

# 反応を伴う流れの数値予測

住友化学(株)

愛媛工場

島田 直樹

尾崎 達也

生産技術センター

鈴田 哲也

## Numerical Prediction of Multiphase Flow with Chemisorption

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Ehime Works

Naoki SHIMADA

Tatsuya OZAKI

Process & Production Technology Center

Tetsuya SUZUTA

A new computational fluid dynamics model was developed for application to compressible bubbly flows with chemisorption by taking into account the dependence of phase densities on components. Then, a numerical method for solving the model was developed. The proposed method was verified through a sample calculation, i.e., (1) a simulation of a bubbly flow in a uniformly heated column of 10 m in height, (2) a bubbly flow with CO<sub>2</sub> absorption in NaOH solution and (3) a chemisorption in a bubble column. As a result, it was confirmed that the proposed method gave good prediction for the effects of pressure, temperature and chemical components on phase densities and for the time evaluations of chemical components and gas holdup.

### はじめに

化学装置は、流れをうまく利用して反応を促進している。例えば、カプロラクタム製造プラントのシクロヘキサン酸化工程では、液相を満たした塔内に底部から気泡を吹き込む気泡塔形式が採用されている。気泡は液相をかく拌しながら上昇し、液相中に酸素を供給することで反応が進行する。このような装置内の熱・物質収支の評価ではその流動状態を把握することが重要となるが、化学工学的手法では実験関連式や流動に関する近似モデルが用いられることが多い。これらのモデルの多様な装置スケールや形状、様々な運転条件に対する適用可能性には限界があり、これが化学装置設計の高精度化を難しくしている一因子となっている。

これに対して、Fig. 1に示すように、流れの数値計算モデルによる手法では、空間が微小要素（セル）に分割され、個々の要素に対して保存式が解かれる。したがって、流れの空間分布を詳細に解析でき、前述の条件に対応できる設計支援ツールとしての可能性を持っている。住友化学(株)では神戸大学と共同で $(N+2)$ field model（以下NP2モデル）を開発し、こ

れまでに実機気泡塔のスパージャー配置や容器形状などの設計検討に用いてきた。一方、反応を完全に組み込んだ形で化学装置内の流れを解析できる数値計算手法はまだほとんど見られない。そこで、NP2モデルを基に反応、相間物質輸送、熱輸送を伴う混相流の状態を予測できる解析手法を開発した<sup>1), 2)</sup>。

本稿ではまず、開発した流れの解析手法の概略を述べる。次に、本手法の適用例として、熱負荷を伴う塔内気泡流れとNaOH水溶液中へのCO<sub>2</sub>ガス吸収プロセスの解析結果を示す。また、シクロヘキサン酸化プロセスを対象に、実機気泡塔形式を用いた反応装置の解析事例を紹介する。

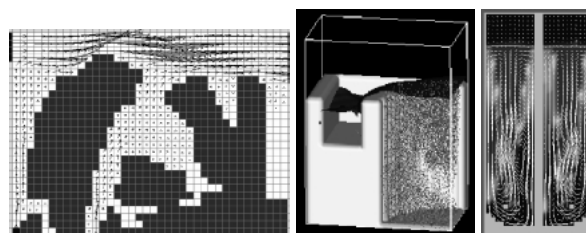


Fig. 1 Examples of computational fluid dynamics

流れの解析手法

1. 計算モデル

$N$ 種の分散相と2種の連続相を扱えるNP2モデルは、粒子径規模から装置規模まで様々な長さスケ-

ールの界面を含む流れを取り扱うことができる。また、適切な相関式を組み込めば、単相流、気液二相流、固液二相流、固気二相流、気液固三相流、気液液三相流等の流れを計算できるが、本稿では説明を簡単にするため、流れは気液二相流に限定する。

