

学位論文の要旨

氏名 井谷 圭仁

学位論文題目 流動層触媒反応器における粒子エマルジョンの流動性と反応性に関する研究

本論文は、

流動層触媒反応、すなはち触媒反応において粉体物性と流動状態の関連、更に反応状態の関連に関しての研究をまとめたものである。

第1章は、

流動層に関する既往の研究に関して、流動モデルにおいて、エマルジョン相を構成している粉体そのものの流動状態へ及ぼす影響について検討し、既往の流動モデルでは着目が不十分であった粉体物性の重要性について述べた。

第2章は、

数種類の粉体を使用し、従来法として広く用いられているスプリットセル法による粉体の引っ張り強度を測定し、その測定原理において、流動状態のような粉体空隙率が大きい状態や粒子間相互作用が小さい粉体、更には凝集体を形成するような粉体における測定限界に関して述べた。また、流動層における流動状態を解析するにあたり、粉体空隙率が大きい状態における引っ張り強度に関する新しい測定方法を開発し、従来法と区別するため、その測定結果を粉体構造破壊強度と称し、その有用性について検討した。

その結果、流動状態のような粉体空隙率の大きな状態において、従来法では、引っ張り強度の値が小さく、測定が困難であること、また圧縮した状態での測定のため、粉体空隙率について大幅な外挿が必要であり、測定誤差が大きく影響することより、その推定値が正しいとは言い難い。従って、流動状態のような粉体空隙率が大きな状態における粉体構造破壊強度を直接測定できる本方法は有用である結論を得た。

第3章は、

Geldartの粉体分類でグループAに属する粉体に平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下のグループCに属する超微粉を添加し、流動状態、すなはち粒子の飛び出しフラックス、濃厚層およびフリーボード部の粉体見かけ密度、更にエマルジョン相空隙率の変化を測定し、第2章で検討した粉体構造破壊強度を用いて超微粉添加による粒子間相互作用の変化による流動状態の変化について検討した。

その結果、超微粉を添加することにより、粒子の飛び出しフラックスやフリーボード部の粉体見かけ密度は小さくなった。この結果は、粉体が凝集体を形成し、見かけ粒子径が大きくなったものと考えられる。また、エマルジョン相空隙率も超微粉を添加することにより大きくなった。この結果は、粉体構造破壊強度が大きくなることにより、粉体が弱い構造体を形成し、エマルジョン相空隙率が大きく保持されたと考えられる。この現象は、エマルジョン相を通過するガスが多くなる可能性があり、ガスと粉体の直接接触増加による反応成績への影響が示唆された。

第4章は、

反応としてフェノールとメタノールを原料に用いたメチレーション反応による o -クレゾールと2,6-キシレノール合成反応を選択し、流動層反応触媒と、超微粉として触媒担体であるシリカが成分であり、単独では触媒効果を有しないフュームドシリカを用いて、触媒に超微粉を添加した際の反応成績の変化を測定した。

その測定結果を用いて、従来モデルである、単一気泡モデルや接触効率モデルに関して検討し、ガスと触媒が直接接触するダイレクトコンタクトの必要性について検討した。また、その結果を元にエマルジョン相におけるダイレクトコンタクト体積分率の変化について検討し、ダイレクトコンタクトと反応成績への影響を検討した。

その結果、超微粉を添加することにより、ダイレクトコンタクト体積分率が0.1から0.4に増加した。この結果を元に o -クレゾールの最大収率をシミュレーションしたところ、触媒単独の場合と比較して約5%反応収率が向上する結果となった。このことは、粉体構造破壊強度に基づく流動状態を変化させることにより反応成績の向上が期待される結論を得た。

第5章は、

流動層触媒反応において、粉体のレオロジカル特性値の一つである粉体構造破壊強度の流動状態へ及ぼす影響、およびその流動状態が反応状態に及ぼす影響に関して得られた知見、およびその工業的有用性を総括した。

