcal/kg·°C)	**) $\bar{u}$ (kcal/m ² ·hr·°C)
74-1	15.0	11.8	3.0	0.9	0.33	13
74-2	16.2	11.3	1.3	0.9	0.33	17
76	26.0	30.5	39.2	0.8	0.36	-17
77	31.0	38.5	60.0	0.8	0.37	-12
78	26.8	33.0	40.0	0.8	0.36	-36
83	17.0	30.5	40.0	0.9	0.36	-53
52	20.5	30.7	40.3	0.9	0.36	-40

*) 78, 83, 52 の Run はブタジエンを溶媒蒸気で飽和して用いる。

**) 符号は正は粒子層よりジャケット側への伝熱, 負はジャケット側より粒子層への伝熱を示す。

4. 移動層の有効熱伝導度

パイロット装置用反応機としては移動層タイプが、連続化、使用ガスの量の少いことから望ましい。しかし充填層の有効熱伝導度が非常に低く、もし移動層の伝導度も充填層なみとすれば、反応熱の除去は不可能である。

このため、移動層タイプの反応機が採用できるかどうかを決めるため、有効熱伝導度の実測が必要となった。自作した内径 50 mm のジャケット付移動層を使用して実験を行った。

4.1 測定方法

軸方向の熱伝導を無視できると仮定して円筒型の移動層について熱収支をとると、半径方向の距離 r と移動層温度 t との間に (4-1) 式の関係が成立する。

$$-G C_p \frac{\partial t}{\partial z} + k_e \left(\frac{\partial^2 t}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial t}{\partial r} \right) = 0 \quad (4-1)$$

ここに z は移動層の軸方向の入口からの距離である。

ガスと粒子が向流接触する場合は、比熱 C_p と質量速度 G はそれぞれの値から (4-2) 式によって得られる。

$$G \cdot C_p = G_{pvc} \cdot C_{p-pvc} - G_{BD} \cdot C_{p-BD} \quad (4-2)$$

境界条件としてつきの条件を用いる。

- 1) 入口からの距離 $z = 0$ のとき, $t = t_0$
- 2) 中心軸で $r = 0$ のとき, $\partial t / \partial r = 0$
- 3) 管壁で $r = r_0$ のとき, $t = t_w$

すなわち管壁での境界抵抗が無視できるとして (4-1) 式を解くと、

$$\frac{t - t_w}{t_0 - t_w} = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0(a_n r / r_0)}{a_n J_1(a_n)} e^{-a_n^2 y} \quad (4-3)$$

ここで t_w : 管壁温度 (°C)

t_0 : PVC 入口温度 (°C)

r_0 : 移動層半径とする。

また y は (4-4) 式で表わされる無次元項である。

$$y = k_e z / G \cdot C_p \cdot r_0^2 \quad (4-4)$$

(4-3) 式の a_n はベッセル函数

$$J_0(a_n) = 0$$

の n 番目の根である。

$y > 0.2$ では (4-3) 式の級数項は急激に減少するから、第 2 項以降を無視して、両辺の対数をとると

$$\ln\left(\frac{t-t_w}{t_0-t_w}\right) = -a_1^2 y + \ln\left\{\frac{2J_0(a_1 r/r_0)}{a_1 J_1(a_1)}\right\} \quad (4-5)$$

移動層軸方向に何点か温度を測定し、これより y と $(t-t_w)/(t_0-t_w)$ を片対数紙にプロットし、得られた直線の勾配より y を求め、(4-4)式を用いて k_0 を計算することが出来る。

4.2 測定結果

実験に用いた移動層装置は自作したもので、断面 50×50 mm の角型で長さ 500 mm のものである。外側には加熱用のジャケットが付いている。下部にはテーブルフィーダ型の粉体排出装置が付けられている。装置には入口から 23 mm, 270 mm, 480 mm の位置に熱電対が取付けられている。 480 mm のものは 3 本組みでそれぞれ壁より 5 , 12 , 19 mm 離れている。他の二本は壁より 20 mm 離れて取付けられている。温度は 6 点式記録計に記録される。それぞれの熱電対の番号は Fig. 7 の装置概念図に示した通りである。装置は実際は角型であるが二次元にすると解析複雑になるので同一断面積を有する円筒として解析を行う。この仮想円筒の直径は 56 mm である。

実験は窒素ガスを使用し、充填層、移動層及び Fig. 7 に示したような簡単な攪拌軸を取付けた移動層について温度測定を行なった。定常に達したときの温度測定のデータを Table 3 に示す。

なお計算に当って使用した数値はつぎの通りである。

$$C_{p-N_2} = 0.25 \text{ kcal/kg} \cdot ^\circ\text{C}$$

$$r_0 = 28 \text{ mm}$$

$$k_{g-N_2} = 0.022 \text{ kcal/m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$$

$$C_{p-pvc} = 0.25 \text{ kcal/kg} \cdot ^\circ\text{C}$$

$$t_0 = 225 ^\circ\text{C}$$

0 次の第 1 種ベッセル函数で、函数表より $J_0(a_n) = 0$ の第 1 根として $a_1 = 2.40$ が求められる。いま Fig. 7 の熱電対②について考えるとこれは中心より 5 mm 離れてセットされているので $r = 0.5$ mm としてよい。

$$a_1 r / r_0 = \frac{(2.40)(0.5)}{(280)} = 0.429$$

$$\frac{2J_0(a_1 r/r_0)}{a_1 J_1(a_1)} = \frac{(2)J_0(0.429)}{2.4J_1(2.4)} = \frac{(2)(0.953)}{(2.4)(0.519)} = 1.53$$

これらの値を (4-5) 式に入れると

$$\ln \frac{t-t_w}{t_0-t_w} = \ln 1.53 - 5.76y$$

ここで $\frac{t-t_w}{t_0-t_w} = T$ とおいて

$$y = \frac{\ln(\frac{1.53}{T})}{5.76} \quad (4-6)$$

(4-6) 式を用いて熱電対②の温度データより y が、さらに y から k_e が求まる。結果を Table 4 に示す。表中で y の値が 0.2 以下のものが多い。これは (4-5) 式を導くときの仮定に反するので、全く同じ計算を Fig. 7 の③の熱電対のデータを用いて行い Table 4 に同時に示した。

なおこの装置を充填層として使用したときの k_e は約 $2 \times 10^{-2} \text{ kcal/m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$ となり、第 2 章で求めた値の半分以下の値が得られた。この装置は元来移動層として設計されたので充填層のデータとして厳密な扱いをすることはできないが、移動層と比較の意味で実験をしたものである。

移動層の有効熱伝導度は攪拌をしないときで約 7×10^{-2} 、攪拌を併うときで約 $8 \times 10^{-2} \text{ kcal/m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$ となり、充填層よりやや高い値が得られた。

以上に述べた方法では一点の測定値より k_e を求めているが、 $\ln \cdot T$ と z のグラフより勾配を求め、これより k_e を求めた方が各測定点の誤差が相殺されてよいと思われる。Table 4 から勾配を求めるための $T-z$ 線図を Fig. 8 に示す。図のようにかなりよい直線性を示す。これより求めた勾配を S_L とすれば (4-4) 式より

$$k_e = \frac{S_L \cdot G \cdot C_p \cdot r_0^2}{a_1^2} = 3.4 \times 10^{-5} (S_L) (G) \quad (4-7)$$

となり k_e が求められる。Table 5 にその結果を示す。

攪拌なし、攪拌つきの場合の k_e はそれぞれ平均 4.4×10^{-2} 、 $5.5 \times 10^{-2} \text{ kcal/m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$ と充填層の場合とはほぼ同じ値が得られた。一点法で求めた値よりいずれも低い値になった。

攪拌を併なわない移動層では有効熱伝導度は充填層のみであり、このままではパイロット装置用反応機として使用できない。この実験で用いたような PVC の固化防止を目的とした簡単な攪拌でも明らかに k_e を増す効果があった。したがってパイロット用としては粒子の強力な混合を目標とした攪拌を考えなくてはならない。

Table 3 移動層による有効熱伝導度の測定

Run No	1	2	3	4	5	6	7	8
PVC 流量 (g/min)	0	32.7	29.1	28.2	0	29.5	33.5	31.1
N ₂ 流量 (L/min)	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	0	2.8	2.8
温度測定値 (°C)	①	38.6	23.6	26.6	41.2	28.2	27.8	28.0
	②	47.4	33.6	36.6	48.6	38.6	36.4	35.4
	③	49.4	48.4	48.6	49.6	49.0	48.6	48.6
	④	49.0	43.6	44.2	49.6	45.6	44.4	44.4
	⑤	48.2	39.0	41.6	49.8	43.7	42.4	40.6
	⑥	50.0	49.6	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
攪拌	なし	なし	あり	あり	あり	あり	あり	なし
備考	充填層	移動層	同 左	同 左	充填層	移動層	同 左	同 左

Table 4 熱電対②, ⑤のデータより求めた有効熱伝導度

Run No	熱電対②				熱電対⑤			
	t	ϕ	y	k_e	t	ϕ	y	k_e
1	47.4	0.096	0.469	26×10^{-2}	48.2	0.067	0.543	1.7×10^{-2}
2	33.6	0.606	0.149	7.6×10^{-2}	39.0	0.408	0.230	6.8×10^{-2}
3	37.2	0.474	0.193	8.7×10^{-2}	41.6	0.350	0.256	6.6×10^{-2}
4	36.6	0.496	0.184	8.0×10^{-2}	43.0	0.259	0.308	7.7×10^{-2}
5	48.6	0.052	0.576	3.2×10^{-2}	49.6	0.015	0.800	2.4×10^{-2}
6	38.6	0.424	0.212	1.1×10^{-1}	43.7	0.233	0.326	9.6×10^{-2}
7	36.4	0.504	0.180	9.5×10^{-2}	42.4	0.281	0.296	9.0×10^{-2}
8	35.4	0.541	0.118	5.7×10^{-2}	40.6	0.348	0.256	7.1×10^{-2}

 k_e の単位は kcal/m $\cdot$ hr $\cdot$ °C

Table 5 勾配より求めた k_e

Run No	$G (\text{kg/hr} \cdot \text{m}^2)$	$S (1/\text{m})$	$k_e (\text{kcal/m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C})$	備 考
2	8.59×10^2	1.90	4.6×10^{-2}	攪拌なし
8	8.20 "	1.86	4.2 "	"
3	7.75 "	2.43	5.1 "	攪拌あり
4	7.51 "	2.55	5.2 "	"
6	7.09 "	2.74	6.6 "	"
7	8.06 "	2.34	5.8 "	"

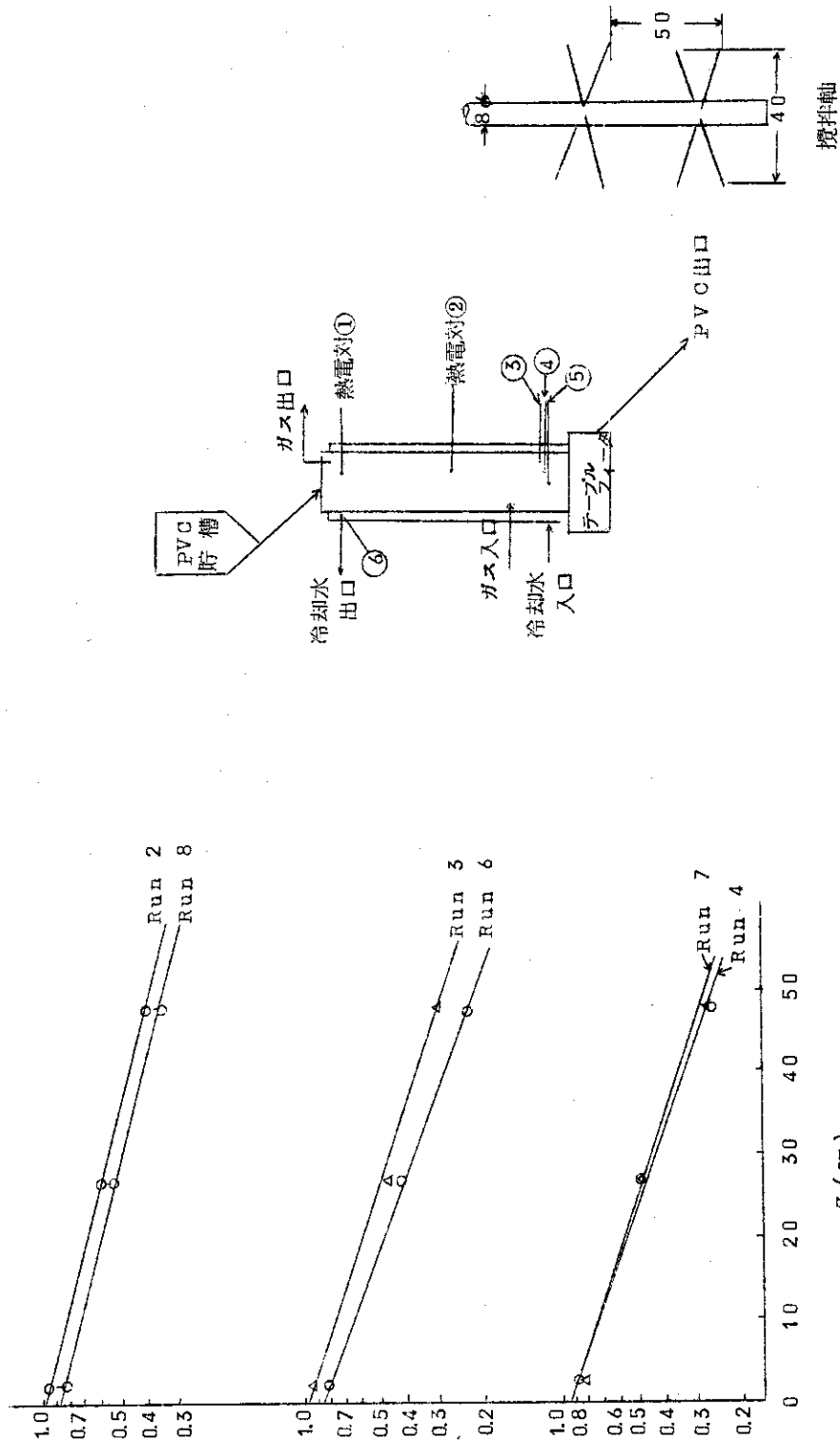


Fig. 8 k_e を求めるための T-Z プロット
(Run No の条件は Table 3 参照)

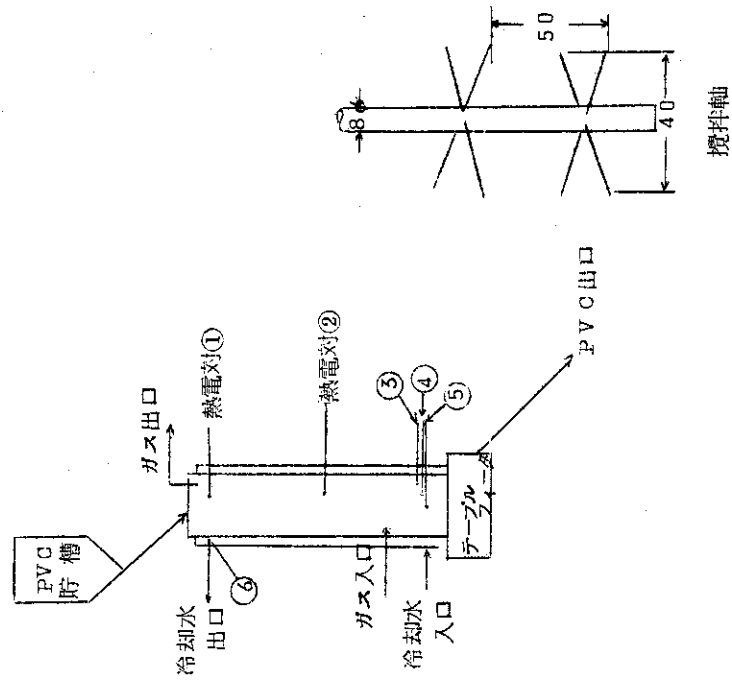


Fig. 7 移動層実験装置

5. パイロット装置用反応機CG-1の伝熱特性

前章で述べたように移動層の有効熱伝導度は充填層とほぼ等しく、そのままではパイロット用反応機としては不適であることがわかった。そこで内部を攪拌して熱伝導度を高める工夫をした攪拌移動層を考案し、パイロット装置に採用した。

最初に開発された反応機はCG-1と名付けられた。この反応機は出来る限り粒子の滞留時間分布が狭まくなるように設計されたものである。⁴⁾ 攪拌翼としてはFig. 9に示したような逆いかり型のものを使用している。熱伝導度はあまりよくなく、運転中に半径方向に大きな温度差を生ずる。Fig. 10に運転時の層内温度の実例を示す。この反応機は4段よりなり、入口近くより1段2段……とこぞえる。各段の中央に温度測定点がもうけられる。この温度分布から明らかなように伝熱抵抗は粉体層中に存在し、これに比べ壁面における境膜抵抗は無視できる。

攪拌軸は内部に冷却用ジャケットを有しており、移動層は外壁と軸の間の環状スペースに形成される。ここでは壁温を一定と仮定した場合と壁での境膜抵抗を考えた場合の両者について解析を行った結果について述べる。

5.1 壁温一定とした解析

5.1.1 解析方法

移動層における「入口からの距離」と充填層における「経過時間」との間に相似関係が成立すると仮定すれば、非定常の充填層の伝熱についての解はそのまま移動層に適用できる。

いま同心円筒状の充填層を考える。内円筒半径、外円筒半径をそれぞれ r_1 , r_2 とする。粉の入口温度を t_0 , ジャケット温度を t_w とする。移動層内温度 t を

$$T = \frac{t_w - t}{t_w - t_0} \quad (5-1)$$

とおいて無次元化する。

伝熱の基礎式は

$$\frac{\partial T}{\partial t} = K \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (5-2)$$

ここで、 $K = k_e / G \cdot C_p$

初期条件は

$$\text{時間 } \theta = 0 \text{ のとき } T = 1 \quad (5-3)$$

境界条件は

$$r = r_1, \text{ 及び } r = r_2 \text{ で } T = 0 \quad (5-4)$$

(5-2)の解は次式で表わされる。

$$T = e^{-K\alpha_n^2 \theta} \{ A_1 J_0(\alpha_n r) - A_2 Y_0(\alpha_n r) \} \quad (5-5)$$

(5-4) の条件より

$$T = A e^{-K \alpha_n^2 \theta} u_0(\alpha_n r) \quad (5-6)$$

ただし

$$u_0(\alpha_n r) = \frac{J_0(\alpha_n r)}{J_0(\alpha_n r_1)} - \frac{Y_0(\alpha_n r)}{Y_0(\alpha_n r_1)} \quad (5-7)$$

また $r = r_2$ で $T = 0$ であるから, α_n は

$$\frac{J_0(\alpha_n r_2)}{J_0(\alpha_n r_1)} = \frac{Y_0(\alpha_n r_2)}{Y_0(\alpha_n r_1)} \quad (5-8)$$

の根である。

つきに初期条件 (5-3) 式を用い積分定数 A をきめる。(5-3) 式を (5-6) 式に代入すると

$$1 = A u_0(\alpha_n r) \quad (5-9)$$

両辺に $r u_0(\alpha_n r)$ を乗じて積分すると

$$\int_{r_1}^{r_2} r u_0(\alpha_n r) dr = A \int_{r_1}^{r_2} u_0^2(\alpha_n r) r dr \quad (5-10)$$

ここで

$$\int_{r_1}^{r_2} u_0^2(\alpha_n r) r \cdot dr = \frac{1}{2} \{ r_2^2 u_1^2(\alpha_n r_2) - r_1^2 u_1^2(\alpha_n r_1) \}$$

なる関係を用いて

$$A = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 \int_{r_1}^{r_2} r u_0(\alpha_n r) dr}{r_2^2 u_1^2(\alpha_n r_2) - r_1^2 u_1^2(\alpha_n r_1)} \quad (5-11)$$

が得られる。この式の分子の積分は

$$\begin{aligned} \int_{r_1}^{r_2} r u_0(\alpha_n r) dr &= \left[\frac{1}{\alpha_n} r u_1(\alpha_n r) \right]_{r_1}^{r_2} \\ &= \frac{1}{\alpha_n} \{ r_2 u_1(\alpha_n r_2) - r_1 u_1(\alpha_n r_1) \} \end{aligned} \quad (5-12)$$

(5-12), (5-11) を (5-6) に代入して, 結局求める解は

$$T = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\{r_2 u_1(\alpha_n r_2) - r_1 u_1(\alpha_n r_1)\} u_0(\alpha_n r)}{\alpha_n \{r_2^2 u_1^2(\alpha_n r_2) - r_1^2 u_1^2(\alpha_n r_1)\}} e^{-K \alpha_n^2 \theta} \quad (5-13)$$

ただし

$$u_1(\alpha_n r) = \frac{J_1(\alpha_n r)}{J_1(\alpha_n r_1)} - \frac{Y_1(\alpha_n r)}{Y_1(\alpha_n r_1)} \quad (5-14)$$