**Table 1** Basic Equations of the proposed model

volume fraction	$\alpha_G + \alpha_L + \sum_{m=1}^N \alpha_{Bm} = 1$
conservative equation of mass	<p>[for bubbles]</p> $\frac{\partial \alpha_{Bm}}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_{Bm} V_{Bm}) = - \frac{\alpha_{Bm}}{\rho_{Bm}} \frac{D_{Bm} \rho_{Bm}}{Dt} + \frac{1}{\rho_{Bm}} \left( \sum_{m'=1}^N \Gamma_{BmBm'}^{CB} - \Gamma_{GBm}^{CB} - \Gamma_{LBm}^{AE} \right)$ <p>[for continuous liquid phase]</p> $\frac{\partial \alpha_L}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_L V_C) = - \frac{\alpha_L}{\rho_L} \frac{D_C \rho_L}{Dt} + \frac{1}{\rho_L} \left( \sum_{m=1}^N \Gamma_{LBm}^{AE} - \Gamma_{GL}^{AE} \right)$ <p>[for continuous gas phase]</p> $\frac{\partial \alpha_G}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_G V_C) = - \frac{\alpha_G}{\rho_G} \frac{D_C \rho_G}{Dt} + \frac{1}{\rho_G} \left( \sum_{m=1}^N \Gamma_{GBm}^{CB} - \Gamma_{GL}^{AE} \right)$
conservative equation of momentum	<p>[for bubbles]</p> $\frac{\partial V_{Bm}}{\partial t} + V_{Bm} \cdot \nabla V_{Bm} = - \frac{1}{\rho_{Bm}} \nabla P + g - \frac{1}{\rho_{Bm} \alpha_{Bm}} (M_{LBm}^F + M_{LBm}^G)$ <p>[for mixture of continuous phase]</p> $\frac{\partial V_C}{\partial t} + V_C \cdot \nabla V_C = - \frac{1}{\rho_C} \nabla P + F^\mu + F^s + g + \frac{1}{\rho_C \alpha_C} \sum_{m=1}^N (M_{LBm}^F + M_{LBm}^G)$
conservative equation of energy	<p>[for bubbles]</p> $\frac{D_{Bm} T_{Bm}}{Dt} = - \frac{1}{\alpha_{Bm} \rho_{Bm} c_{Bm}^P} \nabla \cdot (\alpha_{Bm} q_{Bm}) + \frac{Q_{Bm}^W + Q_{Bm}^E}{\alpha_{Bm} \rho_{Bm} c_{Bm}^P} - \frac{1}{\alpha_{Bm} \rho_{Bm} c_{Bm}^P} (Q_{LBm}^H + Q_{Bm}^G)$ <p>[for mixture of continuous phase]</p> $\frac{D_C T_C}{Dt} = - \frac{1}{\alpha_C \rho_C c_C^P} \nabla \cdot (\alpha_C q_C) + \frac{Q_C^W + Q_C^E + Q^\mu}{\alpha_C \rho_C c_C^P} + \frac{1}{\alpha_C \rho_C c_C^P} \sum_{m=1}^N (Q_{LBm}^H + Q_C^G)$
conservative equation of component	<p>[for bubbles]</p> $\frac{D_{Bm} Y_{Bmi}}{Dt} = \frac{M_{Bmi}}{\alpha_{Bm} \rho_{Bm}} \{ \alpha_{Bm} w_{Bmi} - (1 - Y_{Bmi}) B_{LBmi} \} - \Phi_{Bmi}$ <p>[for continuous liquid phase]</p> $\frac{D_C C_{Li}}{Dt} = \frac{1}{\alpha_L \rho_L} \nabla \cdot (\alpha_L \rho_L D_{Li} \nabla C_{Li}) + w_{Li} + \frac{1}{\alpha_L} \left( \sum_m B_{LBmi} + B_{Ci} \right) + \left[ \frac{\partial C_{Li}}{\partial T_C} \frac{D_C T_C}{Dt} + \frac{\partial C_{Li}}{\partial P} \frac{D_C P}{Dt} \right]$ <p>[for continuous gas phase]</p> $\frac{D_C Y_{Gi}}{Dt} = \frac{1}{\alpha_G \rho_G} \nabla \cdot (\alpha_G \rho_G D_{Gi} \nabla Y_{Gi}) + \frac{M_{Gi}}{\alpha_G \rho_G} \{ \alpha_G w_{Gi} - (1 - Y_{Gi}) B_{Ci} \} + \Phi_{Gi}$
equation of state	<p>[for gas phase]</p> $\frac{1}{\rho_k} = \sum_i \frac{Y_{ki}}{\rho_{ki}(P, T_k)}$ <p>[for liquid phase]</p> $\rho_k = \sum_i C_{ki} M_{ki}$
equations for mixture of continuous phase	$\alpha_C = \alpha_G + \alpha_L$ $V_C = V_G = V_L$ $T_C = T_G = T_L$ $\rho_C = \frac{\rho_L \alpha_L + \rho_G \alpha_G}{\alpha_L + \alpha_G}$ $c_C^P = \frac{c_L^P \alpha_L \rho_L + c_G^P \alpha_G \rho_G}{\alpha_L \rho_L + \alpha_G \rho_G}$
subscripts	G = continuous gas phase, L = continuous liquid phase, Bm = bubble group $m$ ( $m = 1, 2, \dots, N$ ), subscripts of $\Gamma$ = two phase for transfer (e.g. LBm ~ transfer from Bm to L).
variables	$\alpha$ = volume fraction, $t$ = time, $V$ = velocity, $\rho$ = density, $\Gamma^{CB}$ = mass transfer rate due to coalescence and breakup, $\Gamma^{AE}$ = mass transfer rate due to absorption and evaporation, $P$ = pressure, $g$ = acceleration of gravity, $M_{LBm}^F$ = force between $m^{\text{th}}$ bubble group and liquid, $M_{LBm}^G$ = momentum transfer due to $\Gamma$ , $F^\mu$ = viscous and turbulent diffusion, $F^s$ = surface tension, $T$ = temperature, $q$ = heat flux due to molecular and turbulent diffusion, $Q_{LBm}^H$ = heat transfer between $m^{\text{th}}$ bubble group and liquid, $Q_{Bm}^G$ = energy transfer due to $\Gamma_{GBm}$ , $Q^W$ = work due to pressure, $Q^E$ = other energy source, $Q^\mu$ = heat generated by friction, $Y$ = mass fraction, $C$ = molar concentration, $w$ = mole production rate due to reaction, $D$ = diffusion coefficient, $B_{LBmi}$ = component $i$ transfer rate between bubbles and liquid, $B_{Ci}$ = component $i$ transfer rate between gas and liquid, $\Phi_{Bmi} \cdot \Phi_{Gi}$ = component $i$ transfer rate due to $\Gamma_{GBm}$ , $D_{Bm}/Dt \cdot D_C/Dt$ = material derivative, $M$ = molecular weight