ここで J_0, J_1 は 0 次, 1 次の第 1 種ベッセル函数, Y_0, Y_1 は 0 次, 1 次の第 2 種ベッセル函数である。

$K\theta > 0.2$ の範囲では (5-13) 式の級数項は急激に減衰するので第 1 項のみで近似できる。

(5-13) 式は対数をとって,

$$\ln T = \ln \frac{2\{r_2 u_1(\alpha_1 r_2) - r_1 u_1(\alpha_1 r_1)\} u_0(\alpha_1 r)}{\alpha_1 \{r_2^2 u_1^2(\alpha_1 r_2) - r_1^2 u_1^2(\alpha_1 r_1)\}} - K \alpha_1^2 \theta \quad (5-15)$$

これを

$$\ln T = \ln a - S_L \cdot \theta \quad (5-16)$$

とおけば, T と θ を片対数でプロットし勾配 S_L を求めれば k_e がきまることになる。

以上の結果を使用し (5-2) 式の θ を z に変換し

$$K = \frac{k_e}{C_p \cdot G} \quad (5-17)$$

とおけば移動層の場合の解になる。

5.1.2 解析結果

CG-1B 反応機を用いて行った伝熱測定の結果について述べる。ジャケットには 70℃ の温水を循環し, 上部より一定速度で PVC 粉末を供給, 反応機下部より排出する。反応機は 4 段に区切られており, 各段ごとに温度測定用熱電対が設けられる。反応機上部より室温 (20℃) で供給された PVC の温度が反応機内を下降しながら加熱される状態を熱電対により測定する。

反応機下部より窒素ガスを 0.5 N m³/hr で吹き込み, 攪拌による粉体層の発熱を防ぐ。攪拌速度は 6 rpm である。熱電対は各段ごとに Fig. 11 に示すような 5 点式のアセンブリを取付け半径方向に 20 mm 間隔で測定する。反応機径は各段毎に少し変わっているため Table 6 に各段の寸法と, 熱電対位置をまとめて示す。Table 7 に半径方向の熱電対の位置を示す。

つきに測定結果を示す。Run 1, Run 2 の結果を Table 8, 9 に示す。Run 1, 2 の PVC 流量はそれぞれ 41, 112 kg/hr である。伝熱面積を考慮に入れたジャケット温度は Run 1, Run 2 につき, それぞれ 72℃, 75℃ である。

熱電対 1, 5 の位置は故障があり全段測定出来なかった。

測定値より $t_w - t$ と z を片対数紙にプロットする。Fig. 12, Fig. 13 に示すように直線が

得られる。勾配 S_L を求めて、

$$k_e = \frac{S_L \cdot G \cdot C_p}{\alpha_1^2} \quad (5-18)$$

より k_e を計算する。

α_1 は (5-8) 式に r_1 , r_2 の値を入れて求める。 $r_1 = 9.55 \text{ mm}$, $r_2 = 19.6 \text{ mm}$ であるが近似的に $2r_1 = r_2$ であるから、

$$\frac{J_0(2x)}{J_0(x)} \text{ と } \frac{Y_0(2x)}{Y_0(x)} \text{ のグラフを描きその最初の交点を } x_1 \text{ とすれば}$$

$$\alpha_1 = \frac{x_1}{19.6} \quad (1/cm)$$

となる。Fig. 14 に α_1 を求めるためのグラフを示す。

グラフより

$$\alpha_1 = 6.08/19.6 = 0.310 \quad (1/cm)$$

例えば Run1 の熱電対 No 2 では $S_L = 0.503 (1/m)$ である。

また環状スペースの断面積は 972 cm^2 であるから、Run1 の質量速度 G は、

$$G = \frac{41 (\text{kg/hr})}{(972) (10^{-4})} = 4.22 \times 10^2 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{hr}$$

したがって

$$k_e = \frac{(0.503) (4.22 \times 10^2) (0.25)}{(0.310 \times 10^2)^2} = 0.055 \text{ kcal/m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$$

各熱電対について計算した結果を Table 10 に示す。

k_e は設計に際して予想した値よりはるかに低く、PVC 流量 41 kg/hr の場合で、平均 $0.050 \text{ kcal/m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$, 112 kg/hr の場合で平均 $0.082 \text{ kcal/m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$ となった。

この値は前章で求めた自作の移動層の攪拌のない場合の値 $5.4 \times 10^{-2} \text{ kcal/m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$ に非常によく一致した。このことから考えて CG-1B 反応機では、攪拌による半径方向の粉体の混合は極く少なく、伝熱面に及ぼす効果は無視できる程度であることがわかる。

このように有効熱伝導度が低いにもかかわらず CG-1B 反応機が長時間連続運転に耐え、反応温度も 120°C 附近で押えられた原因は、グラフト反応が 100°C を越えると負の活性化エネルギーを示すようになり、速度が著るしく落ちるためである。

k_e は半径方向で均一でなくかなり差がある。Table 10 で明らかなように熱電対番号の若いほど、すなわち軸側に近いほど熱伝導度は高い。本機の攪拌翼は逆いかり型でありその垂直羽根は外壁近くのみを通過することを考え合せると不思議である。混合特性の測定で軸側の流速の早いことが見出された⁴⁾が、この事実と関係あると推定される。

5.2 境膜抵抗を考慮した解析

5.2.1 解析方法

反応機を内径 r_1 , 外径 r_2 の二重円筒とし, 熱収支を考える。軸方向熱伝達を無視し, 有効熱伝導度, 比熱は実験を行う温度範囲内で一定とすると,

$$\frac{k_e}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial t}{\partial r} \right) = \frac{\partial}{\partial z} (G C_p t) \quad (5-19)$$

記号の定義は前節と同一である。

ここで境膜の存在を仮定し, 境界条件を次のようにとる。

$$\left. \begin{array}{l} r = r_1 \text{ にて} \\ k_e \left(\frac{\partial t}{\partial r} \right) = h_w (t - t_w) \\ \\ r = r_2 \text{ にて} \\ k_e \left(\frac{\partial t}{\partial r} \right) = -h_w (t - t_w) \end{array} \right\} \quad (5-20)$$

h_w は境膜伝熱係数で壁側, 軸側で同一 (但し伝熱方向は逆) と仮定した。

また初期条件は, 反応機入口において

$$z=0, \quad t=t_0$$

ここで t_0 は PVC 入口温度, t_w はジャケット温度である。つきに

$$T = \frac{t - t_w}{t_0 - t_w}$$

$$R = \frac{r}{r_2}$$

$$y = \frac{k_e z}{G \cdot C_p \cdot r_2^2}$$

$$b_0 = \frac{r_2 h_w}{k_e}$$

において, (5-19) 式を無次元化すると

$$\frac{\partial T}{\partial y} = \frac{\partial^2 T}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \cdot \frac{\partial T}{\partial R} \quad (5-21)$$

また境界条件および初期条件は

$$R = R_1 \text{ において} \quad \frac{\partial T}{\partial R} = b_0 T$$

$$R = R_2 = 1 \text{ において} \quad \frac{\partial T}{\partial R} = -b_0 T$$

$y=0$ において $T=1$

(5-21) 式の一般解は

$$T = e^{-\alpha_n^2 y} \{ A_n J_0(\alpha_n R) + B_n Y_0(\alpha_n R) \} \quad (5-22)$$

境界条件を入れて $R=R_1$ にて

$$\{ b_0 J_0(\alpha_n R_1) + \alpha_n J_1(\alpha_n R_1) \} A_n + \{ b_0 Y_0(\alpha_n R_1) + \alpha_n Y_1(\alpha_n R_1) \} B_n = 0$$

$R=R_2$ にて

$$\{ b_0 J_0(\alpha_n R_2) - \alpha_n J_1(\alpha_n R_2) \} A_n + \{ b_0 Y_0(\alpha_n R_2) - \alpha_n Y_1(\alpha_n R_2) \} B_n = 0$$

したがって

$$-\frac{B_n}{A_n} = \frac{b_0 J_0(\alpha_n R_1) + \alpha_n J_1(\alpha_n R_1)}{b_0 Y_0(\alpha_n R_1) + \alpha_n Y_1(\alpha_n R_1)} = \frac{b_0 J_0(\alpha_n R_2) - \alpha_n J_1(\alpha_n R_2)}{b_0 Y_0(\alpha_n R_2) - \alpha_n Y_1(\alpha_n R_2)} \quad (5-23)$$

となる。

$$-\frac{B_n}{A_n} = C_0(\alpha_n)$$

とにおいて, (5-22) 式は

$$\begin{aligned} T &= A_n e^{-\alpha_n^2 y} \{ J_0(\alpha_n R) - C_0(\alpha_n) Y_0(\alpha_n R) \} \\ &= A_n e^{-\alpha_n^2 y} \phi_0(\alpha_n R) \end{aligned}$$

ここで, $\phi_0(\alpha_n R) = J_0(\alpha_n R) - C_0(\alpha_n) Y_0(\alpha_n R)$

解の重ね合せより, (5-24) 式が得られる。

$$T = \sum_{n=1}^{\infty} A_n e^{-\alpha_n^2 y} \phi_0(\alpha_n R) \quad (5-24)$$

初期条件より

$$1 = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \phi_0(\alpha_n R)$$

両辺に $R \cdot \phi_0(\alpha_n R)$ を乗じて積分すると,

$$A_n = \frac{\int_{R_1}^{R_2} R \phi_0(\alpha_n R) dR}{\int_{R_1}^{R_2} R \phi_0^2(\alpha_n R) dR} = \frac{\left[\frac{R}{\alpha_n} \phi_1(\alpha_n R) \right] \frac{R_2}{R_1}}{\left[\frac{R^2}{2} \{ \phi_0^2(\alpha_n R) + \phi_1^2(\alpha_n R) \} \right] \frac{R_2}{R_1}}$$

$$= \frac{2}{\alpha_n} \cdot \frac{\{ R_2 \phi_1(\alpha_n R_2) - R_1 \phi_1(\alpha_n R_1) \}}{R_2^2 \{ \phi_0^2(\alpha_n R_2) + \phi_1^2(\alpha_n R_2) \} - R_1^2 \{ \phi_0^2(\alpha_n R_1) + \phi_1^2(\alpha_n R_1) \}}$$

したがって

$$T = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\alpha_n} \cdot \frac{\{ R_2 \phi_1(\alpha_n R_2) - R_1 \phi_1(\alpha_n R_1) \} \phi_0(\alpha_n R) e^{-\alpha_n^2 y}}{R_2^2 \{ \phi_0^2(\alpha_n R_2) + \phi_1^2(\alpha_n R_2) \} - R_1^2 \{ \phi_0^2(\alpha_n R_1) + \phi_1^2(\alpha_n R_1) \}} \quad (5-25)$$

$y > 0.2$ では第1項のみで近似できるので, (5-24) 式は

$$T = A_1 e^{-\alpha_1^2 y} \phi_0(\alpha_1 R)$$

対数をとって

$$\ln T = -\alpha_1^2 y + \ln A_1 \phi_0(\alpha_1 R)$$

$$= -\alpha_1^2 \left(\frac{k_e \cdot L}{G \cdot C_p \cdot r_2^2} \right) \left(\frac{z}{L} \right) + \ln A_1 \phi_0(\alpha_1 R)$$

$$= -P_k \left(\frac{z}{L} \right) + \ln A_1 \phi_0(\alpha_1 R) \quad (5-26)$$

ここに

$$P_k = \frac{k_e \cdot L}{G \cdot C_p \cdot r_2^2} \cdot \alpha_1^2$$

したがって R を一定にして, $\ln T$ と (z/L) をプロットすると Fig. 15 に示したような直線が得られる。

この直線と T 軸との交点を

$$R = R_m \text{ のとき } C_m$$

$$R = R_n \text{ のとき } C_n$$

とし, $C_m/C_n = C_0$ とすれば

$$C_0 = \frac{C_m}{C_n} = \frac{A_1 \phi_0(\alpha_1 R_m)}{A_1 \phi_0(\alpha_1 R_n)} = \frac{J_0(\alpha_1 R_m) - C(\alpha_1) Y_0(\alpha_1 R_m)}{J_0(\alpha_1 R_n) - C(\alpha_1) Y_0(\alpha_1 R_n)}$$

したがって

$$C(\alpha_1) = \frac{J_0(\alpha_1 R_m) - C_0 J_0(\alpha_1 R_n)}{Y_0(\alpha_1 R_m) - C_0 Y_0(\alpha_1 R_n)} \quad (5-27)$$

一方境界条件より

$$C(\alpha_1) = \frac{b_0 J_0(\alpha_1 R_1) + \alpha_1 J_1(\alpha_1 R_1)}{b_0 Y_0(\alpha_1 R_1) + \alpha_1 Y_1(\alpha_1 R_1)} = \frac{b_0 J_0(\alpha_1 R_2) - \alpha_1 J_1(\alpha_1 R_2)}{b_0 Y_0(\alpha_1 R_2) - \alpha_1 Y_1(\alpha_1 R_2)}$$

$$b_0 = (-) \frac{J_1(\alpha_1 R_1) - C(\alpha_1) Y_1(\alpha_1 R_1)}{J_0(\alpha_1 R_1) - C(\alpha_1) Y_0(\alpha_1 R_1)} \alpha_1 \quad (5-28)$$

または

$$b_0 = \frac{J_1(\alpha_1 R_2) - C(\alpha_1) Y_1(\alpha_1 R_2)}{J_0(\alpha_1 R_2) - C(\alpha_1) Y_0(\alpha_1 R_2)} \alpha_1 \quad (5-29)$$

計算手順はまず α_1 を仮定し、またグラフより C_0 を求め (5-27) 式により $C(\alpha_1)$ を求める。つぎにこの α_1 と $C(\alpha_1)$ を用いて (5-29), (5-28) 式を計算しそれぞれの b_0 を求める。両式より求めた b_0 が等しくならない場合には、 α_1 を仮定しなおし計算をくり返す。 b_0 が等しくなれば、この時の α_1 の値を用いてグラフの勾配 $-P$ から k_e が、 b_0 から h_w が求まる。

5.2.2 解析結果

前節で述べた方法により、CG-1B 反応機による伝熱実験の結果 (Table 8, Run 1) を解析する。

装置の方法は $r_1 = 0.096m$, $r_2 = 0.195m$, $L = 1.95m$ である。Table 8 のデータより T を計算して Table 11 に示す。

$$S = \pi (r_2^2 - r_1^2) = \pi (0.195^2 - 0.096^2) = 0.091m^2$$

$$W_{pvc} = 41 (kg/hr)$$

$$G_{pvc} = 41 / 0.091 = 453 (kg/m^2 \cdot hr)$$

$$W_{N_2} = 1m^3/hr$$

$$G_{N_2} = (1) (28/224) / 0.091 = 13.8 (kg/m^2 \cdot hr)$$

向流接触しているので両者の差をとり

$$G \cdot C_p = G_{pvc} \cdot C_{p-pvc} - G_{N_2} \cdot C_{p-N_2}$$

$$= 0.25 (453 - 13.8) = 110 (kcal/m^2 \cdot hr \cdot ^\circ C)$$

Fig. 15 に $\ln T$ と (z/L) のグラフを示す。このグラフより

$$R_m = 0.744 \text{ のとき } C_m = 0.80$$

$$R_n = 0.641 \text{ のとき } C_n = 0.70$$

$$C_o = \frac{C_m}{C_n} = 1.14$$

また勾配を求めると $P_k = 0.743$

以上の値を用いて計算を行う。計算はトライアルアンドエラーの繰返し計算になり非常に時間がかかるので、小型計算機を用いて行う。(日立, HITAC10)

Fig. 16 にその計算のフローチャートを示す。

データとして

$$R_1 = r_1 / r_2 = 0.096 / 0.195 = 0.490$$

$$R_2 = r_2 / r_2 = 1.000$$

$$R_m = 0.744$$

$$R_n = 0.641$$

$$C_o = 1.14$$

を入れて計算を行なわせると, (5-27), (5-28), (5-29) 式を満足する値として

$$\alpha_1 = 5.93$$

$$b_o = 129.8$$

が得られる。したがって

$$k_e = \frac{G \cdot C_p \cdot r_2^2 \cdot P_k}{\alpha_1^2 \cdot L} = \frac{(110)(0.195)^2 (0.743)}{(5.93)^2 (1.95)}$$

$$= 0.045 (\text{kcal}/m \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C})$$

$$h_w = \frac{k_e}{r_2} b_o = \frac{(0.045)(129.8)}{(0.195)}$$

$$= 30.0 (\text{kcal}/m^2 \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C})$$

が得られる。

前節で境膜を無いと仮定した場合の Run 1 の解析結果は, Table 10 に示したように, 半径方向の位置により 0.03 ~ 0.06 の値が得られた。4 番の熱電対より得た値は飛びはなれて小さいが, これは壁きわの方が軸側より 20% ほど PVC 流速が速い⁴⁾ためと考えられる。この分だけ G の値を大きく考えれば, この位置での k_e は 0.040 となる。この補正を行うと, Table 8 の No 2, 3, 4 熱電対より得た値の平均は 0.049 となり今回の測定値 0.045 と非常によく一致した。

h_w は $30 \text{ kcal/m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$ となったが、この値は流動層での総括伝熱係数 $40 \text{ kcal/m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$ に比較的よく一致し妥当な値と思われる。またこのことは伝熱面に粉体層の付着がなく、攪拌の効果が（伝熱面からの粉のかきとり作用）あることを示す。

Table 6 反応管径と熱電対位置

	入口より熱電対 の垂直距離	r_2 (mm)	r_1 (mm)	環状間隙 $r_2 - r_1$
第1段	165 mm	192	95.5	96.5 mm
" 2 "	665	194	"	98.5 "
" 3 "	1165	196	"	100.5 "
" 4 "	1665	198	"	102.5 "
テーブル面	2060	—	—	—

Table 7 半径方向熱電対位置（中心よりの距離）

熱電対 No	1	2	3	4	5
第 1 段	102	122	142	162	182
" 2 "	104	124	144	164	184
" 3 "	106	126	146	166	186
" 4 "	108	128	148	168	188

Table 8 Run 1 の結果

	熱 電 対 番 号				
	1	2	3	4	5
第 1 段	57.6	39.0	30.0	43.7	69.5
" 2 "	—	44.1	39.2	44.5	62.0
" 3 "	64.5	52.0	46.0	50.0	—
" 4 "	66.0	55.6	50.8	52.1	61.0

Table 9 Run 2 の結果

	熱 電 対 番 号				
	1	2	3	4	5
第 1 段	56.0	35.4	28.0	39.9	40.0
" 2 "	—	37.5	29.8	35.0	59.0
" 3 "	63.0	44.5	35.4	41.3	—
" 4 "	63.0	50.4	41.0	42.5	57.5

Table 10 解析結果

	熱電対 No	$S_L (1/m)$	$G (kg/hr \cdot m^2)$	$k_e (kcal/m \cdot hr \cdot ^\circ C)$
Run1	1	0.560	4.22×10^2	0.061
	2	0.503	"	0.055
	3	0.468	"	0.051
	4	0.302	"	0.033
Run2	2	0.333	1.15×10^3	0.099
	3	0.263	"	0.079
	4	0.225	"	0.067

Table 11 測定値より求めた T の値 (Run1)

z/L \ R	0.539	0.641	0.744	0.846	0.949
0.085	0.277	0.636	0.808	0.545	0.048
0.341	—	0.537	0.632	0.529	0.192
0.597	0.144	0.385	0.539	0.424	—
0.854	0.115	0.316	0.408	0.383	0.212