化学物質を取り扱うプロセスでは、様々な反応、相間物質移動、温度変化、圧力変化が関与する。このため、化学装置内を数値予測する際には、密度の温度、圧力、化学種依存性を考慮し、圧縮性混相流体に対する質量・運動量・エネルギー・化学種の保存式と各相流体の状態方程式を基礎式として使用する必要がある。提案しているモデルでは、相をFig. 2に示す連続気相（下付添字G）連続液相（L）*N*群の気泡（*B<sub>m</sub>*）に分類し、Table 1に示す基礎式を用いる。

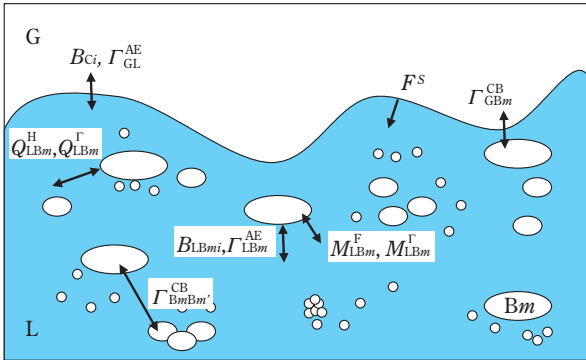


Fig. 2 Phase classification in NP2 model<sup>2)</sup>

## 2. 数値解法

前節の基礎式を圧縮性流れ用の数値解法を基に数値積分した場合、三次元計算における時間刻み幅 $\Delta t$ は次のCFL（Courant-Friedrichs-Lewy）条件により制約される<sup>3)</sup>。

$$\frac{(a+V)\Delta t}{\Delta x} \leq \frac{1}{3} \quad (\text{Eq. 1})$$

ここで、*a*は音速、*V*は流れ場内の最大流速、 $\Delta x$ は空間格子幅である。(Eq. 1)は陽解法の場合の制約であるが、たとえ半陰解法や完全陰解法を採用したとしても、陰解法が構成する連立方程式を反復計算する際にCFL条件を満たしていないと反復収束解が得られないことが指摘されている<sup>3)</sup>。一方、非圧縮性流れをSMAC<sup>4)</sup>、SIMPLE<sup>5)</sup>などの標準的計算手法で数値積分する場合、 $\Delta t$ は次のCourant条件で制約される。

$$\frac{V\Delta t}{\Delta x} \leq \frac{1}{3} \quad (\text{Eq. 2})$$

気泡塔内気泡流等の二相流では、*a*は*V*の100倍程度であるため、圧縮性流れ計算における $\Delta t$ は非圧縮性流れ計算における $\Delta t$ の100分の一程度となる。これが、大規模な対象での圧縮性三次元混相流計算に膨大な計算時間を要し、実際上解を得るのが極めて難しい要因となっている。以上の理由により、現時点で利用されている三次元熱流動計算の大部分は、非圧縮

性流体に対する基礎式を基に行われている。

この課題を克服するため、反応性流体の効率的な数値解法を開発した。まず、密度の温度・圧力依存性が取り扱えるように、富山ら<sup>6)</sup>が提示した解法を基にして圧縮性流体の基礎式を解ける方法を構成した。本解法によって、状態方程式を組み込んだ流体解析が容易になった。次に、本モデルを多成分系に拡張し、密度の温度・圧力・化学種依存性を取り扱えるようにした。また、界面間の熱・物質移動や化学反応計算に半陰解法を採用することで、計算不安定化と計算誤差を回避した。計算手順をFig. 3に要約する。紙面の都合上、解法の詳細は文献<sup>1), 2)</sup>を参照されたい。速度と圧力場の計算 [ Fig. 3中の手順(2)-(6) ]の後、体積率、温度、化学種、密度を計算する手順 [ Fig. 3中の手順(7)-(10) ]によって、本数値解法は非圧縮流れの枠内で構成でき、またプログラムの修正も容易である。

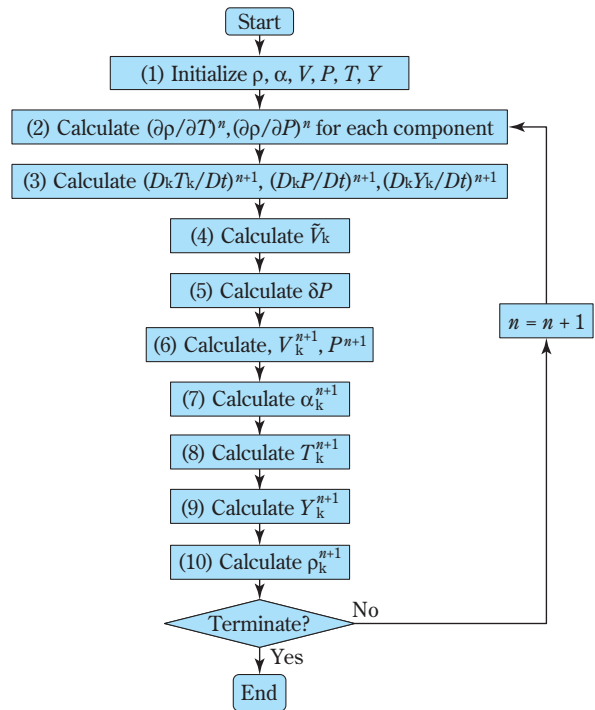


Fig. 3 Solution Procedure

## 適用事例

### 1. 熱負荷を伴う塔内気泡流れ

まず、提案した数値解法の適用例として、断面積0.01m<sup>2</sup>、高さ10mの塔内気泡流れを対象に塔壁面から熱負荷をかけ、圧力低下と温度上昇による各相体積流速の変化を調べた。気液両相は底部から流入し、上端部から流出する。気相質量流量は9.4672 × 10<sup>-3</sup> kg/s、液相質量流量は0.479kg/s、流入部における気

泡径は3mm、流入部における温度は20℃、加熱量は15kWとした。Fig. 4に計算結果を示す。図中の実線は、上から断面平均液相温度、断面平均気相体積流量、断面平均液相体積流量の軸(z)方向分布である。本対象では、圧力に加えて温度の変化が各相体積流量の変化に影響を及ぼす。壁面熱流束は一様としたため、断面平均温度は次式で求められる。

$$T_c = T_d = T_{in} + \frac{\Delta Q_E}{c_{pL}W_{cL} + c_{pd}W_d} z \quad (\text{Eq. 3})$$

ここで、 $T_{in}$ は入口温度、 $W_{cL}$ は液相質量流量、 $\Delta Q_E$ はz方向単位長さあたりの加熱量である。(Eq. 3)による値(Fig. 4上段グラフの○)と計算結果は良好に一致しており、本手法がエネルギー保存を満たしていることがわかる。また、断面平均気相体積流量 $J_d$ は次式を用いて評価できる。

$$J_d = \frac{W_d}{\rho_d} = \frac{W_d RT_d}{P_{in} - \bar{\rho}_{cL} (1 - \alpha_d) g z} \quad (\text{Eq. 4})$$

ここで、 $\bar{\rho}_{cL}$ は流入部から位置zまでの領域における平均液相密度である。本対象の場合は温度変化が30℃程度であるため、液相密度の変化は約1%と小さい。したがって、圧力分布に及ぼす液相密度変化の影響は小さい。そこで、(Eq. 4)における $\bar{\rho}_{cL}$ を一定とし、代表値として流入部の液相密度を用いて断面平均気相体積流量を評価した。一方、断面平均液相体積流量 $J_c$ は次式を用いて評価できる。

$$J_c = \frac{W_{cL}}{\rho_{cL}} \quad (\text{Eq. 5})$$

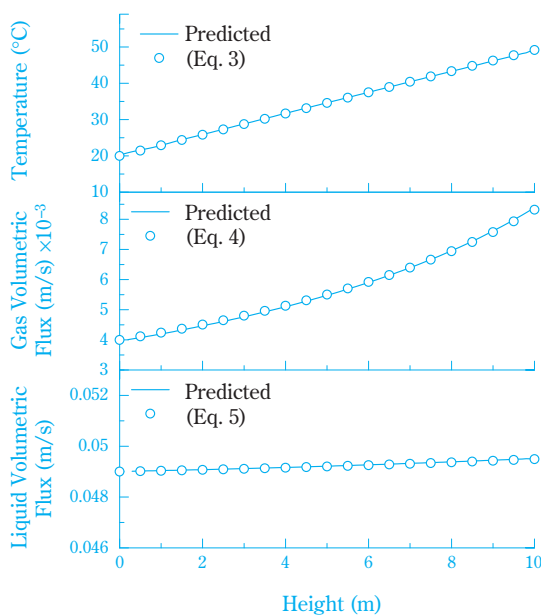


Fig. 4 Axial profiles of temperature, gas volumetric flux and liquid volumetric flux<sup>1)</sup>

ここで、液相密度計算に必要な温度は(Eq. 3)を用いて求められる。Fig. 4で、 $J_d$ 、 $J_c$ の計算結果と(Eq. 3)~(Eq. 5)による近似値は良く一致しており、提案した解法によって流体密度の温度・圧力依存性を正しく評価できることが確認できた。

## 2. NaOH水溶液中へのCO<sub>2</sub>ガス吸収プロセス

Fleischer *et al.* (1996)<sup>6)</sup>は、気泡塔を用いてNaOH水溶液中へのCO<sub>2</sub>ガス吸収操作の実験を行い、気泡流入開始直後のpHが高い(pH > 13)場合には気泡は液相内で完全に溶解するが、反応によりpHが低下するにつれて、気泡が装置上部に達する流れに遷移することを報告している。そこで、彼らの実験と同じ装置断面と空塔速度の条件で、本手法を検証した。