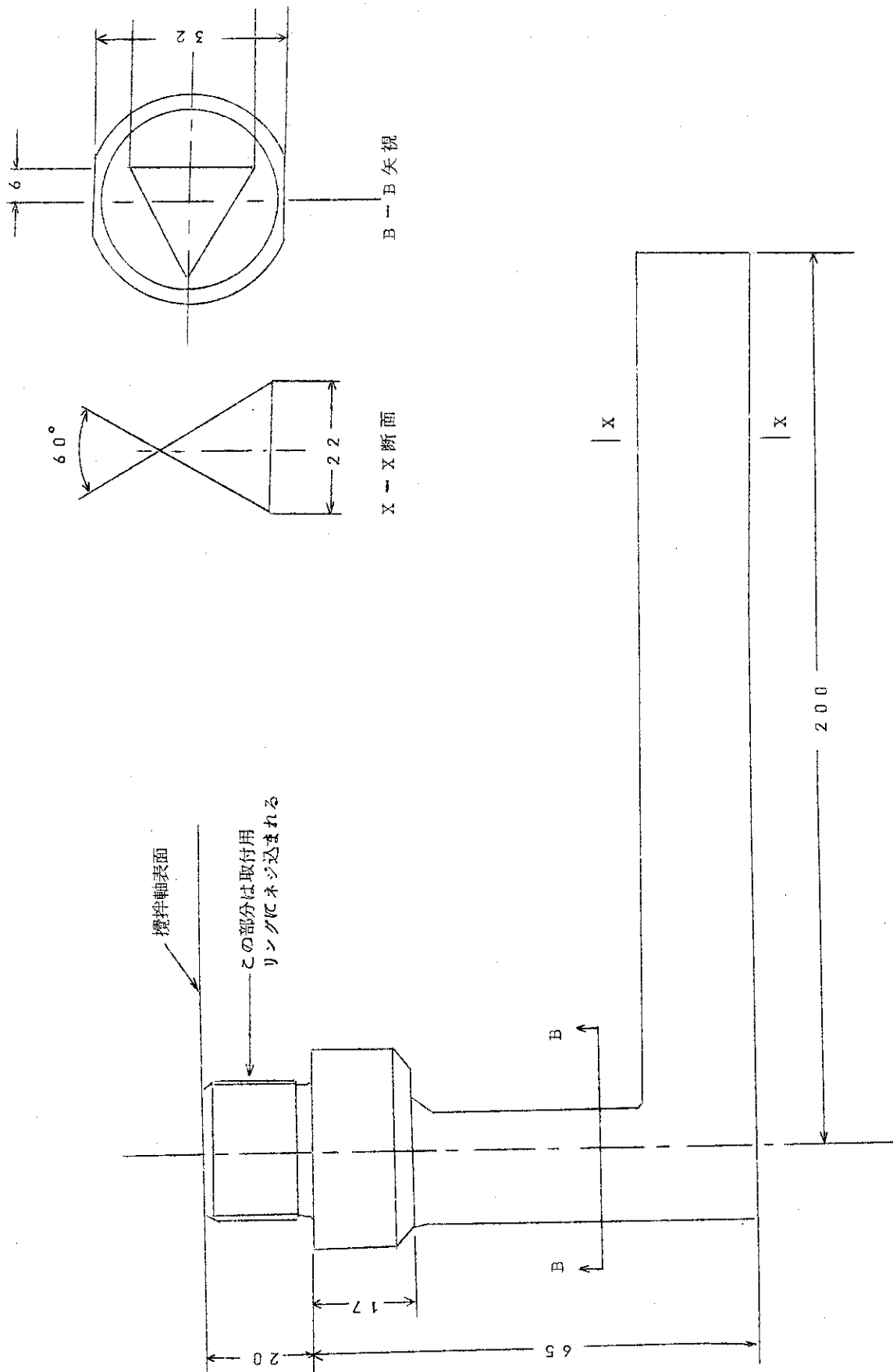


Fig. 9 CG-1 反応機攪拌翼

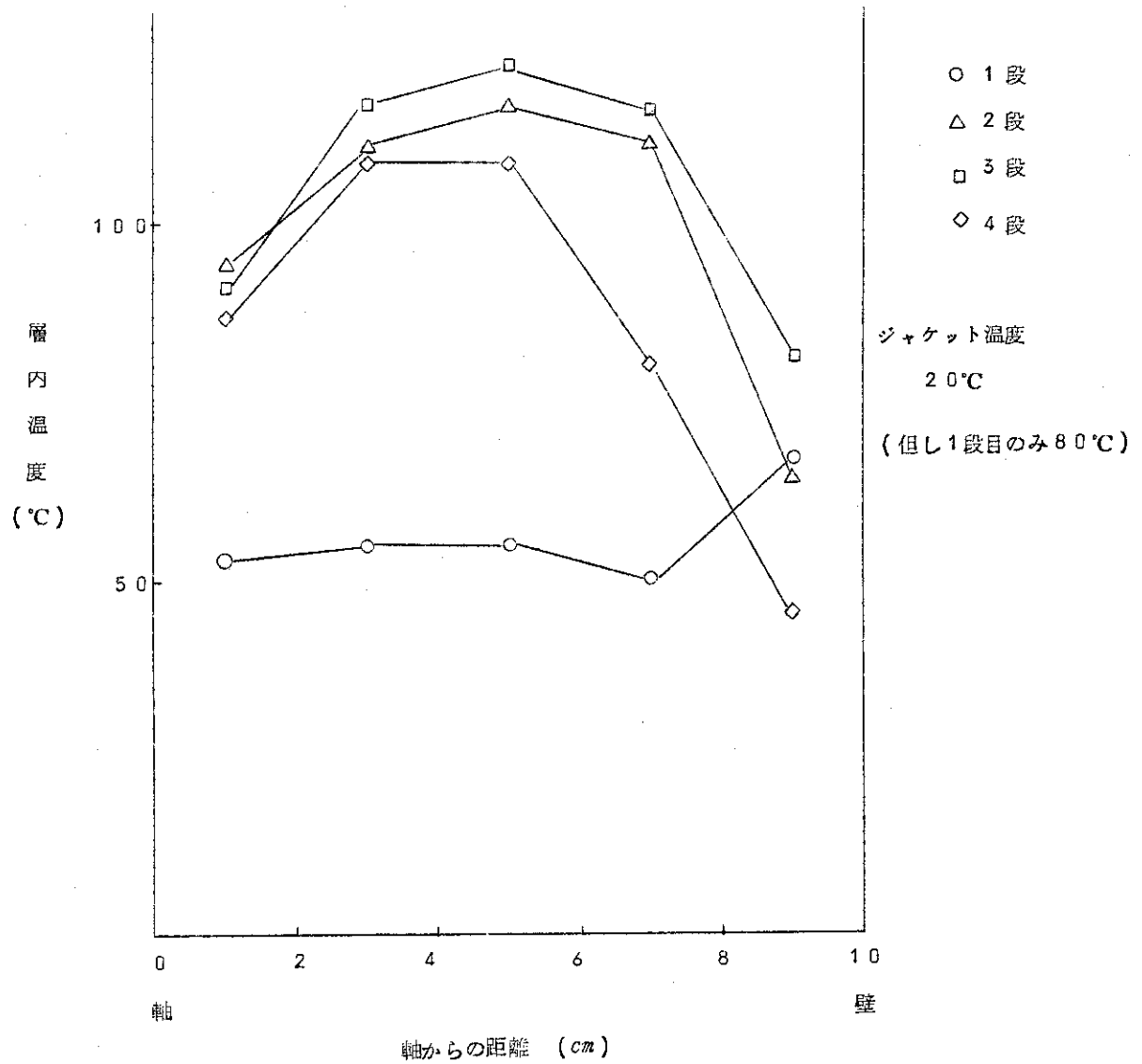


Fig. 10 CG-1B 反応機半径方向温度分布
(Rum CG-1-22, 照射後5時間の温度分布)

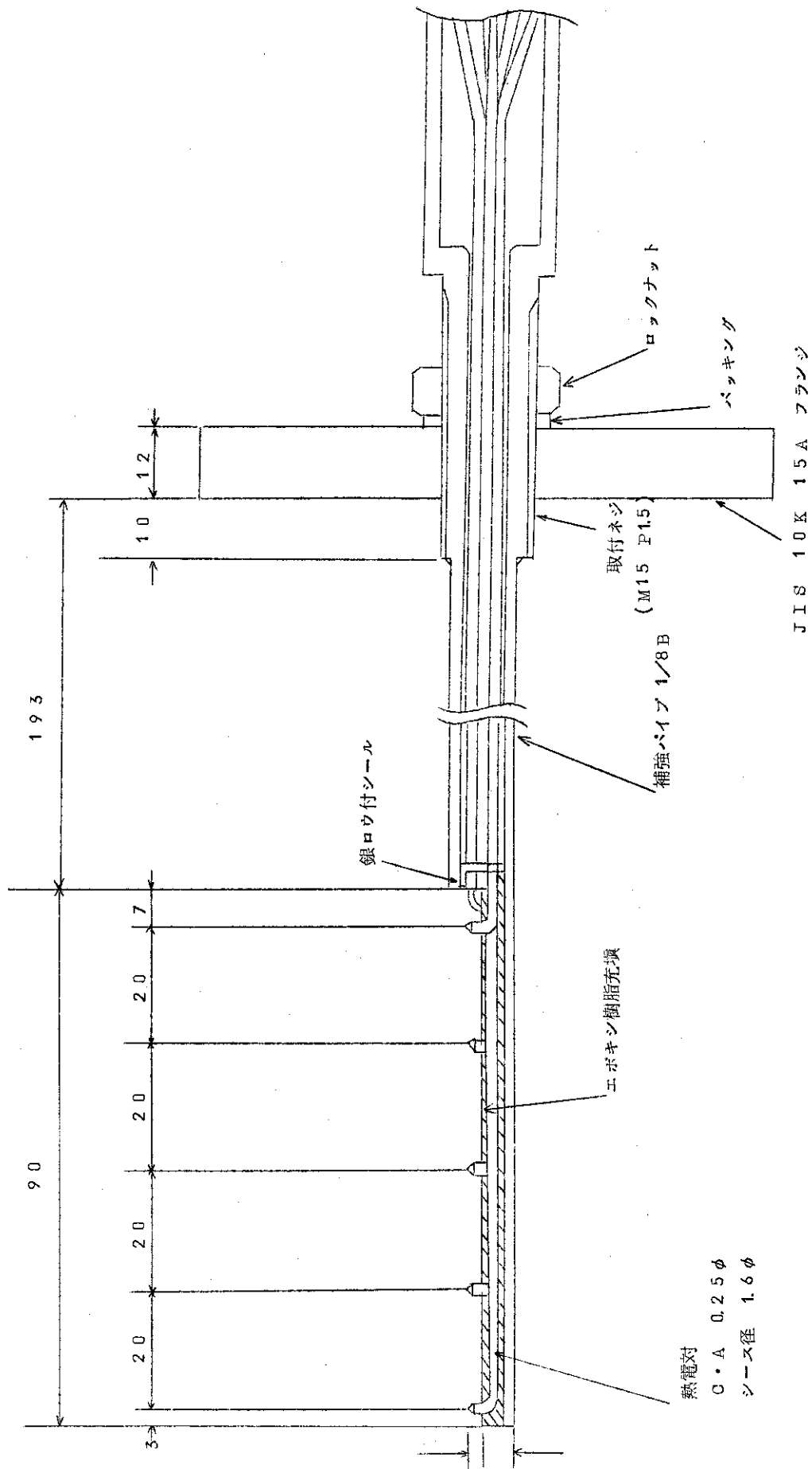


Fig. 11 5対式熱電対

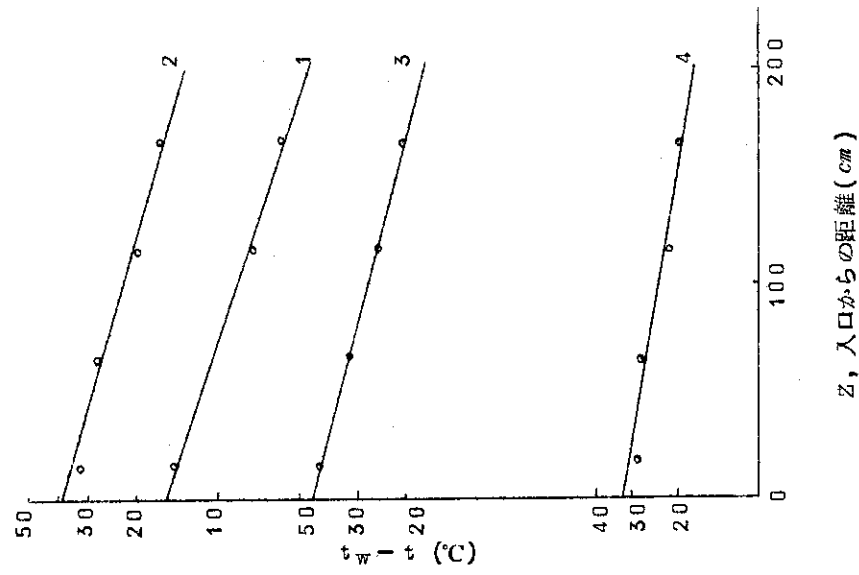


Fig. 12 $t_w - t$ vs. Z の関係 (Run 1)

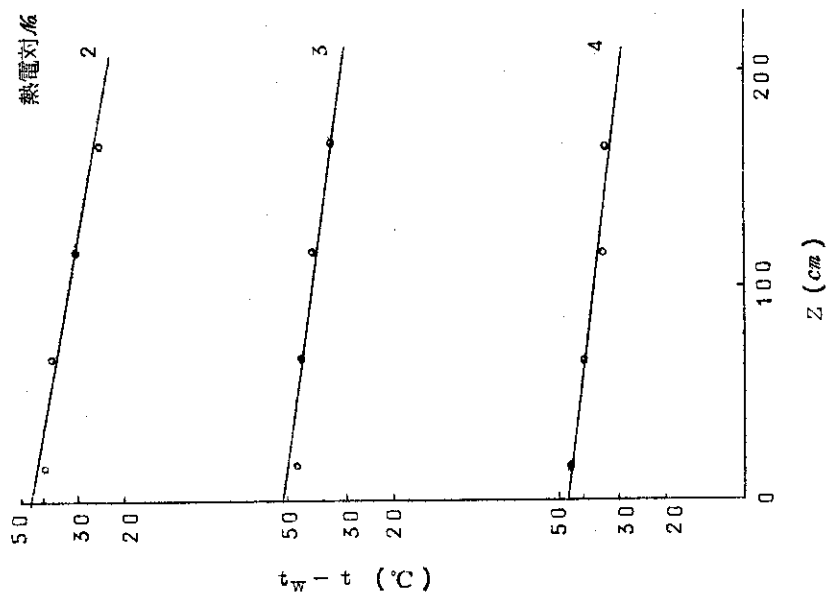


Fig. 13 $t_w - t$ vs. Z の関係 (Run 2)

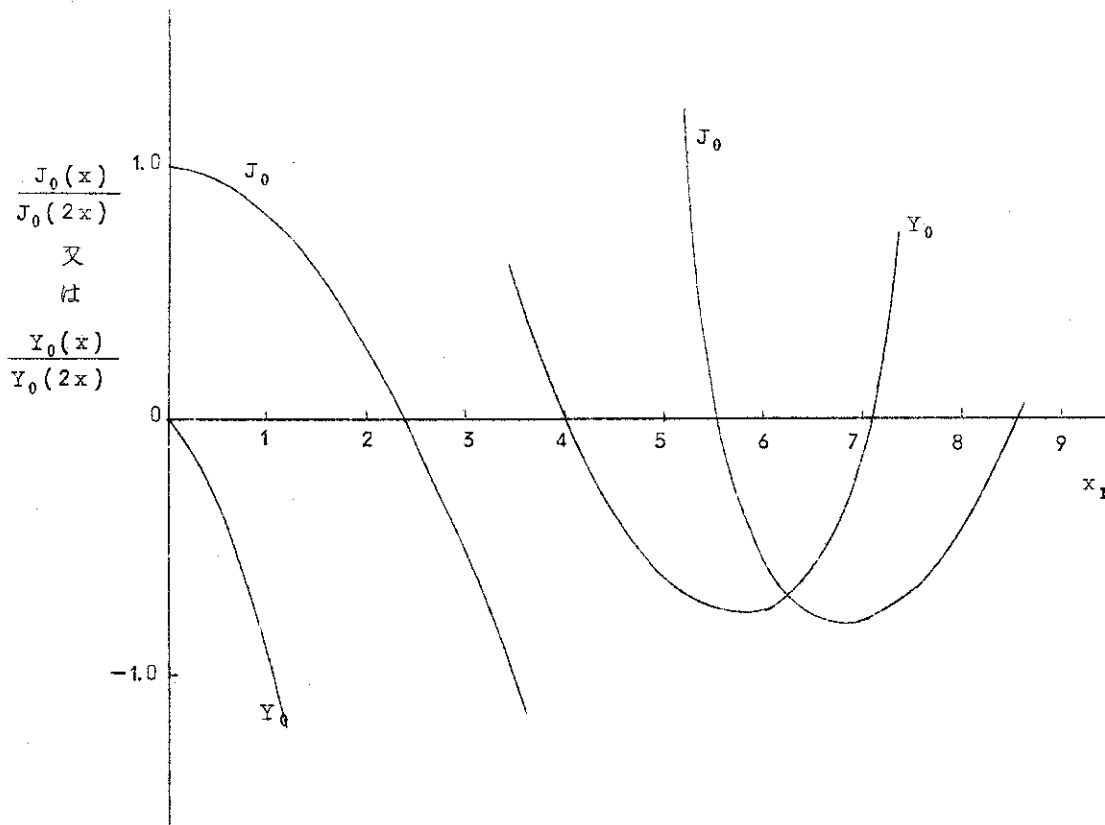


Fig. 14 α_1 を求めるための J_0 , Y_0 のグラフ

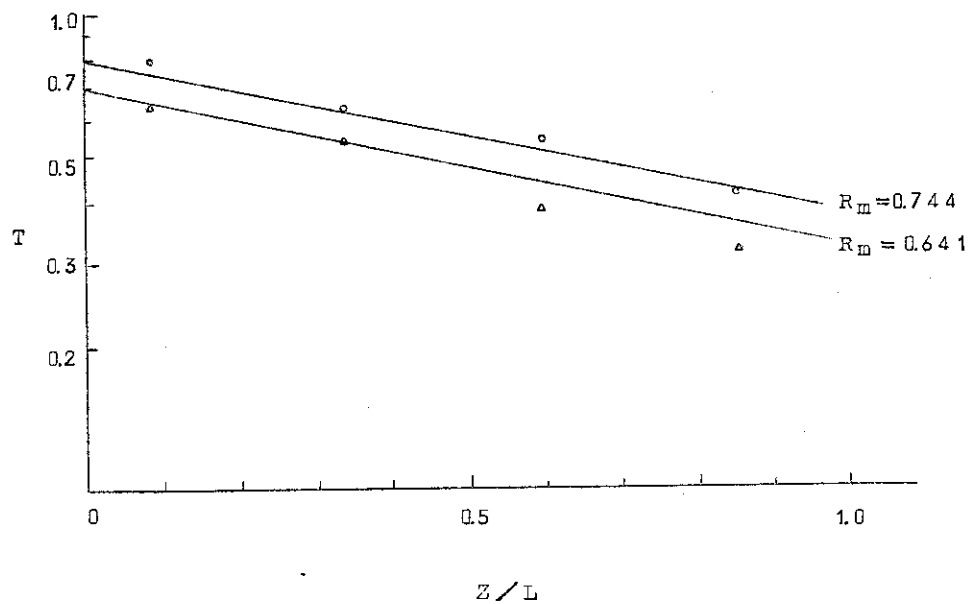
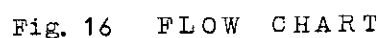


Fig. 15 T vs. Z/L の関係



6. パイロット装置用反応機CG-2Bの伝熱特性

CG-1反応機の有効熱伝導度は充填層なみで、反応温度を外部より調節することは不可能であった。そこで半径方向に粉体層を強力に混合し伝熱特性を高めるように工夫した「かきこみ型」の翼をつけた攪拌軸を有するCG-2型反応機を開発した。特に軸方向の混合を可能な限り押える構造をしたCG-2B型はパイロット用反応機として、ほぼ満足すべき性能を発揮した。Fig. 17に攪拌翼の形状を示す。この翼は類例が無いので適当な英文名が無いが、Flow-Type（直訳すれば鋤型）と名付けることを提唱したい。

本機は半径方向の混合がよいため、温度分布が少い。Fig. 18に半径方向温度分布を示す。前章Fig. 10に示したCG-1Bの温度分布と比べればその性能の差は明らかである。解析方法としてはCG-1Bと対照的に伝熱抵抗が壁面の境膜にあると思われるので、境膜抵抗のみを考えたプラグ流モデルと軸方向の拡散混合をも考慮したモデルについて考えた。

6.1 プラグ流モデルによる解析

6.1.1 総括伝熱係数の測定

粉体層の流れがピストン流で、半径方向に温度差がなく、軸方向の熱伝導が無視できると仮定する。

微小区間について熱収支をとると、

$$u \cdot dA (t_w - t) + W \cdot C_p \cdot t + F \rho S dz = W \cdot C_p \left(t + \frac{dt}{dz} dz \right)$$

ここで $dA = \pi (r_1 + r_2) dz$ なる関係を用いて整理すると、

$$\frac{dt}{dz} = \frac{2\pi (r_1 + r_2) u (t_w - t)}{W \cdot C_p} + \frac{F \rho S}{W \cdot C_p} \quad (6-1)$$

ここに

u ; 総括伝熱係数

r_1, r_2 ; 環状スペースの内半径, 外半径

F ; 攪拌による発熱

W ; PVC 流量

C_p ; PVC 比熱

ρ ; 移動層密度

S ; 環状スペース断面積

z ; 入口からの距離

t_w ; ジャケット温度

いま (6-1) 式を

$$\frac{dt}{dz} = \alpha (t_w - t) + \beta \quad (6-2)$$

とおく。

ここで、 α 、 β を新たに(6-3)式のように定義する。

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= \frac{2\pi u(r_1 + r_2)}{W \cdot C_p} \\ \beta &= \frac{F\rho S}{W \cdot C_p} \end{aligned} \right\} \quad (6-3)$$

(6-2)式は簡単に積分できて

$$\ln \frac{\alpha(t_w - t) + \beta}{\alpha(t_w - t_0) + \beta} = -\alpha z \quad (6-4)$$

T_0 は入口でのPVC温度、 $\beta/\alpha = t'$ において(6-4)式は

$$\ln\{(t_w - t) + t'\} = -\alpha z + \ln\{(t_w - t_0) + t'\} \quad (6-5)$$

したがって $(t_w - t) + t'$ と z を片対数でプロットすれば直線が得られ、その勾配 α より u が求まる。

CG-2B反応機を用いてジャケット温度を一定に保って伝熱測定を行った。Table 12 ~ Table 15 に得られた温度測定データを示す。

(6-5)式に基づきグラフを作るにはまず t' をきめる必要がある。これは攪拌による発熱を含む項で

$$t' = \frac{F \cdot \rho \cdot S}{W \cdot C_p \cdot \alpha} \quad (6-6)$$

で表わされる。この式の中には α が入っているので、たとえ攪拌熱 F が決まっても t' は求まらない。そこで、まず片対数プロットが直線になるように t' を仮定して α を求め、得られた α を用いて(6-6)式の計算を行い、 t' を計算しこれが始めに仮定した値と一致するかをみる。