気泡および連続気相側の組成には窒素(N<sub>2</sub>)および二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)を、液相側の組成には水(H<sub>2</sub>O)、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)、ナトリウムイオン(Na<sup>+</sup>)、水酸化物イオン(OH<sup>-</sup>)、炭酸水素イオン(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)、炭酸イオン(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)を考慮した。液相中でNaOHとCO<sub>2</sub>が行う反応には、Table 2に示す反応式を組み込んだ<sup>7)</sup>。分散相および連続気相の密度は、理想気体に対する状態方程式を用いて評価した。また、液相側に関しては、H<sub>2</sub>Oのモル濃度が他の化学種に比べて十分大きいいため、H<sub>2</sub>Oのモル濃度のみ温度依存性を考慮した。さらに、液相粘度の評価はH<sub>2</sub>Oに対する粘度式を用いた。それ以外の純物質物性値の評価にはDIPPR物性データベースを用いた。

Table 2 Parameter values for chemical reaction

Reaction	Kinetic constant (m <sup>3</sup> /s)	Equilibrium constant (m <sup>3</sup> /mol)
I CO <sub>2</sub> + OH <sup>-</sup> ⇌ HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5.0	6.1 × 10 <sup>4</sup>
II HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + OH <sup>-</sup> ⇌ CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + H <sub>2</sub> O	1 × 10 <sup>4</sup>	5.88

Fig. 5に装置の概略図を示す。装置は0.08m × 0.08mの正方形断面を有し、底部から高さ0.4mの位置に液面がある。CO<sub>2</sub>が99.99wt%、N<sub>2</sub>が0.01wt%のガス気泡を、底部から0.02mの位置に設置したスパージャーから流入した。空塔速度は0.008m/s、初期気泡径は4mm、初期pHは13.3(NaOHモル濃度200 mol/m<sup>3</sup>)とした。Henry定数には測定値0.0346 atm m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>を用いた<sup>7), 8)</sup>。計算には $\Delta x = \Delta y = \Delta z = 0.01m$ の直方体セルを8 × 8 × 45 = 2880個使用した。t = 0から350secまで計算した場合、計算時間はパーソナルコンピュータ(CPU: Pentium IV 2.8GHz、Memory: 1GHz)を使用して約80時間要した。

Fig. 6(a)にボイド率(気泡の体積率)分布とpH分布の時間変化を示す。流入開始後90秒までは流入

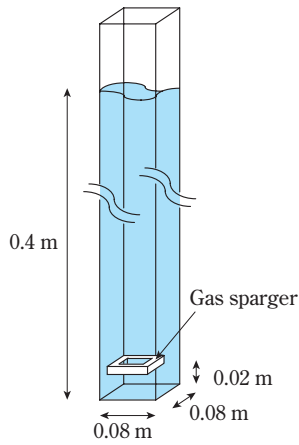


Fig. 5 Geometry of a bubble column<sup>2)</sup>

部から約0.2m以内の領域でCO<sub>2</sub>が完全に吸収され、上部領域ではポイド率が0に近くなる。時間の経過に伴ってpHが低下し、ポイド率が増加・広範囲化する。これは吸収速度がpHに依存して低下するためである。pHはポイド率が高い領域ほど速く低下するが、気泡流による混合効果が大きいため、気泡の存在しない領域にもpH低下領域が広がっている。Fig. 6(b)に、液相におけるCO<sub>2</sub>モル濃度分布の時間変化を示す。溶解過程が律速となっているため、液側に移動したCO<sub>2</sub>は反応によって迅速に消費されている。このため、液相側CO<sub>2</sub>モル濃度分布の変化もポイド率と類似した挙動を示している。系が反応熱を伴う場合には、温度変化とこれに起因する密度変化が起こり、気泡流に自然対流効果が加わる。この効果を加