Fig. 19, Fig. 20 に(6-5)式によるプロットを示す。非常によい直線性が得られた。勾配を求め、これより k_e を計算した結果を Table 16 に示す。PVC流量の低い所では、 u はあまり変化しないが、流量が高くなると u は高くなる。攪拌速度はあまり u に影響を与えないようである。

いずれの場合でも、 u の値はCG-1に比べて大きな値になり攪拌翼改造の効果がはっきりと表われている。

比較のためCG-2Bの k_e を u より推算してみる。

$$\frac{1}{u} = \frac{1}{k_e} + \frac{1}{h_j} + \frac{1}{k_e'}$$

ここでそれぞれの記号はつぎのように定める。

u ; 総括伝熱係数 ($\text{kcal}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$)

h_j ; ジャケット側境膜伝熱係数 ($\text{kcal}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$)

l ; PVC 層厚さ (m)

k_e ; PVC 層有効熱伝導度 ($\text{kcal}/\text{m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$)

l' ; 伝熱壁 (ステンレス) の厚さ (m)

k_e' ; ステンレスの有効熱伝導度 ($\text{kcal}/\text{m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$)

ジャケットの冷却水流量 $20 \text{ l}/\text{min}$,

ジャケット内径 400 , 外径 480 mm 。

したがって有効径 $D_e = 480 - 400 (\text{mm}) = 8 \times 10^{-2} \text{ m}$

流速 $\bar{G} = 0.605 \text{ cm}/\text{sec}$ となる。したがってレイノルズ数 R_e は

$$R_e = \frac{D_e \cdot \rho \cdot \bar{G}}{\mu} = \frac{(8)(1)(0.605)}{(0.46 \times 10^{-2})} = 1.05 \times 10^3$$

すなわち流れは層流である。層流の場合の熱伝達は次式で表わされる。

$$\frac{h_j \cdot D_e}{k_{H_2O}} = 2 \left(\frac{W_o \cdot C_p}{k_{H_2O} \cdot L} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot \left(\frac{\mu}{\mu_m} \right)^{0.14}$$

$$\approx 2 \left(\frac{(1)(1.2 \times 10^3)}{(0.56)(0.5)} \right)^{\frac{1}{3}} \approx 33$$

ただし, L は管長, W_o は冷却水流量 (kg/hr), k_{H_2O} は水の熱伝導度である。この値より h_j を求めると,

$$h_j = 33 \times \frac{k_{H_2O}}{D_e} = 23 \times 10^2 \text{ kcal}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$$

またステンレス鋼について

$$k_e' = 1.3 \text{ kcal}/\text{m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$$

伝熱壁厚さは

$$l' = 4 \text{ mm}$$

以上の値を用いて Run 4 について k_e を求めると

$$\frac{1}{k_e} = \frac{1}{17.7} - \frac{1}{23 \times 10^2} - \frac{4 \times 10^{-3}}{1.3}$$

$$k_e = \frac{1}{0.0491} = \frac{5 \times 10^{-2}}{0.0491} \approx 1.0 \text{ kcal}/\text{m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$$

CG-1B についての解析結果より k_e は $0.04 \sim 0.05 \text{ kcal}/\text{m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$ であったから,

CG-2Bになり熱伝導度が格段とよくなっていることがわかる。

6.1.2 反応を併う場合の温度分布の推算

プラグ流モデルを用い、上で求めた u の値を用いて実際の照射運転時の反応機内の温度分布を推算してみる。実際の運転例としてはCG-2-Run70を選んだ。定常運転に達した後の層内温度分布の測定値をTable 17に示す。

計算を進めるためには、攪拌による発熱 F を知る必要がある。同一条件での実測値がないのでここでは一応適当な値を仮定して計算を行う。

まず熱収支より基礎式を導く。

反応により発生する熱量は反応速度を R_g [BD-mole/kg-PVC, hr] 反応熱を ΔH [kcal/mole] とすると、反応機の dz 間で発生する熱量は $\Delta H \cdot R_g \cdot \rho \cdot S \cdot dz$ となり、また同様に攪拌による発熱は z 方向で均一と仮定し、 F [kcal/kg·hr] とおくと、 $F \cdot \rho \cdot S \cdot dz$ となる。したがって定常状態での熱収支をとると、(6-7)式が得られる。

$$u \cdot \pi (D_1 + D_2) dz (t_w - t) - W \cdot C_p \left(\frac{dt}{dz} \right) dz + \Delta H \cdot R_g \cdot \rho \cdot S \cdot dz + F \cdot \rho \cdot S \cdot dz = 0 \quad (6-7)$$

これを変形して、(6-8)式が得られる。

$$\frac{dt}{dz} = \frac{u \pi (D_2 + D_1)}{W \cdot C_p} (t_w - t) + \frac{\Delta H \cdot R_g \cdot \rho \cdot S}{W \cdot C_p} + \frac{F \cdot \rho \cdot S}{W \cdot C_p}$$

$$\frac{dt}{dz} = \frac{uA(t_w - t)}{L \cdot W \cdot C_p} + \frac{\Delta H \cdot R_g \cdot V}{W \cdot C_p \cdot L} + \frac{F \cdot V}{W \cdot C_p \cdot L} \quad (6-8)$$

ここで、 A 、 V はそれぞれ $A = \pi (D_1 + D_2) \cdot L$ で伝熱面積を表わし、 $V = \rho \cdot S \cdot L$ で反応器容量を表わす。

ただし、 D_1 、 D_2 は反応環状部の内、外径、 S は反応環状部断面積、 L は反応機入口より出口までの距離である。

(6-8)をつぎのようにおき、単純な形で表現できる。

$$\frac{dt}{dz} = \alpha (t_w - t) + \beta + \gamma \cdot R_g \quad (6-9)$$

ここで

$$\alpha = \frac{uA}{L \cdot W \cdot C_p} \quad [1/m] \quad (6-10)$$

$$\beta = \frac{F \cdot V}{L \cdot W \cdot C_p} \quad [^\circ C/m] \quad (6-11)$$

$$r = \frac{\Delta H \cdot V}{W \cdot C_p \cdot L} \quad [^{\circ}\text{C} / m / \text{mole} / \text{kg} \cdot \text{hr}] \quad (6-12)$$

(6-9) 式を(1) $R_g = \text{const}$ の場合, (2) $R_g = f(z)$ の場合について解き Run 7 の運転条件を入れて計算する。

(1) $R_g = \text{const}$ の場合

この場合には $\beta + r \cdot R_g = \text{const} = \beta'$ とおけて (6-9) 式は

$$dt/dz = \alpha(t_w - t) + \beta' \quad (6-13)$$

初期条件

$z = 0$ のとき $t = t_0$

を用いて解くと

$$\ln\left\{(t_w - t) + \frac{\beta'}{\alpha}\right\} = -\alpha z + \ln\left\{(t_w - t_0) + \frac{\beta'}{\alpha}\right\} \quad (6-14)$$

ここで

$$\beta'/\alpha = t'$$

とおいて変形すると

$$\ln\left\{\frac{(t_w - t) + t'}{(t_w - t_0) + t'}\right\} = -\alpha z \quad (6-15)$$

となる。この式を計算すれば温度分布が得られる。

$$t_w = 60^{\circ}\text{C}$$

$$W = 16.3 \text{ kg/hr}$$

$$D_1 = 0.19 \text{ m}, D_2 = 0.39 \text{ m}, A = 3.76 \text{ m}^2$$

$$V = 110 \text{ kg}$$

$$C_p = 0.25 \text{ kcal/kg}^{\circ}\text{C}$$

$$\Delta H = 18.7 \text{ kcal/mole-BD}$$

F 及び u は Run 1 ~ 4 の測定結果より推定する。W と u 及び F の間には Fig. 21 に示すような関係がある。

u は攪拌速度によりあまり変わらないので、グラフの値約 $1.5 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot ^{\circ}\text{C}$ を用いる。F は攪拌速度が倍になると約 1.5 倍になっているので、グラフの値 $2.5 \text{ kcal/kg} \cdot \text{hr}$ を 1.5 倍した $3.8 \text{ kcal/kg} \cdot ^{\circ}\text{C}$ を用いる。

(6-10), (6-11), (6-12) 式より

$$\alpha = \frac{uA}{L \cdot W \cdot C_p} = \frac{(15)(3.76)}{(2.06)(16.3)(0.25)} = 6.72$$

$$\beta = \frac{F \cdot V}{L \cdot W \cdot C_p} = \frac{(3.8)(110)}{(2.06)(16.3)(0.25)} = 49.7$$

$$r = \frac{\Delta H \cdot V}{W \cdot C_p \cdot L} = \frac{(18.7)(110)}{(2.06)(0.25)(16.3)} = 246$$

つぎに

$$t' = \frac{\beta'}{\alpha} = \frac{\beta + rR_g}{\alpha}$$

なる関係より T' を求める。

Run 70 で各段でのグラフト率と z の関係を Fig. 22 に示す。反応機出口での推定グラフト率は 14.5%，入口でのグラフト率 2.5% であるから

$$\begin{aligned} \text{平均反応速度 } R_g &= (14.5 - 2.5) \frac{G}{V} = \frac{(12.0)(16.3)}{(110)} = 1.78 (\%/\text{hr}) \\ &= 0.33 (\text{BD-mole}/\text{kg} \cdot \text{hr}) \end{aligned}$$

したがって

$$t' = \frac{\beta + r \cdot R_g}{\alpha} = \frac{(49.7) + (246)(0.33)}{6.72} = 19.5 (^\circ\text{C})$$

これらの数値を (6-14) 式に入れると、

$$t = 79.5 - 59.5 e^{-6.72z} \quad (6-16)$$

(6-16) 式より求めた温度変化を Fig. 23 に示す。実験値 (白丸印) とはかなりよく一致している。反応機入口附近の一致はあまりよくないが、これは反応速度一定という仮定が満足されないためと思われる。

(2) $R_g = f(z)$ の場合

より精密なモデルとして反応速度が z (または時間) の関数として表わされる場合につき考えてみる。(6-9) 式は

$$\frac{dt}{dz} = \alpha(t_w - t) + \beta + rR_g(z) \quad (6-17)$$

ここで

$$\varepsilon = \alpha(t_w - t) + \beta$$

とおくと (6-17) 式は、

$$-\frac{1}{\alpha} \cdot \frac{d\epsilon}{dz} = \epsilon + \gamma R_g(z)$$

さらに $\delta = -\alpha\gamma$ において上式は

$$\frac{d\epsilon}{dz} = -\alpha\epsilon + \delta \cdot R_g(z) \quad (6-18)$$

まず $d\epsilon/dz = -\alpha\epsilon$ について解を求めると

$$\epsilon = c e^{-\alpha z} \quad (6-19)$$

ここで c は積分定数，(6-19) は微分して

$$\frac{d\epsilon}{dz} = e^{-\alpha z} \cdot \frac{dc}{dz} - \alpha c e^{-\alpha z} = e^{-\alpha z} \cdot \frac{dc}{dz} - \alpha \epsilon$$

(6-18) に代入し

$$-\alpha\epsilon + \delta \cdot R_g(z) = e^{-\alpha z} \cdot \frac{dc}{dz} - \alpha \epsilon$$

$$\therefore \frac{dc}{dz} = \delta \cdot R_g(z) e^{\alpha z} \quad (6-20)$$

(6-20) を解いて

$$c = \delta \int R_g(z) e^{\alpha z} \cdot dz + \text{const} \quad (6-21)$$

(6-21) を (6-19) に代入して

$$\epsilon = c_1 e^{-\alpha z} + \delta \cdot e^{-\alpha z} \int r(z) e^{\alpha z} dz \quad (6-22)$$

$R_g(z)$ の函数形をきめ (6-22) 式に入れ積分すればよい。

いま反応速度がつきのように表わされたとする。

$$R_g = a e^{-pz} + b e^{-qz} \quad (6-23)$$

(6-22) に入れて積分する

$$\begin{aligned} \epsilon &= c_1 e^{-\alpha z} + \delta \cdot e^{-\alpha z} \int \{a e^{-pz} + b e^{-qz}\} e^{\alpha z} dz \\ &= c_1 e^{-\alpha z} + \delta e^{-\alpha z} \left\{ \frac{a}{\alpha-p} e^{(\alpha-p)z} + \frac{b}{\alpha-q} e^{(\alpha-q)z} \right\} \\ &= c_1 e^{-\alpha z} + \frac{a\delta}{\alpha-p} e^{-pz} + \frac{b\delta}{\alpha-q} e^{-qz} \end{aligned} \quad (6-24)$$

初期条件 $z=0$ で $\epsilon = \epsilon_0$ を入れ

$$c_1 = \epsilon_0 - \frac{a\delta}{\alpha-p} - \frac{b\delta}{\alpha-q} \quad (6-25)$$

(6-24) と (6-25) から

$$\epsilon = 1e^{-\alpha z} + me^{-pz} + ne^{-qz} \quad (6-26)$$

ここで

$$m = \frac{a\delta}{\alpha - p} \quad (6-27)$$

$$n = \frac{b\delta}{\alpha - q} \quad (6-28)$$

$$l = \epsilon_0 - m - n \quad (6-29)$$

(6-26) ~ (6-29) により温度変化が計算できる。

計算を行うにはまず反応速度式を (6-23) 式の形で表わす必要がある。Fig. 24 に示す横型反応装置を使用した等温反応速度のグラフを使用する。これは線量率 1.4×10^4 r/hr のデータである。一方反応機内の線量率分布は Fig. 25 に示すようになる。2 段及び 3 段の層内の平均線量率をグラフより求めると 2.25×10^4 r/hr となる。

Run 70 を行った 46 年時までは 3 年経過しているので、コバルト 60 の半減期を 5.5 年とすると 32% 減衰している。

したがって反応機内平均線量率は

$$2.25 \times 10^4 \times (100 - 32) / 100 = 1.53 \times 10^4 \text{ r/hr}$$

となる。この値は Fig. 24 の反応速度データをとったときの線量率 1.4×10^4 とほぼ等しいので、線量率による補正は必要なく Fig. 24 のデータをそのまま使用できる。

また、Table 17 の Run 70 の温度データより明らかなように反応温度は約 80℃ とみてよい。そこで反応速度曲線としては Fig. 24 の 80℃ のデータを使用することにする。

80℃ の曲線を (6-23) 式の形で近似すると

$$R_g(\theta) = 3.80e^{-0.17\theta} - 2.05e^{-2.65\theta} (\%/hr) \quad (6-30)$$

Fig. 24 中、点線で示したのが (6-30) 式である。

またこの式を積分して得られる Time-Conversion Curve を Fig. 22 中に同じく点線で示した。式から求めたグラフ率は実測値よりやや高めに出的。

$\theta \rightarrow z$ に変換するため

$$\theta / \tau = z / L$$

の係数を用いる。ここで τ は平均滞留時間で $V/G = 110/16.3 = 6.75$ hr, したがって

$$\theta = \frac{\tau}{L} \cdot z = \frac{6.75}{2.06} z = 3.28z$$

また反応速度の単位を (%/hr) より (BD-mole/kg-pvc·hr) に変換するには 0.185 をかければよいから、(6-30) 式は

$$R_g(z) = 0.703e^{-0.557z} - 0.379e^{-8.8z} \quad (6-31)$$

この式より

$$a=0.703, \quad b=-0.379$$

$$p=0.557, \quad q=8.8$$

また前節の結果より

$$\alpha=6.72, \quad \beta=49.7, \quad \gamma=246$$

これらの値を用いて

$$\delta = -\alpha \cdot \gamma = (-6.72)(246) = -1650$$

(6-26)式を変形すると, (6-32)式が得られる。

$$t = (t_w + \frac{\beta}{\alpha}) - \frac{1}{\alpha} e^{-\alpha z} - \frac{m}{\alpha} e^{-pz} - \frac{n}{\alpha} e^{-qz} \quad (6-32)$$

$$\frac{\beta}{\alpha} = \frac{49.7}{6.72} = 7.40$$

$$e_0 = \alpha(t_w - t_0) + \beta = (6.72)(60 - 20) + 49.7 = 318$$

$$m = \frac{a\delta}{\alpha - p} = \frac{(0.703)(-1650)}{(6.72) - 0.557} = -188$$

$$n = \frac{b\delta}{\alpha - q} = \frac{(-0.379)(-1650)}{(6.72) - 8.80} = -300$$

$$l = e_0 - m - n = 318 - (-188) - (-300) = 806$$

$$l/\alpha = \frac{806}{6.72} = 120$$

$$m/\alpha = \frac{-188}{6.72} = -28.0$$

$$n/\alpha = \frac{-300}{6.72} = -44.6$$

$$t_w + \beta/\alpha = 60 + 7.4 = 67.4$$

以上の値を(6-32)に代入し,

$$t = 67.4 - 120e^{-6.72z} + 28.0e^{-0.557z} + 44.6e^{-8.8z} \quad (6-33)$$

(6-33)を計算した結果を Fig. 26 に示す。図中の白丸印は Run 70 の実験値を示す。

反応速度一定とした場合に比べて, 実験値との一致ははるかによくなっている。特に反応

機の2, 3段附近ではよく一致している。入口附近での一致が悪いのはこの附近では特に逆混合による影響が著るしいためと思われる。

いずれにしても本反応機ではかなりの軸方向混合が存在⁴⁾しているにもかかわらず、ピストン流を仮定したモデルでもってかなりの精度で反応機内の温度変化を推算できることがわかった。特に反応速度を正確に指数関数で表現できる場合にはよい結果が得られる。

Table 12 CG-2B 反応機の伝熱測定結果 (Run 1)

測定条件 気温 31℃
 ジャケット温度 61℃
 PVC 流量 80.7kg/hr
 攪拌速度 8.5 rpm

熱電対 No.***)	1段 (0.056)*)	2段 (0.298)	3段 (0.540)	4段 (0.784)
1	40.8 °C	57.4 °C	62.0 °C	65.0 °C
2	41.2	54.0	61.0	65.0
3	41.8	53.5	61.0	64.5
4	43.0	54.0	61.0	64.0
5	51.3	57.0	61.0	63.8
No. 2~4 の平均**)	42.1	53.8	61.0	64.5
No. 1~5 の平均	44.2	55.2	61.1	64.4

*) 数値は各段毎に設けられた熱電対の軸方向位置 ($x = \frac{z}{L}$) を示す。

**) 平均は半径方向の位置による重みをつけたもの。

***) 熱電対番号は軸側よりつける。

Table 13 CG-2B 反応機の伝熱測定結果 (Run 2)

測定条件；気温 31℃

ジャケット温度 61℃

PVC 流量 76.2kg/hr

攪拌速度 17rpm

熱電対 No.	1 段目	2 段目	3 段目	4 段目
1	40.6 °C	61.0 °C	65.5 °C	68.6 °C
2	41.0	57.0	65.0	70.0
3	42.2	56.0	65.0	69.5
4	42.0	55.5	64.5	68.5
5	47.8	57.0	64.0	67.5
2～4 の平均	41.8	56.1	64.8	69.3
1～5 の平均	43.1	57.0	64.7	68.7

Table 14 CG-2B 反応機伝熱測定結果 (Run 3)

測定条件 気温 31℃

ジャケット温度 62.5℃

PVC 流量 31.0kg/hr

攪拌速度 8.5rpm

熱電対 No.	1 段目	2 段目	3 段目	4 段目
1	51.5 °C	66.0 °C	68.0 °C	69.0 °C
2	51.0	65.5	68.5	70.0
3	52.0	65.5	69.0	70.5
4	51.5	64.5	69.0	71.0
5	55.0	63.5	67.5	69.5
2～4 の平均	51.5	65.1	68.9	70.5
1～5 の平均	52.4	64.8	68.4	70.1

Table 15 CG-2B 反応機伝熱測定結果 (Run 4)

測定条件 気温 31℃
 ジャケット温度 62.5℃
 PVC 流量 50.0 kg/hr
 攪拌速度 8.5 rpm

熱電対 No	1 段 目	2 段 目	3 段 目	4 段 目
1	44.5 °C	62.5 °C	66.5 °C	68.5 °C
2	44.5	60.5	66.5	70.5
3	46.5	59.0	66.5	71.5
4	46.5	58.5	65.0	70.0
5	53.5	59.0	65.5	68.5
2～4 の平均	46.0	59.2	66.3	70.7
1～5 の平均	47.7	59.7	66.1	69.8

Table 16 CG-2B 反応機伝熱実験
プラグ流モデルによる解析結果

Run No	T' *) (°C)	勾配 α	PVC 流量 (kg/hr)	u (kcal/m ² ·hr·°C)	攪拌熱 F (kcal/hr·kg)
1	7.0	2.58	80.7	28.6	6.3
2	12	2.66	76.2	27.8	10
3	8.7	3.79	31.0	16.1	4.4
4	12	2.40	50.0	17.7	6.2

*) (6-5) 式によりグラフを作るのに用いた T' の値, グラフが直線になるように選んだ。

Table 17 Run 70 の温度測定データ

実験条件 ; PVC 流量 16.3 kg/hr

攪拌速度 20 rpm

ジャケット温度 60°C

熱電対 No	熱電対軸方向位置			
	1 段	2 段	3 段	4 段
1	64.5 °C	82.0 °C	79.0 °C	— °C
2	69.5	85.0	81.0	85.0
3	71.5	85.0	81.0	85.0
4	71.6	84.0	81.0	85.0
5	71.0	—	78.0	84.2
平均 (No 1~5)	70.0	84.1	79.9	84.8
" (No 2~4)	71.0	84.6	81.1	85.0