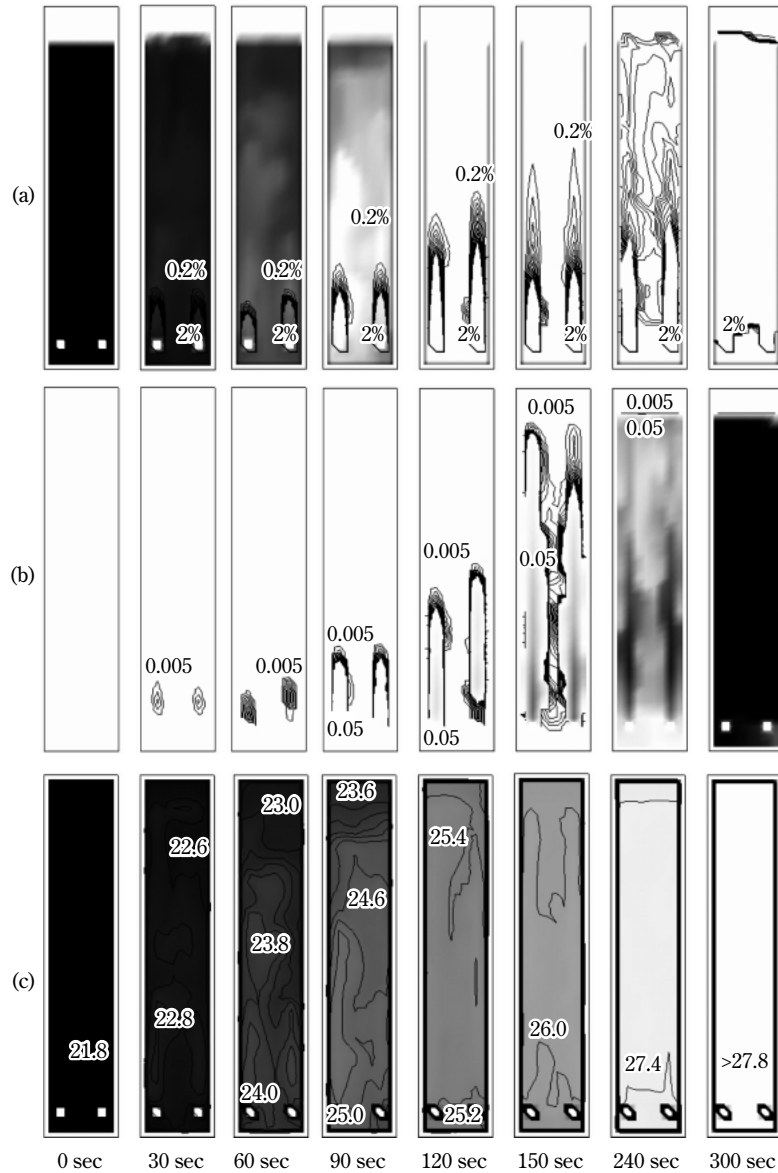


Fig. 6 Transient pattern of CO<sub>2</sub> chemisorption, (a) pH and void fraction (color : pH 12.5 (white) – 13 (black), contour line: void fraction, 0.2% × 10 lines), (b) mole concentration of CO<sub>2</sub> in liquid phase (color : 0 (white) – 5 (black) mol/m<sup>3</sup>), (c) temperature of continuous phase (color : 21.8 (black) – 27.8 (white) °C)<sup>2)</sup>

味するため、反応生成エンタルピーをエネルギーソースとして与えて計算した。液相温度分布の時間変化をFig. 6(c)に示す。気泡流および自然対流による混合効果が大きいため、温度上昇過程において系内の温度差は約1.5以下となっている。

Fig. 7に装置内平均pHの時間変化を示す。初期段階でTable 2の反応I、IIによりOH<sup>-</sup>が消費された後、一旦反応IIの逆反応が大きくなり、その後再びOH<sup>-</sup>が消費された結果、pHが二段状に低下している<sup>6)</sup>。Fleischer *et al.* (1996)の実験結果をFig. 7に丸印で示す。ここで、本計算における液体積は実験よりも小さいため、実験結果の時間に体積比を乗じて比較している。比較の結果、計算におけるpHの低下は実験よりも早いことがわかる。これは、計算では気泡径にガス吸収による減少効果のみを考慮しているのに対して、実験ではボイド率が増加するにつれて気泡の合体率が増すため、吸収量が計算よりも低くなっていることが主な要因である。Fleischer *et al.* (1996)も、観察結果からpHの低下にしたがって大きな気泡の存在割合が増すことを報告している。

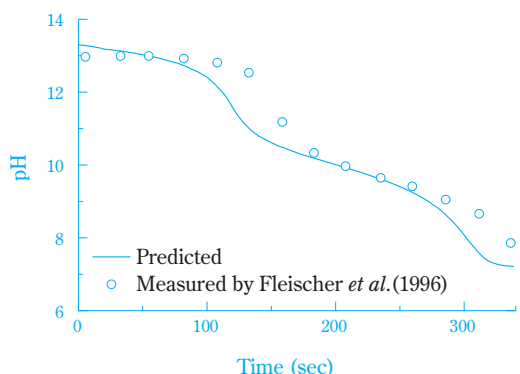


Fig. 7 Transient pattern of average pH<sup>2)</sup>

### 3. 実機気泡塔形式を用いた反応プロセス

Fig. 8に、本手法を反応プロセスを対象とした計算に用いる際の入出力変数を整理した。計算には、装置形状、流量、物性値(状態方程式等)などの入力情報が必要である。また、流れの状態に応じて適切な相関式を選択しなければならない。計算後には、装置内の組成、流速、圧力、エネルギーに関する三次元分布が出力される。特に、流出部における値からは、反応率、選択率、原単位、圧力変化、温度変化など、装置の性能評価に関する情報が得られる。

実機気泡塔形式を用いた反応プロセスの例として、シクロヘキサン酸化プロセスを取り上げた。本プロセスは、これまでにスパージャー配置や容器形状の設計で流れの数値計算が寄与してきた例の一つである。複雑な多段階のフリーラジカル連鎖反応を有し、