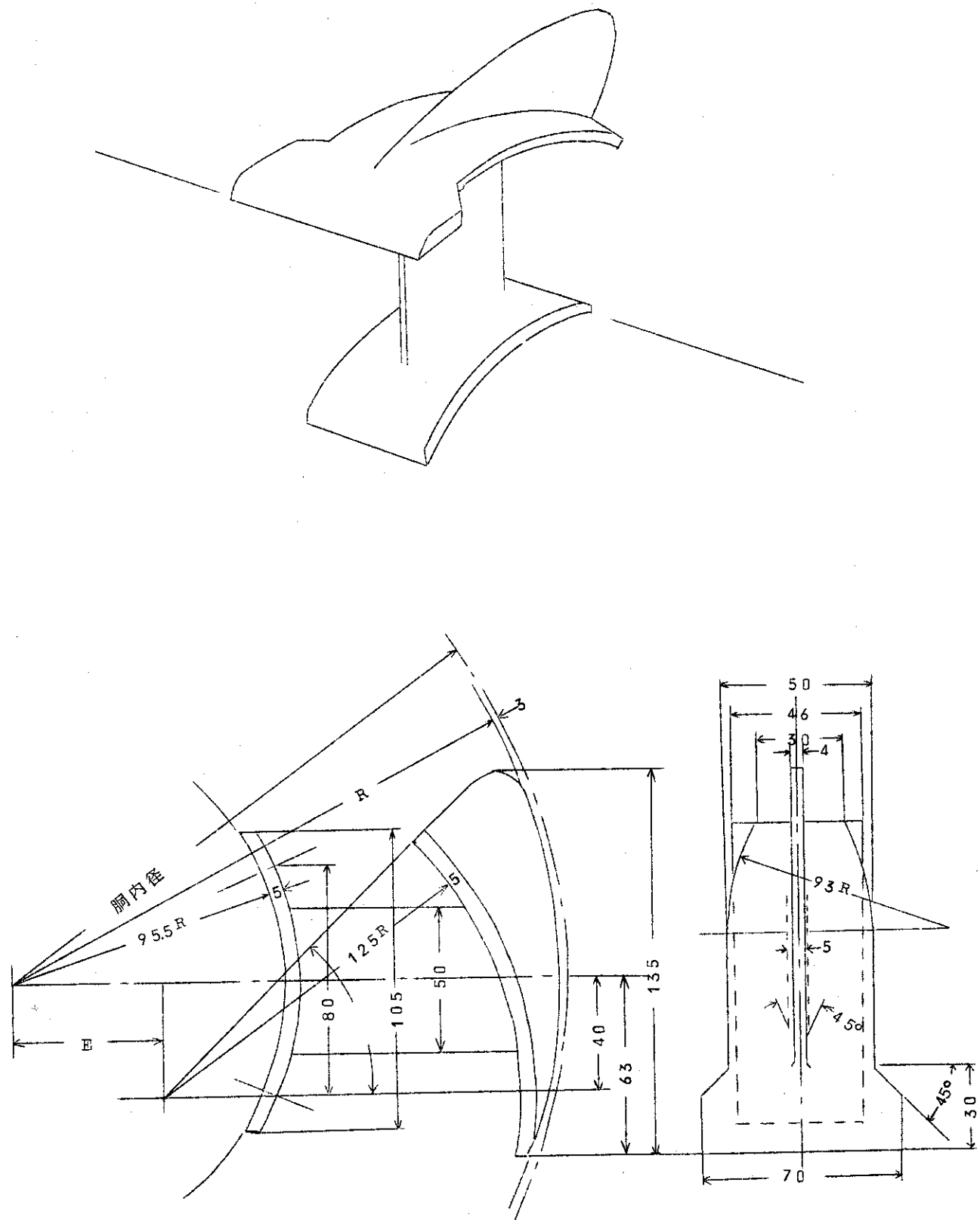


Fig.17 CG-2B用攪拌翼 (Flow-Type Blade)

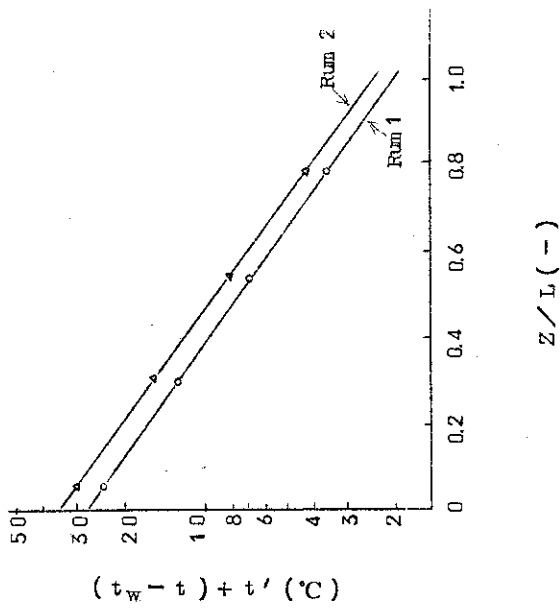


Fig. 19 (6-5) 式によるプロット
(Run1, Run2)

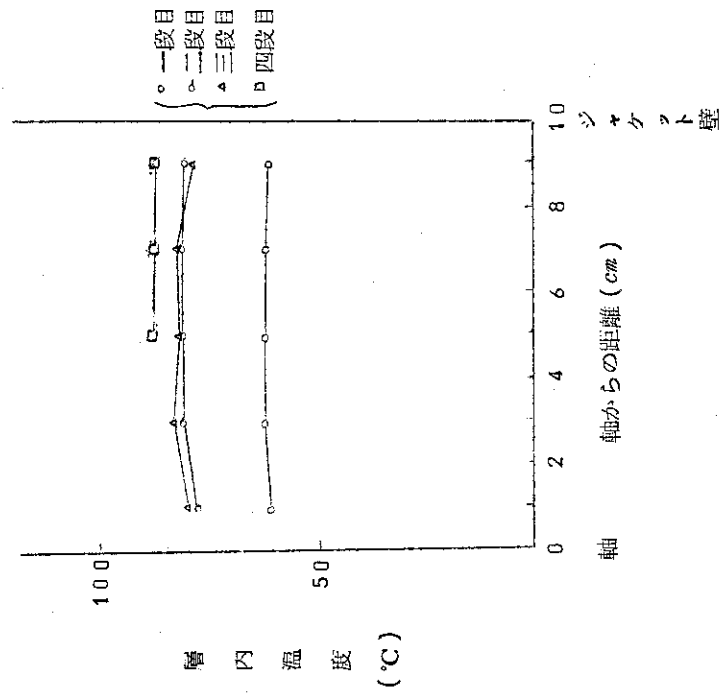


Fig. 18 CG-2 B 反応機半径方向温度分布
(ジャケット温度 61°C)
Run74, 照射開始後 9 時間の分布

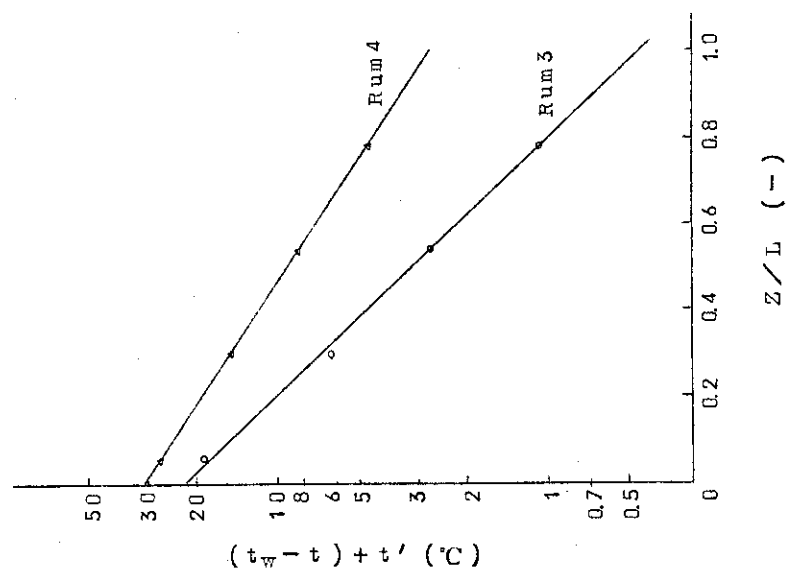


Fig. 20 (6-5) 式によるプロット
(Rum3, Rum4)

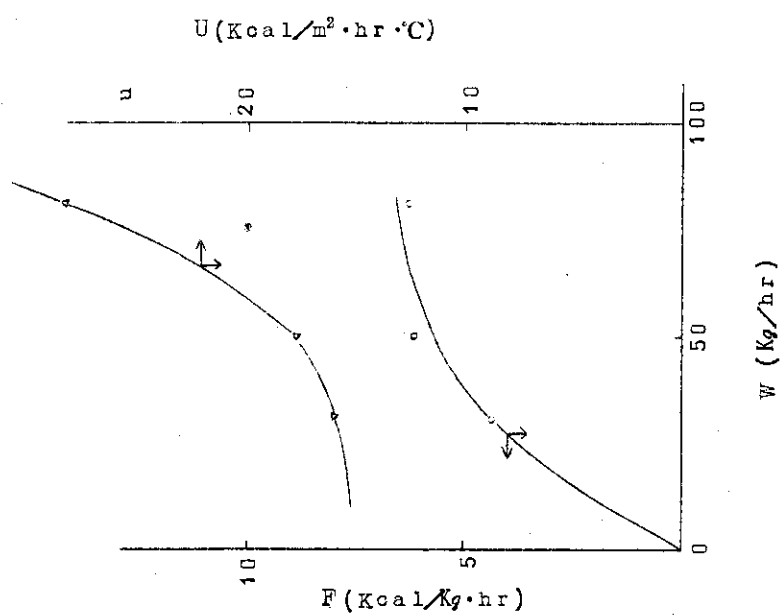


Fig. 21 U及びFとWの関係

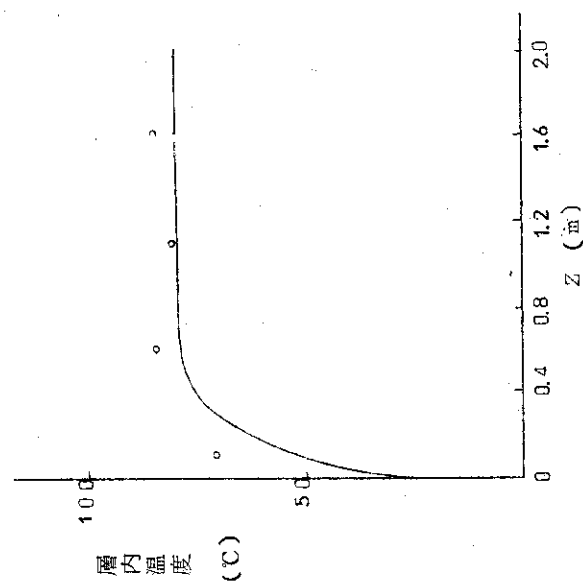


Fig. 23 CG-2 B 反応機内温度変化

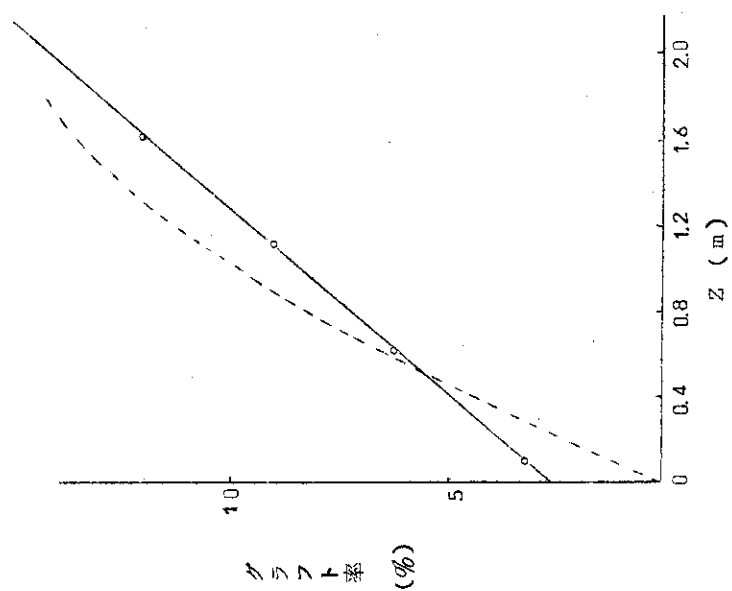
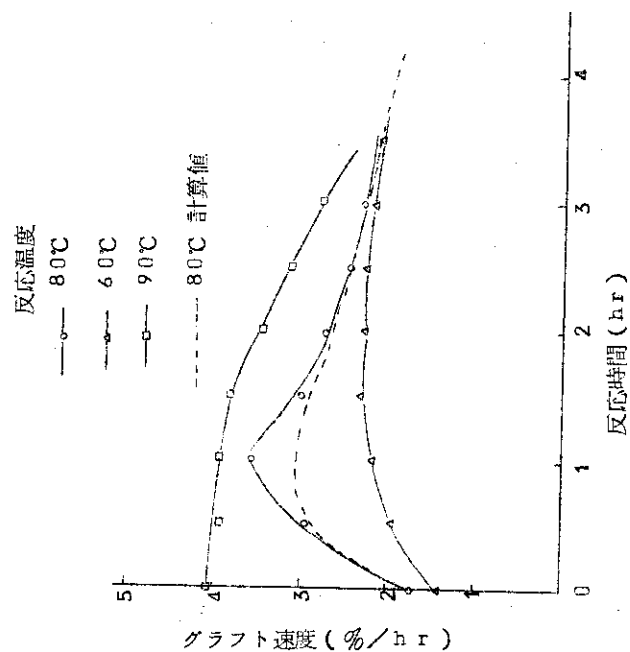
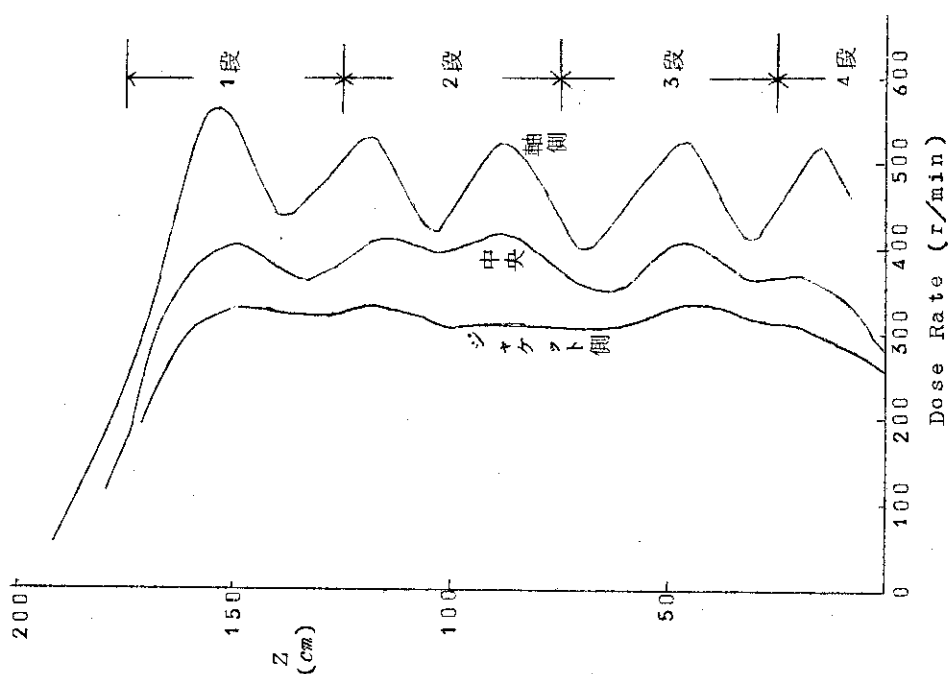


Fig. 22 Run 70 の反応機内グラフト率の変化



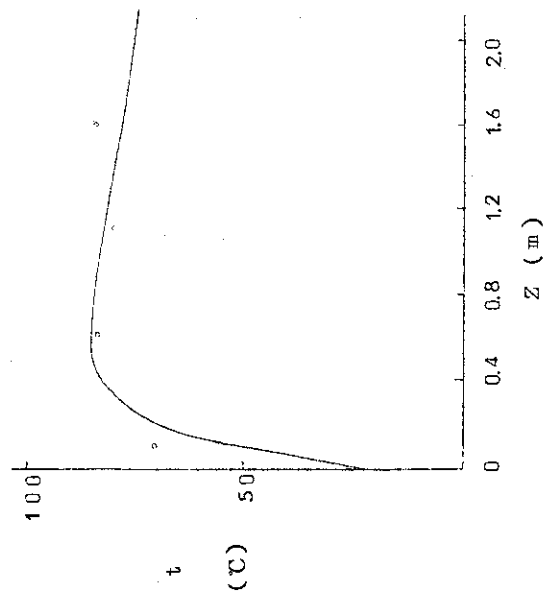


Fig. 26 (6-33)式にもとづくCG-2B
反応機内の温度変化

6.2 一次元逆混合モデルによる解析

前節で述べたようにピストン流による近似では，反応機入口附近の温度の推算がうまくできなかった。そこで今回は実際の流れの状態に近い拡散による逆混合^(註)の存在を考慮に入れたモデルを用いて解析を行う。まず始めにCG-2Bでの伝熱実験結果を解析し，ついでこの結果をもとに実際の照射実験の結果 (Run 70) を解析する。

6.2.1 総括伝熱係数の測定

CG-2B反応機内のPVCの流れが一次元拡散モデルで表わされるとすると，熱収支より基礎式

$$\frac{d^2 T}{dx^2} - P_e \cdot \frac{dT}{dx} - N_T \cdot P_e \cdot T + T_A \cdot P_e = 0 \quad (6-34)$$

が成立する。

ここではジャケットと反応層の温度差を T とおき，

$$T = t - t_w$$

T_A は攪拌や反応に起因する発熱に関する項であり，

$$T_A = \frac{VQ}{W \cdot C_p}$$

P_e はペクレ数で

$$P_e = \frac{\bar{v} \cdot L}{D_E}$$

また N_T は

$$N_T = \frac{u \cdot A}{C_p \cdot W}$$

で表わされる無次元項である。

ここで

t ; PVC 層内温度 (°C)

t_w ; ジャケット温度 (°C)

$x = \frac{z}{L}$; 反応機内軸方向位置 (—)

L ; 反応機長さ (m)

V ; 反応機容量 (kg)

Q ; 移動層内発熱速度 (kcal/kg·hr)

W ; PVC 流量 (kg/hr)

C_p ; PVC 比熱 (kcal/kg·°C)

(註) 実際の逆混合流は併なわない。宮内ら⁵⁾のモデルとはその意味で異なる。

D_E ; 軸方向混合係数 (m^2/hr)

$\bar{v}$; FVCO 平均流速 (m/hr)

u ; 総括伝熱係数 ($kcal/m^2 \cdot hr \cdot ^\circ C$)

A ; 伝熱面積

P_e, N_T, T_A が定数であれば (6-34) 式は解けて

$$\frac{T - (T_A / N_T)}{T_i - (T_A / N_T)} = \frac{e^{mx}}{\frac{n}{m+n} \left[1 - \left(\frac{m}{n} \right)^2 e^{m-n} \right]} + \frac{e^{nx}}{\frac{m}{m+n} \left[1 - \left(\frac{n}{m} \right)^2 e^{n-m} \right]} \quad (6-35)$$

ここで,

$$\left. \begin{aligned} m &= \frac{1}{2} P_e (1 + \sqrt{1 + 4 N_T / P_e}) \\ n &= \frac{1}{2} P_e (1 - \sqrt{1 + 4 N_T / P_e}) \end{aligned} \right\} \quad (6-36)$$

である。

なおこの式を導くのに用いた境界条件は

入口で

$$T_i = T_{x=0} - \frac{1}{P_e} \left(\frac{dT}{dx} \right)_{x=0} \quad (6-37)$$

出口で

$$\left(\frac{dT}{dx} \right)_{x=1} = 0 \quad (6-38)$$

である。

P_e が十分に大きな場合は x が 1.0 に極く近いときを除いて (6-35) 式は次式で近似できる。

$$\frac{T - (T_A / N_T)}{T_i - (T_A / N_T)} = \frac{m+n}{m} e^{nx} \quad (6-39)$$

ただし T_i は FVCO の入口温度である。

ピストン流の場合には $P_e = \infty$ である。したがって

$$\frac{m+n}{n} = 1$$

になり (6-39) 式は

$$\frac{T - (T_A / N_T)}{T_i - (T_A / N_T)} = e^{nx} \quad (6-40)$$

となり形はすでに述べたピストン流についての式 (6-4) と全く一致する。

云い換えれば、拡散モデルは混合があまり激しくない場合には、ピストン流モデルにもとづ

く式に $(1+n/m)$ なる補正係数を乗じた簡単な式で表わすことができる。

ただし

$$0 < \frac{m+n}{m} < 1$$

n は次の順で計算する。測定値より T を計算し、 $\ln T$ と x をプロットする。このときデータが直線になるように T_A/N_T (温度の単位を有する) を仮定し、 $\ln(T - T_A/N_T)$ vs x のグラフを作り勾配より n を求める。