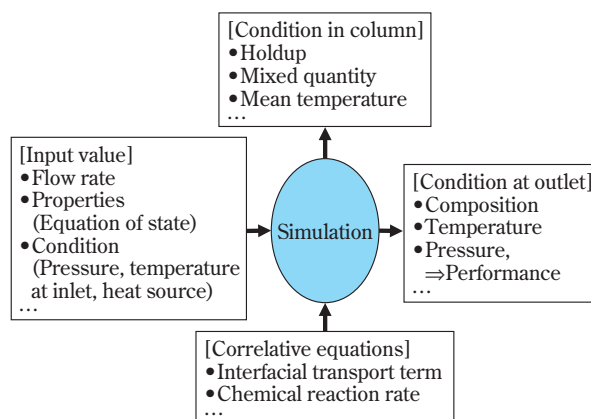


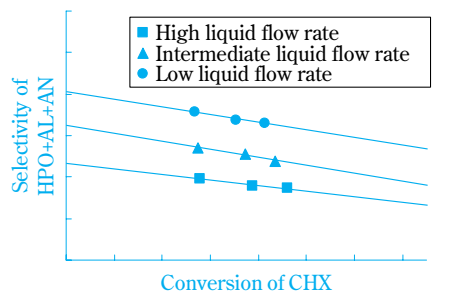
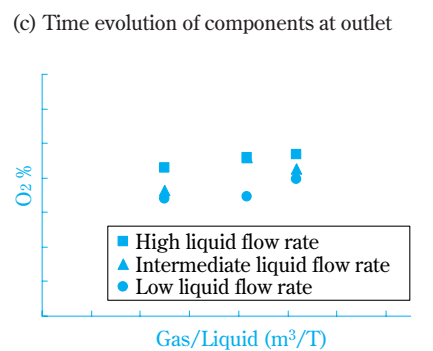
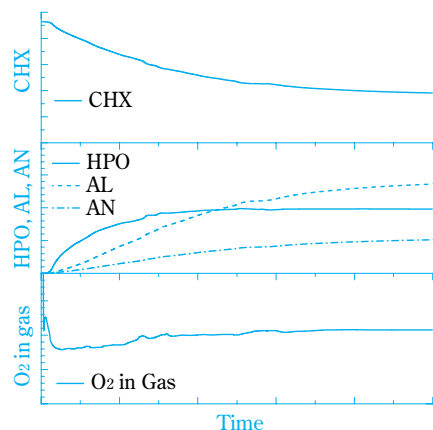
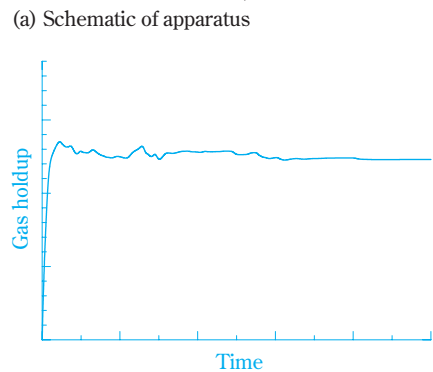
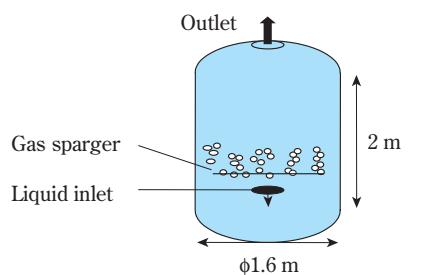
Fig. 8 Simulation strategies for practical plants

種々の連鎖抑制、連鎖伝播、連鎖停止段階からなっている。この反応に対して、Pohorecki *et al.* (2001)<sup>9)</sup>は工業装置における反応モデルのガイドラインとして、「実際の計算において、複雑すぎる系では膨大な反応速度定数を要し、十分な精度で同時に決定できなくなる。要求される速度定数は10のオーダーが合理的である」と指摘している。残念ながら、反応モデルは十分に公開されていないのが現状である。ここでは、反応速度定数が明記されている反応式として、Table 3に示す10個の式<sup>10)</sup>を組み込んだ。液相側の成分としてシクロヘキサン(CHX)、シクロヘキシルヒドロパーオキシド(HPO)、シクロヘキサール(AL)、シクロヘキサノン(AN)、二つのラジカル(RO<sub>2</sub><sup>\*</sup>、R<sup>\*</sup>)、副生成物(D)、酸素(O<sub>2</sub>)を、気相側には窒素と酸素を考慮した。酸素のみが気相側から液相側に移動し、液相で反応するものとした。なお、直接測定できないフリーラジカルに対する準定常状態近似の適用や触媒依存性の考慮<sup>9)</sup>は、今後の課題である。

反応器として、Fig. 9(a)に示す内径1.6m、直胴部長さ2m(容量約6m<sup>3</sup>)の容器を想定した。内部に一つの液供給ノズルおよび一つのガススパージャーを