また $x=0$ の所の T の値から $m+n/m$ が決まる。両者より P_e, N_T が求まる。すなわち $x=0$ の点での T の値より

$$k = \frac{T_0 - (T_A/N_T)}{T_1 - (T_A/N_T)} \quad (6-41)$$

を決める。 k と n より m は

$$m = \frac{n}{k-1} \quad (6-42)$$

P_e, N_T は m, n によって表わされる。すなわち

$$P_e = m+n \quad (6-43)$$

$$N_T = \frac{(m-n)^2 - P_e^2}{4 P_e} \quad (6-44)$$

N_T がきまれば

$$u = \frac{C_p \cdot W \cdot N_T}{A} \quad (6-45)$$

によって伝熱係数が計算される。

Table 12 ~ Table 15 及び Fig. 16, 17 のデータを用いて、(6-41) ~ (6-45) 式により u を計算した結果を Table 18 に示す。なお計算にあたり PVC 入口温度は 31°C とした。壁ぎわの温度測定値は中心部より少しずれている。このため温度平均値として No. 1 ~ 5 の平均を用いると、No. 2 ~ 4 の平均を用いた場合とくらべて混合の度合は大きくでる。 $(P_e$ 数は低くなる) しかし伝熱係数としては大差ない値が得られた。 P_e 数はトレーサー法により求めた値⁴⁾ (攪拌速度 20 rpm , $W=60 \text{ kg/hr}$ で $P_e=3.3$) よりはるかに小さな値が得られた。ここで用いた解析法ではブタジエンの影響を無視しているが、実験ではガスを PVC と向流接触させているため、ガスが運びさる熱量が伝熱解析によって P_e 数を求める場合に、粒子の逆混合と同じ効果を与えることになる。これが伝熱より求めたベクレ数がトレーサー法より求めた値より小さくなる原因と考えられる。

つぎに 6.1.1 節で行ったように、総括伝熱係数を求めてみる。ジャケット側の抵抗をこの時と全く同じとすれば、Run 4 について計算を行うと

$$1/k_e = \frac{1}{15.1} - \frac{1}{23 \times 10^2} - \frac{4 \times 10^{-3}}{1.3} = 0.0587$$

$$k_e = (5 \times 10^{-2}) / 0.0587 = 0.85 \text{ kcal/m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$$

充填層やCG-1反応機にくらべて非常に大きな値が得られた。ピストン流モデルによる解析と比較して逆混合モデルでは伝熱係数は低めに出る。これは逆混合により運ばれる熱量が温度勾配を減らす方向に作用するためと思われる。

Table 18 中の Q は攪拌による発熱で、グラフを作るときに仮定した T_A/N_T の値と N_T より T_A を求め、これから

$$Q = \frac{W \cdot C_p \cdot T_A}{V}$$

により求めた。

Q の中には攪拌熱以外にブタジェンの吸着熱も入ると思われる。駆動用電動機の所要電流から攪拌熱を求めてみると、Run 1 で空運転時と PVC 充填時の所要電流の差 (ΔI) は 1.1 A であるから攪拌熱 Q_1 は、電動機効率を 0.86 とすると、

$$Q_1 = \frac{\sqrt{3} \cdot E \cdot \Delta I (0.86)}{V} = \frac{(\sqrt{3}) (200) (1.1) (0.86)}{110} = 298 (\text{kcal/Ag} \cdot \text{hr})$$

吸着熱を Q_2 とし、反応機内で吸着速度が一定で、入口より入った PVC は 1% のブタジェンを吸着して出口より排出されると考える。吸着熱は 5 kcal/mole であるから

$$Q_2 = (1000) (0.01) (5.0) / (54) (6.75) = 0.14 \text{ kcal/Ag} \cdot \text{hr}$$

全発熱量は $Q_1 + Q_2 = 2.98 + 0.14 = 3.12 \text{ kcal/Ag} \cdot \text{hr}$ となり推算値の 4.04 とかなりよい一致を示した。

Fig. 27 に発熱量 Q を PVC 流量に対してプロットしたグラフを示す。図のようにきれいな直線が得られる。当然のことながら攪拌速度が増すと Q は大巾に増大する。

Fig. 28 に N_T , P_e , h と PVC 流量との関係を示す。

このデータのみからは W と h の間の関係ははっきりしない。 P_e 数はあまり PVC 流量の影響を受けない。ブタジェンガスの効果は PVC 流量の低い方が顕著に出るはずであるから、低流量側で P_e 数はさがると思われる。データにはややその傾向が現われている。 N_T は低流量側で急増している。原因については不明で実験を繰り返す必要がある。攪拌速度は伝熱係数にあまり影響を与えない。攪拌試験装置を用いた測定によれば攪拌速度がある程度まで上ると、 h の増加が頭打ちとなりほぼ一定となるので、本反応機の操作範囲が丁度この範囲に入ったためと考えられる。

6.2.2 反応を併う場合の温度分布の推算

反応を併う場合については、いくつかの仮定が必要である。まず反応速度は(6-23)式のような指数函数型で表わされたとする。攪拌による発熱は層内で一定とした場合と位置により変る場合につき考える。それぞれ Case(I)と Case(II) とよぶ。以下にその解法と Run 70 のデータを用いて行った推算の実例を示す。

(1) Case(I)

反応速度 $R_g(x)$ は

$$R_g(x) = p \cdot e^{ax} + q \cdot e^{bx} \quad (6-46)$$

で表わされたと仮定する。熱収支より

$$\frac{d^2 T}{dx^2} - P_e \cdot \frac{dT}{dx} - N_T \cdot P_e \cdot T = -P_e \cdot T_A - \alpha e^{ax} - \beta e^{bx} \quad (6-46)$$

ここで記号はそれぞれ

$$T = t - t_w$$

$$x = z / L$$

$$\alpha = \frac{V \cdot \Delta H \cdot p}{W \cdot C_p} \cdot P_e, \quad (6-47)$$

$$\beta = \frac{V \cdot \Delta H \cdot q}{W \cdot C_p} \cdot P_e \quad (6-48)$$

他の記号については前節と同じである。

境界条件として

$$T_1 = T_0 - \frac{1}{P_e} \left(\frac{dT}{dx} \right)_{x=0} \quad (6-49)$$

$$\left(\frac{dT}{dx} \right)_{x=1.0} = 0 \quad (6-50)$$

を用いる。

(6-46) 式の補助函数 $z(x)$ は

$$z(x) = A e^{mx} + B e^{nx} \quad (6-51)$$

ただし、 m, n は (6-36) 式で表わされる。

特殊解 $I(x)$ は

$$I(x) = C + D e^{ax} + E e^{bx} \quad (6-52)$$

で表わされる。したがって (6-46) 式の一般解は

$$T = z(x) + I(x) = A e^{mx} + B e^{nx} + C + D e^{ax} + E e^{bx} \quad (6-53)$$

(6-52) 式を (6-46) 式に代入し、未定係数をきめる。

$$D e^{ax} (a^2 - P_e \cdot a - N_T \cdot P_e) + E e^{bx} (b^2 - P_e \cdot b - N_T \cdot P_e) - N_T \cdot P_e \cdot C$$

$$= -P_e \cdot T_A - \alpha e^{ax} - \beta e^{bx}$$

係数を比較し，D，E，Cを求める。

$$D = \frac{-\alpha}{a^2 - P_e \cdot a - N_T \cdot P_e} \quad (6-54)$$

$$E = \frac{-\beta}{b^2 - P_e \cdot b - N_T \cdot P_e} \quad (6-55)$$

$$C = \frac{T_A}{N_T} \quad (6-56)$$

つぎに境界条件 (6-49)，(6-50) 式を (6-53) 式に適用して定数 A，B をきめる。

$$T_i = A \left(1 - \frac{m}{P_e}\right) + B \left(1 - \frac{n}{P_e}\right) + C + D \left(1 - \frac{a}{P_e}\right) + E \left(1 - \frac{b}{P_e}\right) \quad (6-57)$$

$$0 = A \cdot m \cdot e^m + B \cdot n \cdot e^n + D \cdot a \cdot e^a + E \cdot b \cdot e^b \quad (6-58)$$

(6-58) $\times m \cdot e^m - (6-59) \times \left(1 - \frac{m}{P_e}\right)$ を計算すれば B が求まる。

$$T_i \cdot m \cdot e^m = B \left\{ m \cdot e^m \left(1 - \frac{n}{P_e}\right) - n \cdot e^n \left(1 - \frac{m}{P_e}\right) \right\} + D \left\{ m \cdot e^m \left(1 - \frac{a}{P_e}\right) - a \cdot e^a \left(1 - \frac{m}{P_e}\right) \right\}$$

$$+ E \left\{ m \cdot e^m \left(1 - \frac{b}{P_e}\right) - b \cdot e^b \left(1 - \frac{m}{P_e}\right) \right\} \quad (6-59)$$

両辺を $m \cdot e^m$ でわって整理すると，

$$B = \frac{(T_i - C) - D \left\{ \left(1 - \frac{a}{P_e}\right) - \left(\frac{a}{n}\right) \left(1 - \frac{m}{P_e}\right) e^{a-n} \right\} - E \left\{ \left(1 - \frac{b}{P_e}\right) - \left(\frac{b}{n}\right) \left(1 - \frac{m}{P_e}\right) e^{b-n} \right\}}{\frac{m}{m+n} \left\{ 1 - \left(\frac{n}{m}\right)^2 e^{n-m} \right\}} \quad (6-60)$$

同様に A を求めると，

$$A = \frac{(T_i - C) - D \left\{ \left(1 - \frac{a}{P_e}\right) - \left(\frac{a}{n}\right) \left(\frac{m}{m+n}\right) e^{a-n} \right\} - E \left\{ \left(1 - \frac{b}{P_e}\right) - \left(\frac{b}{n}\right) \left(\frac{m}{m+n}\right) e^{b-n} \right\}}{\frac{n}{m+n} \left\{ 1 - \left(\frac{m}{n}\right)^2 e^{m-n} \right\}} \quad (6-61)$$

反応を併なわないときは $A = B = T_1 - C$ となり、また $D = E = 0$ であるから (6-53) 式は

$$\frac{T_1 - C}{T_1 - C} = \frac{e^{mx}}{\frac{n}{m+n} \left\{ 1 - \left(\frac{m}{n} \right)^2 e^{m-n} \right\}} + \frac{e^{nx}}{\frac{m}{m+n} \left\{ 1 - \left(\frac{n}{m} \right)^2 e^{n-m} \right\}} \quad (6-62)$$

となり、前節で伝熱解析に用いた式と全く一致する。

(6-54) ~ (6-56) 式, (6-60), (6-61) 式, (6-54) 式を用いて反応機内温度変化が計算できる。しかしこのままの形では計算がやり難く間違いやすいので、式を整理する。

(6-61) 式で表わされる A を次のようにわけろ。

$$A = A_1 + A_2$$

ここで

$$\left. \begin{aligned} A_1 &= \frac{T_1 - C}{M} \\ A_2 &= - \frac{(D \cdot J_1 + E \cdot K_1)}{M} \end{aligned} \right\} \quad (6-63)$$

この式で

$$\left. \begin{aligned} M &= \frac{n}{m+n} \left\{ 1 - \left(\frac{m}{n} \right)^2 e^{m-n} \right\} \\ J_1 &= \left(1 - \frac{a}{P_e} \right) - \left(\frac{m}{n} \right) \left(\frac{a}{P_e} \right) e^{a-n} \\ K_1 &= \left(1 - \frac{b}{P_e} \right) - \left(\frac{m}{n} \right) \left(\frac{b}{P_e} \right) e^{b-n} \end{aligned} \right\} \quad (6-64)$$

同様に B についても

$$B = B_1 + B_2$$

$$\left. \begin{aligned} B_1 &= \frac{T_1 - C}{N} \\ B_2 &= - \frac{(D \cdot J_2 + E \cdot K_2)}{N} \end{aligned} \right\} \quad (6-65)$$

この式で

$$\left. \begin{aligned}
 N &= \frac{m}{m+n} \left\{ 1 - \left(\frac{n}{m} \right)^2 e^{m-n} \right\} \\
 J_2 &= \left(1 - \frac{a}{P_e} \right) - \left(\frac{n}{m} \right) \left(\frac{a}{P_e} \right) e^{a-m} \\
 K_2 &= \left(1 - \frac{b}{P_e} \right) - \left(\frac{n}{m} \right) \left(\frac{b}{P_e} \right) e^{b-m}
 \end{aligned} \right\} \quad (6-66)$$

(6-54) 式に (6-63) ~ (6-66) の関係を入れて整理すると,

$$T-C = (A_1 + A_2) e^{mx} + (B_1 + B_2) e^{nx} + D e^{ax} + E e^{bx}$$

$$\begin{aligned}
 &= \left\{ \frac{(T_i - C)}{M} e^{mx} + \frac{(T_i - C) e^{nx}}{N} \right\} - D \left\{ \frac{J_1 \cdot e^{mx}}{M} + \frac{J_2 \cdot e^{nx}}{N} - e^{ax} \right\} \\
 &- E \left\{ \frac{K_1 \cdot e^{mx}}{M} + \frac{K_2 \cdot e^{nx}}{N} - e^{bx} \right\} \quad (6-67)
 \end{aligned}$$

上式の右辺第1項は反応を併なわない場合の伝熱を表わす式に他ならない。

(6-67) 式は, $6 \gg a$ で, m が正根, n が負根の場合, ベクレ数が十分に大きければ近似的に

$$T-C = \frac{(T_i - C)(m+n)}{m} e^{nx} - D \left(\frac{P_e - a}{m} + \frac{P_e - b}{m} \right) e^{nx} + D e^{ax} + E e^{bx} \quad (6-68)$$

となる。

Run 70 について計算する。数値は前に使用したものをを用いる。

反応速度は位置 x の函数として

$$R_g(x) = 380 \times 10^{-11.5x} - 2051^{-18.1x}$$

伝熱実験の結果より, Q , u , P_e に次の値を仮定する。

$$Q = 6 \text{ kcal/kg} \cdot \text{hr}$$

$$u = 20 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$$

$$P_e = 5.0$$

したがって

$$\alpha = \frac{V \cdot \Delta H \cdot p \cdot P_e}{W \cdot C_p} = \frac{(110)(350)(380)(5.0)}{(16.3)(0.25)(100)} = -1.72 \times 10^3 (^\circ\text{C})$$

$$\beta = \frac{V \cdot \Delta H \cdot q \cdot P_e}{W \cdot C_p} = \frac{(110)(350)(-205)(5.0)}{(16.3)(0.25)(100)} = -9.70 \times 10^2 \text{ (}^\circ\text{C)}$$

$$T_A = \frac{V \cdot Q}{W \cdot C_p} = \frac{(110)(6.0)}{(16.3)(0.25)} = 162 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$N_T = \frac{u \cdot A}{W \cdot C_p} = \frac{(20)(288)}{(16.3)(0.25)} = 14.1$$

以上の値より, C, D, Eを求める。

$$C = T_A / N_T = 162 / 14.1 = 11.5 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$D = \frac{-\alpha}{a^2 - P_e \cdot a - N_T \cdot P_e} = \frac{-1.79 \times 10^3}{(-1.15)^2 - (1.15)(5) - (14.1)(5)} = \frac{-1.79 \times 10^3}{-6.34} = 28.2$$

$$E = \frac{-\beta}{b^2 - P_e \cdot b - N_T \cdot P_e} = \frac{-(-9.70 \times 10^2)}{(-18.1)^2 - (-18.1)(5) - (14.1)(5)} = \frac{9.70 \times 10^2}{348} = 278$$

また n, m はそれぞれ

$$n = \frac{P_e}{2} \left(1 - \sqrt{1 + 4N_T / P_e} \right) = \frac{5}{2} \left(1 - \sqrt{1 + \frac{(4)(14.1)}{5}} \right) = 2.5(1 - 3.50) = -6.25$$

$$m = P_e - n = (5.0) - (-6.25) = 11.25$$

M, N, J₁, J₂, K₁, K₂ は (6-64), (6-66) 式より

$$M = \frac{n}{m+n} \left\{ 1 - \left(\frac{m}{n} \right)^2 e^{m-n} \right\} = \frac{-6.25}{5} \left\{ 1 - \left(\frac{11.25}{-6.25} \right)^2 e^{11.25 - (-6.25)} \right\} = 1.59 \times 10^8$$

$$N = \frac{m}{m+n} \left\{ 1 - \left(\frac{n}{m} \right)^2 e^{n-m} \right\} = \frac{11.25}{5} \left\{ 1 - \left(\frac{-6.25}{11.25} \right)^2 e^{-6.25 - 11.25} \right\} = 22.5$$

$$J_1 = \left(1 - \frac{a}{P_e} \right) - \left(\frac{m}{n} \right) \left(\frac{a}{P_e} \right) e^{a-n} = \left(1 - \frac{-1.15}{5} \right) - \left(\frac{11.25}{-6.25} \right) \left(\frac{-1.15}{5} \right) e^{-1.15 + 6.25} = -67.0$$

$$K_1 = \left(1 - \frac{b}{P_e} \right) - \left(\frac{m}{n} \right) \left(\frac{b}{P_e} \right) e^{b-n} = \left(1 - \frac{-18.1}{5} \right) - \left(\frac{11.25}{-6.25} \right) \left(\frac{-18.1}{5} \right) e^{-18.1 + 6.25} = 4.62$$

$$J_2 = \left(1 - \frac{a}{P_e}\right) - \left(\frac{n}{m}\right) \left(\frac{a}{P_e}\right) e^{a-m} = \left(1 - \frac{-1.15}{5}\right) - \left(\frac{-6.25}{11.25}\right) \left(\frac{-1.15}{5}\right) e^{-1.15-11.25} = 123$$

$$K_2 = \left(1 - \frac{b}{P_e}\right) - \left(\frac{n}{m}\right) \left(\frac{b}{P_e}\right) e^{b-m} = \left(1 - \frac{-18.1}{5}\right) - \left(\frac{-6.25}{11.25}\right) \left(\frac{-18.1}{5}\right) e^{-18.1-11.25} = 4.62$$

以上の値より

$$\frac{D \cdot J_1}{M} = \frac{(28.2)(-67.0)}{1.59 \times 10^8} = -1.19 \times 10^{-5}$$

$$\frac{D \cdot J_2}{N} = \frac{(28.2)(123)}{225} = 15.4$$

$$\frac{E \cdot K_1}{M} = \frac{(278)(4.62)}{1.59 \times 10^{-8}} = 808 \times 10^{-8}$$

$$\frac{E \cdot K_2}{N} = \frac{(278)(4.62)}{225} = 5.71$$

PVC 入口温度を 30℃ とすれば, $T_1 - 0 = 30 - 60 - 1.15 = -41.5$ °C

(6-67) 式に以上の値を入れて

$$T - 1.15 = -41.5 (6.28 \times 10^{-9} e^{11.25x} + 0.445 e^{-6.25x}) + 1.19 \times 10^{-5} e^{11.25x} \\ - 15.4 e^{-6.25x} + 28.2 e^{-1.15x} - 8.08 \times 10^{-8} e^{11.25x} - 5.71 e^{-6.25x} + 278 e^{-18.1x}$$

整理して

$$T = 11.5 + 1.16 \times 10^{-5} e^{11.25x} - 39.6 e^{-6.25x} + 28.2 e^{-1.15x} + 278 e^{-18.1x} \quad (6-69)$$

(6-69) 式を計算すれば温度変化が求まる。

Table 19 にその計算のまとめを示す。これを図示したのが Fig. 29 で白丸印で示した Run 70 の実測値と非常によく一致した。ピストン流モデルで一致の悪かった反応機入口附近でも、逆混合モデルでは完全に近い一致をみた。

(2) Case (II)

Case (I) においては攪拌による発熱 Q を層内全域にわたり一定と仮定した。しかし実際は一定でない。Fig. 30 に攪拌試験装置を用いて実測した結果を示す。この装置は攪拌翼の開発のため製作されたもので槽径はほぼ CG-2 B と等しいが、高さは 1 m きりとならない。そのため厳密にはパイロット反応機と同じでないが、大体の傾向はつかめる。

Fig. 30 によれば粉体層高と攪拌トルクの間には

$$T_q = 11.9x + 15.6x^2 \quad (6-70)$$

なる関係がある。勿論攪拌翼には「かきこみ型」を使用している。攪拌による発熱はトルクに比例すると考えられる。また任意の位置での発熱量は(6-70)の微分型で表わされるから、これを q_0 として

$$q_0 \propto (11.9 + 31.2x)$$

Case (I) で $Q = 6 \text{ kcal/kg} \cdot \text{hr}$ を用いたが、この場合も平均がこの値になるとして定数をきめると

$$q_0 = 2.6 + 6.8x \quad (6-71)$$

となる。攪拌熱として(6-71)を用いることにする。

つぎに Case (I) で出口の境界条件として出口で温度変化なし、すなわち $(\frac{dT}{dx})_{x=1} = 0$ を用いたが、実際は出口で温度が変化する場合もありうるので、Case (II) では

$$(\frac{d^2 T}{dx^2})_{x=1.0} = 0 \quad (6-72)$$

を境界条件として用いる。

伝熱の基礎式は

$$\frac{d^2 T}{dx^2} - P_e \frac{dT}{dx} - N_T \cdot P_e \cdot T = -\delta - \gamma x - \alpha e^{ax} - \beta e^{bx} \quad (6-73)$$