Table 3 Parameter values for cyclohexane oxidation

No.	Reaction	Reaction rate
1	CHX + O <sub>2</sub> → R <sup>*</sup> + RO <sub>2</sub> <sup>*</sup>	0.0266
2	R <sup>*</sup> + O <sub>2</sub> → RO <sub>2</sub> <sup>*</sup>	1.0 × 10 <sup>9</sup>
3	CHX + RO <sub>2</sub> <sup>*</sup> → HPO + R <sup>*</sup>	9.3
4	2RO <sub>2</sub> <sup>*</sup> → AN + AL + O <sub>2</sub>	1.55 × 10 <sup>6</sup>
5	2RO <sub>2</sub> <sup>*</sup> → D	0.2 × 10 <sup>6</sup>
6	HPO → AL + 0.5O <sub>2</sub>	0.0048
7	HPO → AN + D	0.0013
8	AL + 0.5O <sub>2</sub> → AN + H <sub>2</sub> O	0.5
9	AN + 1.5O <sub>2</sub> → D	0.37
10	HPO → RO <sub>2</sub> <sup>*</sup> + D	1.5 × 10 <sup>-4</sup>



設けており、気液両相は塔上部から流出する。供給組成として、液相はシクロヘキサン100%、気泡は窒素80%、酸素20%とした。

Fig. 9(b) と (c) に、ガスホールドアップと流出部における各化学種の時間変化の計算結果の一例を示す。塔が小さいため、時間変動は小さく塔内が安定していることがわかる。さらに、供給ガスおよび液の流量を変化させ、流出部におけるガス吸収量と液組成を調べることで装置の性能を評価できる。Fig. 9(d) に、流出部における気泡中酸素の平均質量分率（以下、排ガス酸素濃度と呼ぶ）を示す。本例の場合は、ガス流量の増加により排ガス酸素濃度が増加している。一方、液流量の低下によってガス吸収量が増大し、排ガス酸素濃度が低下している。Fig. 9(e) に、予測されるシクロヘキサンの転化率と生成物（HPO + AL + AN）の選択率の関係を示す。転化率と選択率は一対一の関係になく、ガス・液供給量によって変化する点に注意されたい。シクロヘキサン酸化反応のように逐次反応の中間生成物を目的とする反応では、選択率が流れの状態の影響を受けることが知られている<sup>11)</sup>。転化率と選択率が一対一の関係として整理できるのは、流れの状態が全く変わらない場合（例えば常に完全混合が仮定できる場合）に限られており、多くの化学装置ではこの仮定が困難である。さらに、反応を伴う流れは動的な現象であり、平衡論に基づいたアプローチのみでは限界がある<sup>11)</sup>。これに対して本手法は、多様な装置スケール・形状・運転条件が熱・物質収支に及ぼす動的な影響を直接評価できる。

### おわりに

本稿では、 $(N + 2)$ field modelを基に、反応、相間物質輸送、熱輸送を伴う混相流を予測できる解析手法を紹介した。本数値計算手法は既存の非圧縮流れ解法の枠内で構成でき、またプログラムの修正も容易である。この特長から、パーソナルコンピュータを用いた反応器内の流動状態の計算がより身近になった。複数の対象に適用することによって、提案した手法が流体密度の温度、圧力、化学種依存性を正しく評価できること、また装置スケールや形状、運転条件が熱・物質収支に及ぼす動的な影響を直接評価できることを実証した。

### 引用文献

- 1) 島田 直樹, 富山 明男, 化学工学論文集, 31 (1), 15 (2005) .
- 2) 島田 直樹, 富山 明男, 前川 宗則, 鈴田 哲也, 尾崎 達也, 化学工学論文集, 31 (6), 377 (2005) .

Fig. 9 Simulation of cyclohexane oxidation

- 3) 富山 明男, 市川 善朗, 森岡 宏次, 坂口 忠司, 機械学会論文集B 編, 57 (538), 2054 (1991) .
- 4) A. A. Amsden and F. H. Harlow, LA-4370, *Los Alamos National Laboratory Report* (1970) .
- 5) S. V. Patankar and D. B. Spalding, *Int. J. Heat Mass. Tran.*, **15**, 1787 (1972) .
- 6) C. Fleischer, S. Becker and G. Eigenberger, *Chem. Eng. Sci.*, **51**, 1715 (1996) .
- 7) G. Astarita, "Mass transfer with chemical reaction", Elsevier (1967) .
- 8) S. Rigopoulos and A. Jones, *Chem. Eng. Sci.*, **58**, 3077 (2003) .
- 9) R. Pohorecki, W. Moniuk, P. Bielski, and A. Zdrojkowski, *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 1285 (2001) .
- 10) R. Pohorecki, J. Baldyga, W. Moniuk, A. Krzysztoforski and Z. Wojcik, *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 2559 (1992) .
- 11) 小宮山 宏, "速度論", 初版, 朝倉書店, (1990), p.1 .

PROFILE



**島田 直樹**  
Naoki SHIMADA  
住友化学株式会社  
愛媛工場  
博士(工学)



**鈴木 哲也**  
Tetsuya SUZUTA  
住友化学株式会社  
生産技術センター  
主席研究員



**尾崎 達也**  
Tatsuya OZAKI  
住友化学株式会社  
愛媛工場  
主席技士