ここで

$$\delta = \frac{V \cdot q_1 \cdot P_e}{W \cdot C_p}, \quad \gamma = \frac{V \cdot q_2 \cdot P_e}{W \cdot C_p}$$

ただし攪拌熱 $q_0 = q_1 + q_2 x$ と表わす。その他の記号は Case (I) と同じである。全く同様に

(6-73) を解くと一般解は

$$T = A e^{mx} + B e^{nx} + C_0 + C_1 x + D e^{ax} + E e^{bx} \quad (6-74)$$

境界条件を適用して各定数を決める。

$$A = \frac{T_1 - (C_0 - C_1/P_e) - D \{ (1 - \frac{a}{P_e}) - (\frac{a}{m})^2 e^{a-n} (1 - \frac{n}{P_e}) \} - E \{ (1 - \frac{b}{P_e}) - (\frac{b}{n})^2 e^{b-n} (1 - \frac{n}{P_e}) \}}{\frac{n}{m+n} \{ 1 - (\frac{m}{n})^3 e^{m-n} \}} \quad (6-75)$$

$$B = \frac{T_1 - (C_0 - C_1/P_e) - D \{ (1 - \frac{a}{P_e}) - (\frac{a}{m})^2 e^{a-m} (1 - \frac{m}{P_e}) \} - E \{ (1 - \frac{b}{P_e}) - (\frac{b}{m})^2 e^{b-m} (1 - \frac{m}{P_e}) \}}{\frac{m}{m+n} \{ 1 - (\frac{n}{m})^3 e^{n-m} \}} \quad (6-76)$$

ただし

$$C_0 = \frac{\delta}{N_T \cdot P_e} - \frac{\gamma}{N_T^2 \cdot P_e} \quad (6-77)$$

$$C_1 = \frac{\gamma}{N_T \cdot P_e} \quad (6-78)$$

$$D = \frac{-\alpha}{a^2 - P_e \cdot a - N_T \cdot P_e} \quad (6-79)$$

$$E = \frac{-\beta}{b^2 - P_e \cdot b - N_T \cdot P_e} \quad (6-80)$$

(6-75) ~ (6-80) を (6-74) に代入して整理すると温度変化を求める式が導かれる。すなわち、

$$T = (C_0 + C_1 x) + \left\{ T_i - \left(C_0 - \frac{C_1}{P_e} \right) \right\} \left\{ \frac{e^{mx}}{M} + \frac{e^{nx}}{N} \right\} - D \left\{ \frac{J_1 e^{mx}}{M} + \frac{J_2 e^{nx}}{N} - e^{ax} \right\} - E \left\{ \frac{K_1 e^{mx}}{M} + \frac{K_2 e^{nx}}{N} - e^{bx} \right\} \quad (6-81)$$

ここで

$$M = \frac{n}{m+n} \left\{ 1 - \left(\frac{m}{n} \right)^3 e^{m-n} \right\} \quad (6-82)$$

$$N = \frac{m}{m+n} \left\{ 1 - \left(\frac{n}{m} \right)^3 e^{n-m} \right\} \quad (6-83)$$

$$J_1 = \left(1 - \frac{a}{P_e} \right) - \left(\frac{a}{n} \right)^2 \left(1 - \frac{n}{P_e} \right) e^{a-n} \quad (6-84)$$

$$J_2 = \left(1 - \frac{a}{P_e} \right) - \left(\frac{a}{m} \right)^2 \left(1 - \frac{m}{P_e} \right) e^{a-m} \quad (6-85)$$

$$K_1 = \left(1 - \frac{b}{P_e} \right) - \left(\frac{b}{n} \right)^2 \left(1 - \frac{n}{P_e} \right) e^{b-n} \quad (6-86)$$

$$K_2 = \left(1 - \frac{b}{P_e} \right) - \left(\frac{b}{m} \right)^2 \left(1 - \frac{m}{P_e} \right) e^{b-m} \quad (6-87)$$

Case (I) で用いた数値より上の式を計算する。

$$\alpha = 1.79 \times 10^3$$

$$\beta = -9.70 \times 10^2$$

$$N_T = 14.1$$

$$D = 28.2$$

$$E=2.79$$

$$m=11.27$$

$$n=-6.27$$

$$\delta = \frac{V \cdot q_1 \cdot P_e}{W \cdot C_p} = \frac{(110)(26)(50)}{(163)(0.25)} = 3.50 \times 10^2$$

$$r = \frac{V \cdot q_2 \cdot P_e}{W \cdot C_p} = \frac{(110)(68)(50)}{(163)(0.25)} = 9.17 \times 10^2$$

$$C_0 = \frac{\delta}{N_T \cdot P_e} - \frac{r}{N_T^2 \cdot P_e} = \frac{3.50 \times 10^2}{(14.1)(5.0)} - \frac{9.17 \times 10^2}{(14.1)^2 (5.0)} = 4.97 - 0.92 = 4.05$$

$$C_1 = \frac{r}{N_T \cdot P_e} = \frac{9.17 \times 10^2}{(14.1)(5.0)} = 13.0$$

$$M = \frac{n}{m+n} \left\{ 1 - \left(\frac{m}{n} \right)^3 e^{m-n} \right\} = \frac{-6.27}{5.0} \left\{ 1 - \left(\frac{11.27}{-6.27} \right)^3 e^{11.27+6.27} \right\}$$

$$= (-12.5)(582)(4.1 \times 10^7) = -2.98 \times 10^8$$

$$N = \frac{m}{m+n} = \frac{11.25}{5} = 2.25$$

$$J_1 = \left(1 - \frac{a}{P_e} \right) - \left(\frac{a}{n} \right)^2 \left(1 - \frac{n}{P_e} \right) e^{a-n} = \left(1 - \frac{-1.15}{5} \right) - \left(\frac{-1.15}{-6.25} \right)^2 \left(1 - \frac{-6.25}{5} \right) e^{-1.15+6.25} = -11.3$$

$$J_2 = \left(1 - \frac{a}{P_e} \right) = \left(1 - \frac{-1.15}{5} \right) = 1.23$$

$$K_1 = K_2 = \left(1 - \frac{b}{P_e} \right) = \left(1 - \frac{-18.1}{5} \right) = 4.62$$

これらの値より

$$(C_0 - C_1 / P_e) = (4.05 - 13.0 / 5) = 1.4$$

$$T_1 - (C_0 - C_1 / P_e) = -30 - 1.4 = -31.4$$

$$\frac{DJ_1}{M} = \frac{(28.2)(-11.3)}{-2.98 \times 10^8} = 1.07 \times 10^{-6}$$

$$\frac{DJ_2}{N} = \frac{(28.2)(1.23)}{225} = 15.4$$

$$\frac{EK_1}{M} = \frac{(2.78)(4.62)}{-2.98 \times 10^8} = -4.31 \times 10^{-8}$$

$$\frac{EK_2}{N} = \frac{(2.78)(4.62)}{225} = 5.71$$

したがって

$$y = 4.01 + 13x + (-31.4) (-3.36 \times 10^{-8} e^{11.25x} + 0.4451 e^{-6.25x}) - 1.07 \times 10^{-6} e^{11.25x}$$

$$-15.4 e^{-6.25x} + 28.2 e^{-1.15x} + 4.31 \times 10^{-8} e^{11.25x} - 5.71 e^{-6.25x} + 2.78 e^{-18.1x}$$

$$\therefore y = 4.01 + 13x - 9.2 \times 10^{-7} e^{11.25x} - 35.1 e^{-6.25x} + 28.2 e^{-1.15x} + 2.78 e^{-18.1x} \quad (6-89)$$

(6-89) が求める式で計算結果は Fig. 29 中に Case (II) としたものがそれである。反応機全域にわたり、実験値と満足すべき一致を示している。しかし Case (I) とくらべると特によくなっていない。むしろ反応機入口付近では Case (I) の方がよく一致している。

原因としては攪拌熱を表わす式 (6-71) が攪拌試験装置でバッチで測定したものを基にしており、連続式の移動層を用いている反応機にはそのまま適用するのが無理であること、反応速度式が正しく反応機内で行っている反応を表わしていないこと (Fig. 22 中で実験値との不一致で示されている) などが考えられる。

Table 18 一次元逆混合モデルによるCG-2の伝熱解析

Run No	使用した平均	T_A/N_T	n	m	P_e	N_T	h	Q	W	攪拌速度
1	% 1~5の平均	7 °C	-2.32	8.83	6.51	3.15	22.2	4.04	80.7	8.5
	2~4 "	"	-2.48	13.78	11.3	3.03	21.3			
2	1~5 "	12	-2.44	14.0	11.6	2.93	19.4	6.09	76.2	17
	2~4 "	"	-2.64	26.0	23.4	2.88	19.0			
3	1~5 "	8.7	-3.92	9.05	5.13	8.29	21.3	5.07	31.0	8.5
	2~4 "	"	-4.59	13.3	8.71	7.03	18.9			
4	1~5 "	12	-2.34	7.23	4.89	3.48	15.1	4.73	50.0	8.5
	2~4 "	"	-2.66	11.32	8.66	3.49	15.1			

単位は

Q (kcal/kg·hr)

h (kcal/m²·hr·°C)

W (kg/hr)

攪拌速度 (rpm)

Table 19 (6-69)式の計算

x	$1.16 \times 10^{-5} e^{11.25x}$	$-39.6e^{-6.25x}$	$282e^{-1.15x}$	$278e^{-18.1x}$	y (°C)	θ (°C)
0	—	-39.6	28.2	278	2.9	62.9
0.1	—	-21.2	25.1	0.45	15.9	75.9
0.2	—	-11.3	22.4	0.07	22.7	82.7
0.3	—	-6.10	20.0	—	25.4	85.4
0.4	—	-3.24	17.8	—	26.1	86.1
0.5	—	-1.73	15.8	—	25.6	85.6
0.6	1.0×10^{-2}	-0.93	14.1	—	24.7	84.7
0.7	3.0×10^{-2}	-0.49	12.6	—	23.6	83.6
0.8	9.4×10^{-2}	-0.27	11.2	—	22.5	82.5
0.9	3.60×10^{-1}	-0.14	10.0	—	21.7	81.7
1.0	9.00×10^{-1}	-0.08	8.9	—	21.2	81.2

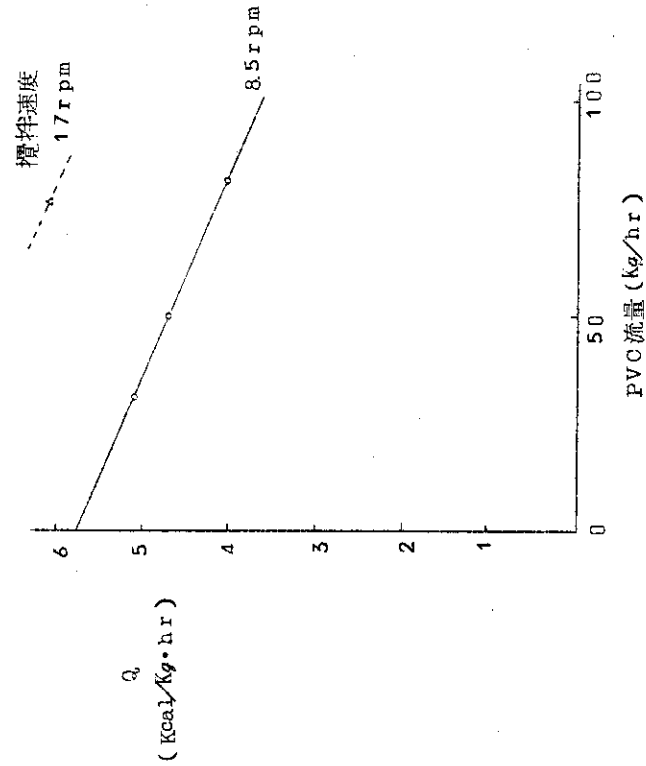


Fig. 27 攪拌による発熱速度とPVC流量との関係

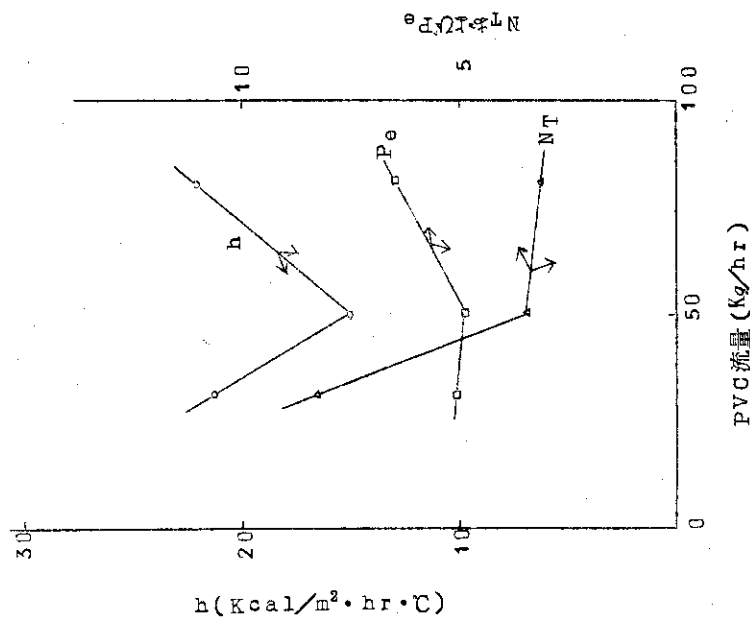


Fig. 28 PVC流量と h , NT および Pe との関係

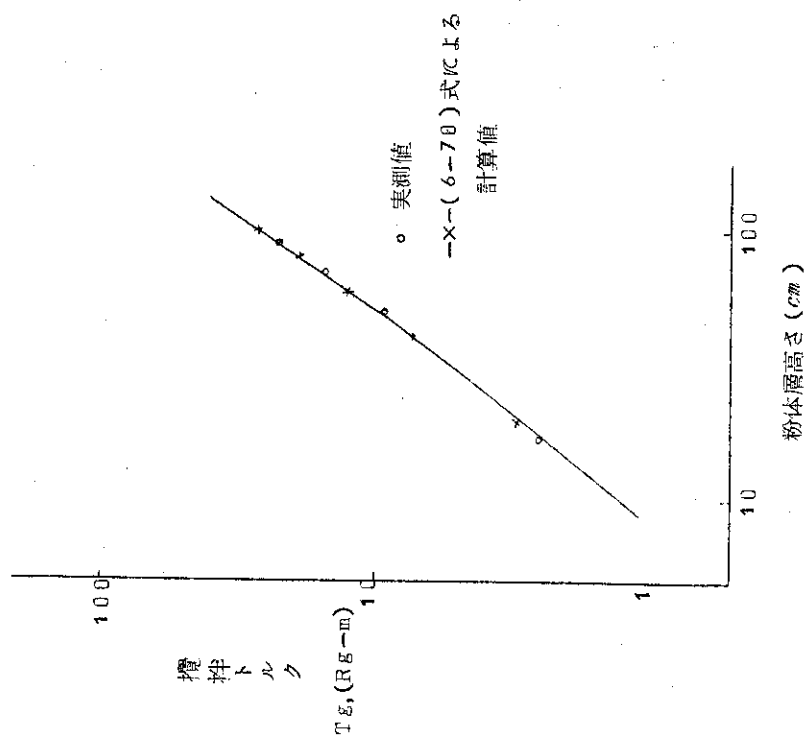


Fig 30 粉体層高と攪拌トルクの関係

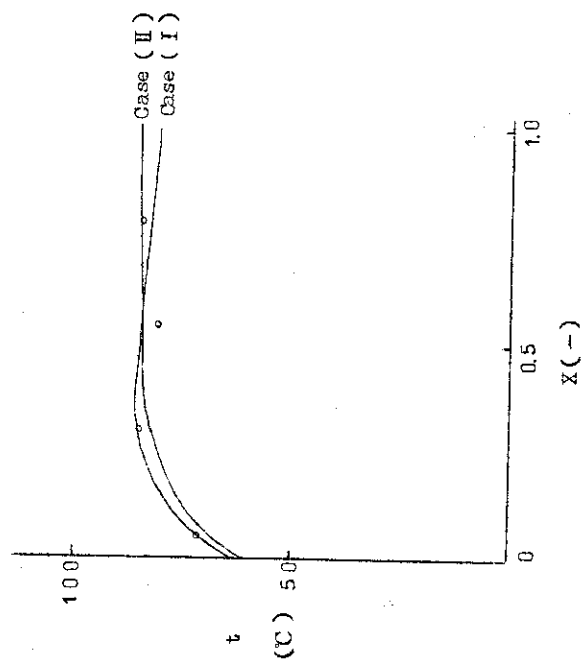


Fig 29 逆混合モデルによる反応機内温度分布の推算
(Rum 70) 値
(白丸印は実測値)

7. 反応速度に関する考察

第6章で反応機内の温度分布が逆混合モデルを考えることによって、ほぼ推算できることが解った。しかしこの解析においては熱収支のみを考えて、反応面での考慮が全くなされていない。この章においてはこの点について考察を行う。

7.1 拡散モデルによる反応機内のグラフト率変化の解析

この解析においてはPVCを一種の流体とみなし、この中にポリブタジエンが濃度 C で溶けていると考える。ポリブタジエン濃度は反応速度 r によって増大していく。半径方向に流速分布はなく、流速は一定。またポリブタジエンの生成による重量の変化は考慮しない。ブタジエンガスの存在は無視する。

いまFig. 31に示したようなモデルを考えて、物質収支をとると、流入、流出の差より、

$$\begin{aligned} \bar{V} \cdot \frac{d^2 C}{dz^2} - D_E S \frac{d}{dz} \left(C + \frac{dc}{dz} \cdot dz \right) + r_g(z) \cdot S \cdot dz \\ = \bar{V} \cdot S \left(C + \frac{dc}{dz} \cdot dz \right) + D_E \cdot S \cdot \frac{dc}{dz} \end{aligned} \quad (7-1)$$

ここで D_E は軸方向混合係数である。

$\bar{V}$: 平均流速 (PVC)

S : 反応機断面積

(7-1)を整理して

$$D_E \frac{d^2 c}{dz^2} - \bar{V} \cdot \frac{dc}{dz} + r_g(z) = 0 \quad (7-2)$$

z を $x = z/L$ に変換し、また平均滞留時間 $\tau = L/\bar{V}$ を用いて、(7-2)式は

$$\frac{d^2 c}{dx^2} - P_e \left(\frac{dc}{dx} \right) = -P_e \cdot \tau \cdot r(x) \quad (7-3)$$

ただし $r_g(x)$ は反応速度を x の関数で表わしたものであり P_e はペクレ数である。

第6章で行った方法と同じようにして(7-3)式を解くと補助関数 $z(x)$ は

$$z(x) = A_1 + A_2 e^{P_e \cdot x} \quad (7-4)$$

ここで A_1 , A_2 は積分定数である。反応速度 $r_g(x)$ が

$$r_g(x) = P e^{ax} + q e^{bx}$$

の形で表わされるとすると、特殊解 $I(x)$ は

$$I(x) = D e^{ax} + E e^{bx} \quad (7-5)$$

未定係数法により D , E を求めると,

$$D = \frac{-P_e \cdot r \cdot p}{a^2 - P_e \cdot a} \quad (7-5)$$

$$E = \frac{-P_e \cdot r \cdot q}{b^2 - P_e \cdot b} \quad (7-6)$$

一般解は

$$C(x) = A_1 + A_2 e^{P_e \cdot x} + D e^{ax} + E e^{bx} \quad (7-7)$$

境界条件として

入口において ($x=0$)

$$C_1 = C(0) - \frac{1}{P_e} C'(0)$$

ここで C_1 は入口での原料のグラフト率でここでは零であり, $C(0)$ は $x=0$ での C の値, $C'(0)$ は $x=0$ での $\frac{dC}{dx}$ の値を示す。

したがって

$$C(0) = \frac{C'(0)}{P_e} \quad (7-8)$$

実験においてグラフト率の経時変化が既知であれば, $C(0)$, $C'(0)$ は測定値より求まるから,

$$P_e = C'(0) / C(0) \quad (7-9)$$

の関係よりベクレ数が決まる。

出口境界条件として

$$(d^2 C / dx^2)_{x=1.0} = 0 \quad (7-10)$$

を用いる。

(7-8), (7-10) を (7-7) に適用して A_1 , A_2 をきめると

$$A_1 = D \left(\frac{a}{P_e} - 1 \right) + E \left(\frac{b}{P_e} - 1 \right) \quad (7-11)$$

$$A_2 = -D \left(\frac{a}{P_e} \right)^2 1^{a-P_e} - E \left(\frac{b}{P_e} \right)^2 1^{b-P_e} \quad (7-12)$$

(7-5), (7-6), (7-11), (7-12) を (7-7) 式に入ればグラフト率の時間変化が求まる。

7.2 グラフト率の経時変化

反応速度式が x の函数として表示できれば、前節で示したようにグラフト率の経時変化が求まる。Run 70 の運転結果より明らかなように反応時の温度は 80°C 前後に保たれ、温度変化の影響は無視できると思われる。

そこでまず横型反応機で測定した 80°C での反応速度データより得られた近似式

$$r_g(x) = 3.80e^{-1.15x} - 2.05e^{-18.1x} \quad (7-13)$$

を用いてグラフト率を求めてみる。

$$\begin{aligned} P_e &= 5.0, & a &= -1.15, & p &= 3.80\%, \\ \tau &= 6.75 \text{ hr}, & b &= -18.1, & q &= -2.05\%, \end{aligned}$$

であるから

$$D = \frac{-(5.0)(6.75)(3.80)}{(-1.15)^2 - (5.0)(-1.15)} = -18.1$$

$$E = \frac{-(5.0)(6.75)(-2.05)}{(-18.1)^2 - (5.0)(-18.1)} = 0.165$$

$$A_1 = (-18.1) \left(\frac{-1.15}{5.0} - 1 \right) + (0.165) \left(\frac{-18.1}{5.0} - 1 \right) = 2.14$$

$$A_2 = -(-18.1) \left(\frac{-1.15}{5.0} \right)^2 e^{-1.15-5.0} - (0.165) \left(\frac{-18.1}{5.0} \right)^2 e^{-18.1-5.0} = 2.03 \times 10^{-5}$$

以上の値よりグラフト率 $C(x)$ は

$$C(x) = 2.14 + 2.03 \times 10^{-5} e^{5.0x} - 18.1e^{-1.15x} + 0.165e^{-18.1x} \quad (7-14)$$

(7-14) 式を計算した結果を Fig. 32 に示す。反応率は反応機内全域にわたり実測値より高くでた。このことは、(7-13) 式が Run 70 の解析には高すぎる速度を与えたためである。すなわち横型反応機による 80°C の反応速度はパイロット反応機中で 80°C 前後で起っている反応よりも大きいのである。この原因については現在のところ不明である。(7-14) 式をよく見ると右辺第2項は無視してよいことがわかる。

いま

$$r_g = pe^{ax} + qe^{bx} \quad (7-15)$$

の形で表わされている反応速度式を積分表示してみる。(7-15) より

$$C_1(x) = -\left(\frac{q}{b} + \frac{P}{a}\right) + \frac{p}{a}e^{ax} + \frac{q}{b}e^{bx} \quad (7-16)$$

$C_1(x)$ は(7-7) 式で表わされる $C(x)$ とは少し性質が異なる。すなわち(7-7) 式でペクレ数 $=\infty$ (ピストン流)とした場合の値である。

Run 7 の実測値より (7-16) 式の形にあてはまるように実験式を求めると、

$$C(x) = 32 - 30.4e^{-0.525x} + 0.97e^{-5.67x} \quad (7-17)$$

と表わせる。Fig. 32 に (7-17) 式を示したが、当然のことながら実測値との一致は極めてよい。(7-17) 式は逆混合を受けた状態の式 (すなわち $C(x)$ であり $C_1(x)$ ではない) である。(7-14) 式の右辺第 2 項を省略した形は (7-17) と数値こそ違いが全く同じ形である。この事実から、(7-7) 式の各定数と (7-17) 式の係数を対応させて、定数を求める。

(7-11) 式に (7-17) より求めた係数を代入し

$$A_1 = D\left(\frac{a}{P_e} - 1\right) + E\left(\frac{b}{P_e} - 1\right)$$

$$32 = -30.4\left(\frac{-0.525}{P_e} - 1\right) + 0.97\left(\frac{-5.67}{P_e} - 1\right)$$

これより P_e を求めると $P_e = 4.1$ となり、伝熱解析より求めた 5 とほぼ一致した。

(7-5), (7-6) 式より

$$-30.4 = \frac{-(4.1)(6.75) \cdot p}{(0.525)^2 - (4.1)(-0.525)} \quad \therefore p = \frac{(30.4)(2.43)}{(4.1)(6.75)} = 2.67 (\%/hr)$$

$$0.97 = \frac{-(4.1)(6.75)q}{(-5.67)^2 - (4.1)(-5.67)} \quad q = \frac{-(0.97)(55.4)}{(4.1)(6.75)} = -1.94 (\%/hr)$$

以上を求めると、

$$r_g(x) = 2.67e^{-0.525x} - 1.94e^{-5.67x} \quad (7-18)$$

となる。これがパイロット反応機 Run 7 における反応速度式で (7-13) 式で表わされる 80℃での横型反応機データとはかなり異っている。

Fig. 33 に (7-18) 式を示す。丸印は横型 60℃のデータである。パイロット反応機中の反応温度は 80℃を越えているにもかかわらず、反応速度は横型反応機で測定した 60℃の速度よりやや低めになることがわかる。

Run 7 では反応開始温度 ($x=0$ での温度で原料 PVC の温度ではない) が約 60℃と推定されることから、PVC-BD系の放射線グラフト重合反応においては、特に反応初期の反応速度の極大付近では、速度がその時の PVC 温度よりも、反応開始時の PVC 温度によってきめられるという仮説が導きだされる。この仮定を明瞭に立証する実験事実はまだないが、間接的には製品物性、特に流動性が反応中の温度より反応開始時の温度によって強く左右されること、回分式反応機による反応において反応の最盛期にジャケット冷却温度を急激に下げ、PVC 温度をさけても反応速度が下がらないことなどの事実によって裏付けされている。

7.3 実験値より求めた速度式を用いる反応機内の温度変化の解析

反応機の解析にあたっては熱収支のみでなく、物質収支をあわせて考えねばならない。すなわち熱収支より(7-19)が得られ、また(7-3)と同一内容の式が

$$d^2 T / dx^2 - P_e \cdot \frac{dT}{dx} - N_T \cdot P_e \cdot T = -K_1 Q(x) - K_2 R_g(x) \quad (7-19)$$

物質収支より得られる。

$$d^2 c / dx^2 - P_e \frac{dc}{dx} = -K_3 R_g(x) \quad (7-3)$$

K_1 , K_2 , K_3 は定数, $R_g(x)$ は反応速度, $Q(x)$ は発熱速度, 一般的には正確な解を得るには(7-19), (7-3)を連立させて解かねばならない。しかしPVC-BD系の反応では、反応開始温度が決まれば反応速度が x (または時間)の函数のみで表わされると仮定できるので、通常のように R_g が反応率, 反応温度の両方の函数として表わされる場合と異なり, (7-3)(7-19)式をそれぞれ独立に解けることになる。

反応速度式として(7-17)式を用いRun70について、温度変化を求めてみる。方法は6.2.2節のCase(II)に準じて行う。なお(7-17)式は(7-3)式の解であり、しかもRun70の実測値を満足している。下記の値を仮定して計算を行う。

$$q_0 = 26 + 68x \text{ (kcal/kg} \cdot \text{hr)},$$

$$P_e = 4.1$$

$$u = 20 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$$

計算の方法については第6章でくわしく述べたのでここでは省略する。上の値を用いて得られる反応機内温度変化を示す式は

$$T = 4.0 + 1.3x + 1.4 \times 10^{-6} e^{9.08x} + 2.66 \times 10^2 e^{-5.58x} + 18.6 e^{-0.525x} - 2.94 \times 10^2 e^{-5.67x} \quad (7-20)$$

となる。この式の計算結果をFig.34に示す。第6章Case(II)とほぼ同じ結果が得られ、実測値との一致は比較的よい。

これによってグラフト率、層内温度の両方をほぼ満足する解法が得られたことになる。

7.4 反応開始温度の影響

前節において反応開始温度の重要性にふれたが、この節においては、回分式反応機(25kg容量の攪拌式パッチ反応機)を用いて測定した、開始温度63℃反応中最高温度88℃、平均84℃、線量率 1.1×10^4 r/hrでの反応速度を用いて、いままで行った解析を繰返す。まずFig.34に反応速度と x の関係を示す。図中の白丸印はブタジエンガスの吸収速度より求めた実測値である。これを指数函数を用いて表わした近似式が

$$R_g(x) = 650 e^{-2.56x} - 62 e^{-17.2x} \quad (7-21)$$

であり、Fig.35中に実線で示したのがそれである。反応速度が最大になる附近で実測値とずれるが、他の部分ではよく一致している。軸方向の混合を考慮して、グラフト率を(7-7)

式を用いて求める。ペクレ数を5.0とすれば、グラフト率 $C(x)$ は

$$C(x) = 14.90 - 1.54 \times 10^{-3} e^{5.0x} - 11.3 e^{-2.56x} + 0.547 e^{-17.2x} \quad (7-22)$$

計算結果を Fig. 36 に示すが、実測値よりかなり高く出た。点線はペクレ数を1.0とした場合であるが、やはり一致はしない。原因としては速度式が正しくない、混合モデルが正しくない、グラフト率の測定に誤差があるなどが考えられるが、ここでは一応速度式は正しいとして、つぎの反応温度の推算に入る。

前と同じ数値を使用し、

$$P_e = 5.0$$

$$u = 20 (\text{kcal}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C})$$

$$q_0 = 2.6 + 6.8x (\text{kcal}/\text{kg} \cdot \text{hr}); \text{ 攪拌熱}$$

反応速度式は (7-21) 式を用いて計算を行う。

計算の結果を述べると、得られる温度変化の式は

$$T = 40.5 + 1.3x - 2.50 \times 10^{-6} e^{11.25x} - 7.26 e^{-6.25x} + 60.0 e^{-2.56x} + 9.4 e^{-17.2x} \quad (7-23)$$

となる。Fig. 34 に上式の計算結果を示す。反応初期は完全に実測値と一致し、後期もほぼ満足すべき一致をみた。したがって反応温度の推定の面だけ考える場合には開始温度のみを考慮した速度式を用いれば、十分な精度で計算が可能である。

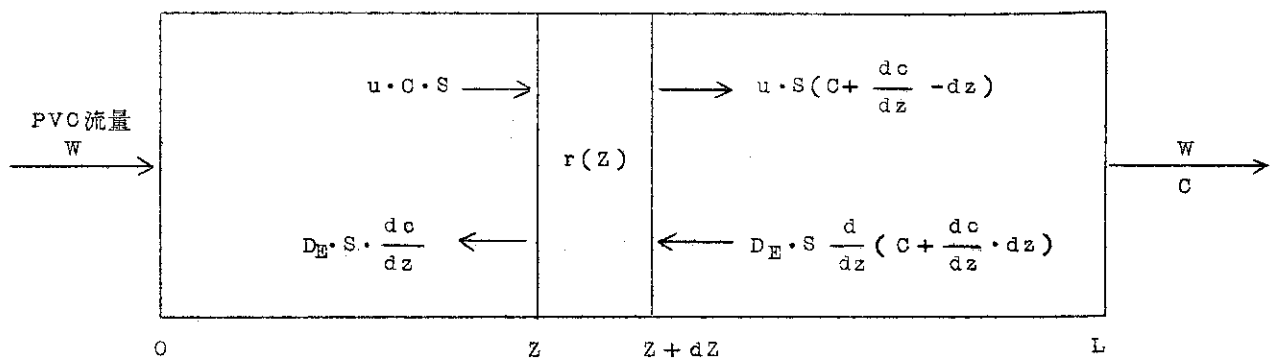


Fig. 3 1 拡散モデルによるグラフト率変化

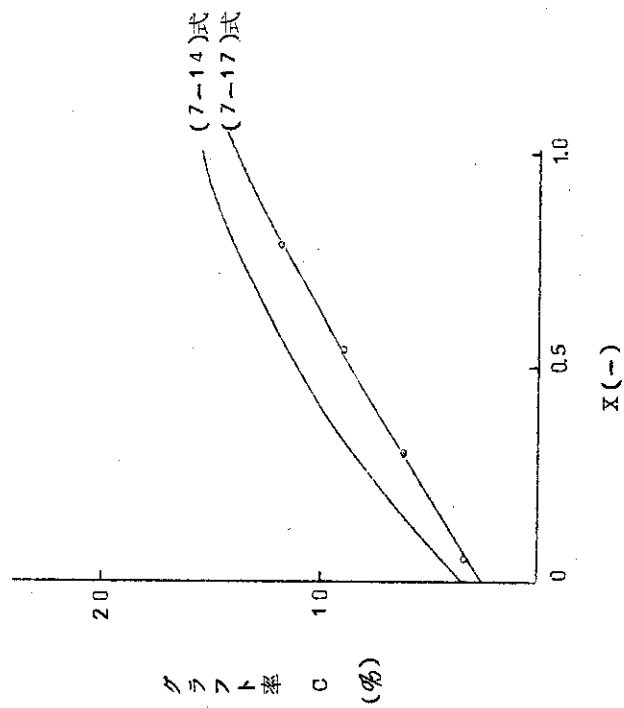


Fig. 32 グラフト率の反応機内での変化
(白丸は Run 70 の実測値)

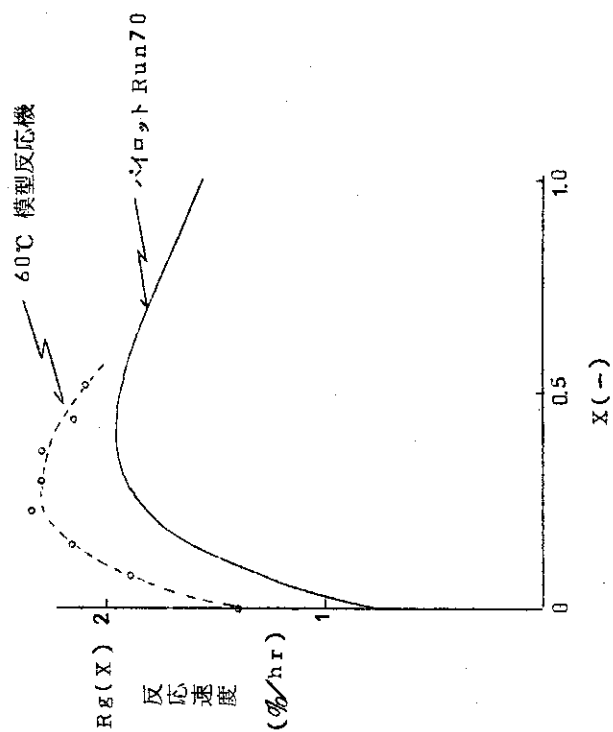


Fig. 33 パイロット内反応速度と模型反応機データとの比較

実線：グラフト率変化の実測値を満足する速度式を使用
 点線：回分式反応機開始温度 60℃ の速度式を使用

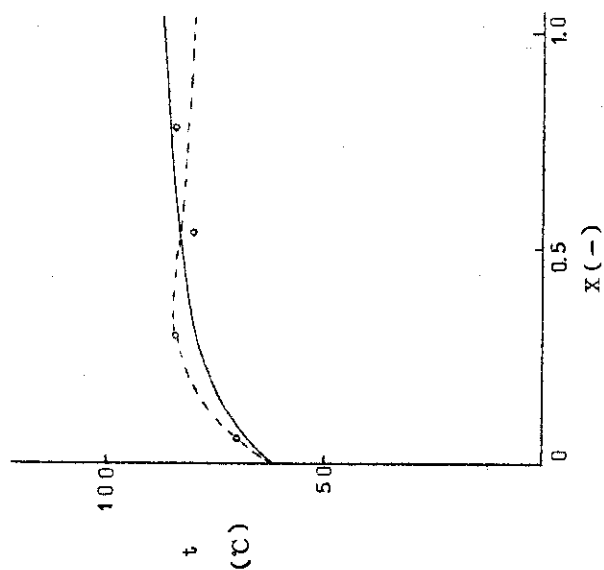


Fig. 34 反応機内の温度変化

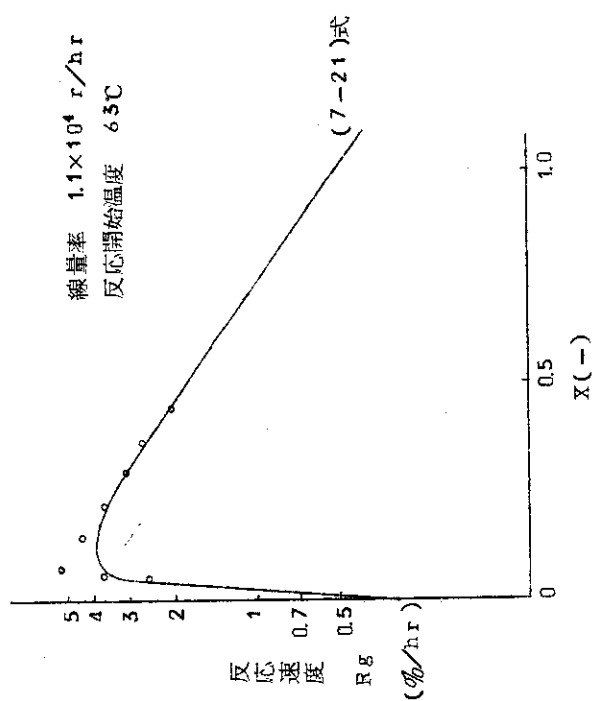


Fig. 35 回分式反応機により測定した反応速度

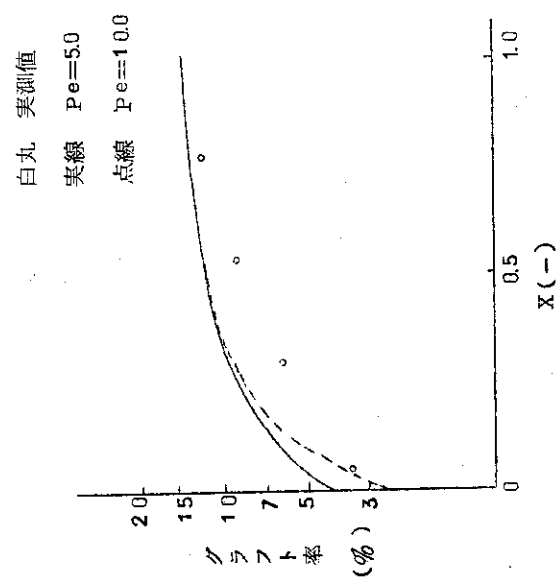


Fig. 3.6 反応機内グラフト率変化

8. 結 語

本レポートではパイロット反応機の伝熱解析を中心として、それと関連した充填層、流動層、移動層の解析をも含めて報告した。

充填層について測定した有効熱伝導度は $5.4 \times 10^{-2} \text{ kcal/m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$ であり、国井らの推算式から求めた値 6.8×10^{-2} とほぼ一致した。

移動層についての実測値は 7×10^{-2} となり充填層での値と等しい。これは移動層内では粒子混合がほとんど起らず、ピストン流に近い流れをしていることを考えれば当然と思われる。

パイロット用反応機 CG-1 においては、有効熱伝導度は軸側で 0.05、ジャケット壁側で約 $0.03 \text{ kcal/m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$ となり、軸側が大きくなったがこれは混合測定で明らかになったように、軸側が PVC 流速が速いためと考えられる。いずれの場合もその値は充填層の値とほぼ等しく、攪拌を併用した効果は現われていない。これはこの反応機が特に反応機内での粒子の滞留時間分布を可能な限り狭くするように設計されたためであるが、それを考慮しても予想外であった。

CG-2 においては、反応機内での半径方向の温度分布はほとんどなく、ほぼ均一とみなせる。軸方向の混合のみを考えたモデルで解析が可能である。

総括伝熱係数は約 $20 \text{ kcal/m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$ と非常に大きな値が得られ、こと伝熱に関して云えば CG-2 B においてはすべての問題は解決した。

反応機内の攪拌による発熱が入口からの距離 x に関して一次関数で表わされ、また反応速度が x に関して指数関数で近似できる場合について、反応機内の温度変化を表わす式を解析的に求めた。この式により実測値をほぼ満足する結果が得られた。

反応速度式として横型反応機による 80°C での測定値を用いると、得られるグラフト率が実際の運転結果よりかなり高くでる。CG-2 B 内の反応速度（温度約 80°C ）はむしろ横型装置の 60°C のデータに近い。このことから反応速度は反応中の温度より反応開始温度によって左右されるという仮定が導かれる。そこで同じような条件で行った攪拌式の回分式反応機における反応速度式を用いて反応機内温度の推算を行った。得られた結果は実測値と極めてよく一致し、上の仮定が或る程度成立することを証明した。ただしこの場合にはグラフト率はかなり高めに出了。これがスケールアップ等のパイロット特有の効果によるものかどうかについては現在のところ不明である。

以上述べたように CG-2 B 反応機の伝熱は横型或は回分式反応機により測定した反応速度を用いて解析することができる。しかしこの精度をより向上させるためには、1) 攪拌試験装置を用い攪拌トルクと攪拌速度、粉体流量、ガス流量などとの関係を明らかにし、反応機内の攪拌による発熱の状態を把握すること、2) 攪拌移動層における軸方向混合係数、境膜熱伝導と PVC 流量、攪拌速度、などとの間の関係を明らかにすること、3) さらにスケールアップする場合に備え、装置のディメンジョンと上に述べた因子との間の関係を明確にしなければならない。

9. 参 考 文 献

- 1) 矢木, 国井, 化学工学, 18, 576 (1954)
- 2) E. Schmidt, "Föppls Festschrift", Springer-Verlag OHG, Berlin (1924)
- 3) 矢木, 鞆, 青地, 化学機械, 16, 307 (1952)
- 4) 吉田, 鈴木, 大道, 荒木他 JAERI-memo 4796 (1972)
- 5) T. MIYAUCHI, T. VERMEULEN, IEC-FUNDAMENTAL 2 304 (1963)