論文審査の要旨

報告番号	理工研 第 241 号	氏 名	井谷 圭仁
審査委員	主 査	伊地知 和也	
	副 査	幡手 泰雄	甲斐 敬美
<p>学位論文題目 「流動層触媒反応器における粒子エマルジョンの流動性と反応性に関する研究」 (Study on the reactivity and emulsion flowability for fluidized bed reactor)</p> <p>審査要旨</p> <p>提出された学位論文及び論文目録等を基に学位論文審査を実施した。本論文は、流動状態の解析に際し、粉体空隙率が大きい状態における引っ張り強度の新しい測定方法を開発し、それを基に、流動層触媒反応における粉体物性と流動状態との関係および反応状態との関係を明らかにしたもので、全文5章より構成されている。</p> <p>第1章は序論で、粉体物性と流動状態に関する既往の研究を総括し、粉体物性とエマルジョン相の流動状態および反応成績への影響に関する解明が充分でないことを示し、本研究の意義と目的を述べている。</p> <p>第2章は、粉体のレオロジカル特性に関する研究として、流動状態における粉体の新しいレオロジカル特性を定量化した引っ張り強度に相当する粉体構造破壊強度を提案している。流動層における流動状態の解析において、粉体空隙率が大きい状態における引っ張り強度に関する新しい測定方法を開発し、従来法と区別するため、その測定結果を粉体構造破壊強度と称し、その有用性について検討した結果、流動層の流動状態のような粉体空隙率が大きな状態における粉体構造破壊強度を直接測定できる本破壊強度測定法は有用であることを示している。</p> <p>第3章は、ゲルダートのC粒子に属する超微粉を流動層に添加し、粒子の飛び出しフラックス、濃厚層およびフリーボード部の粉体見かけ密度、更にエマルジョン相空隙率の変化を測定し、粉体構造破壊強度を用いて超微粉添加による粒子間相互作用の変化について検討した。その結果、超微粉を流動層に添加することにより、粒子の飛び出しフラックス、フリーボード部の粉体見かけ密度は小さくなり、エマルジョン相空隙率は大きくなることを明らかにした。これらの結果より、粉体構造破壊強度が大きくなることにより、粉体が弱い構造体を形成し、エマルジョン相空隙率が大きく保持されることでエマルジョン相を通過するガスが多くなる可能性があり、ガスと粉体の直接接触増加による反応成績の向上が示唆された。</p> <p>第4章は、反応としてフェノールとメタノールを原料に用いたα-クレゾールと2,6-キシレノール合成反応を選択し、流動層反応触媒と、超微粉として、触媒効果を有しないフュームドシリカを用いて、触媒に超微粉を添加した際の反応成績の変化を測定した。その結果、α-クレゾールの反応選択率が向上することが示された。また、この結果を基にα-クレゾールの最大収率をシミュレーションしたところ、触媒単独の場合と比較して約5%反応収率が向上する結果が得られた。このことは、粉体構造破壊強度に基づく流動状態を変化させることにより反応成績の向上が期待されることがわかった。</p> <p>これらの結果は、流動状態の反応成績に及ぼす影響を明確にした点で高く評価できる。</p> <p>以上本論文は、流動層触媒反応における粉体物性と流動状態との関係および反応状態との関係を明らかにする重要な知見を含んでおり、工学的にもその内容は高く評価される。よって、審査委員会は博士（工学）の学位論文として合格と判定する。</p>			

最終試験結果の要旨

報告番号	理工研 第 241 号	氏 名	井谷 圭仁
審査委員	主 査	伊地知 和也	
	副 査	幡手 泰雄	甲斐 敬美

最終試験は、平成19年1月24日午後1時半から1時間にわたり行われた。著者より30分間の論文の概要説明があった。概要説明は、序論としての第1章の簡単な説明と論文の中核をなす第2章から第4章を中心に発表し、最後に簡潔に第5章の総括を行った。概要説明の後、副査および発表会出席者との質疑応答が行われた。主な質問と回答は以下の様であった。

- ① 状態に及ぼす粒子物性の影響に関しての質問がなされた。これに対し、既往の研究では粒子径と粒子密度に着目され、その影響に関して十分な研究が成されている。しかし、粒子間相互作用への着目は必ずしも十分でない。粒子間相互作用が大きくなると粒子の凝集に起因すると思われるエマルジョン相空隙率の上昇や粒子飛び出しフラックスの低下が観察され、粒子間相互作用の一つである引っ張り強度と強い関係にあるとの回答がなされた。
- ② 著者の提案する粉体構造破壊強度の測定法の特徴および有用性と再現性に対する質問がなされた。これに対し、引っ張り強度測定は従来法として広く用いられているスプリットセル法の他にせん断力測定による破壊包絡線からの推定、スプリングバランス法、遠心分離法などがあるが、粉体を圧縮する必要があり、1Pa以下の微小な引っ張り強度測定法は知られていない。粉体構造破壊強度は、気泡開始速度および流動化開始速度における空隙率をコラプテストによって測定されるため、流動状態における測定が可能であり、その再現性は0.01Pa以下で再現できるとの回答がなされた。
- ③ ダイレクトコンタクトの概念およびキャピティー構造のイメージを問う質問がなされた。これに対し、ダイレクトコンタクトの概念に関しては、気泡とエマルジョン相の界面を介しての物質移動に影響されず、直接粉体とガスが接触することをダイレクトコンタクトと称し、例えばガスが連続相である希薄層はダイレクトコンタクトの領域である。濃厚層においてもエマルジョン相を通過するガスなど、ダイレクトコンタクトの体積率 ν として存在するとの回答がなされた。また、キャピティー構造のイメージに関しては、粉体構造破壊強度が大きくなると粉体が弱い凝集体を形成する。その凝集体は内部に空洞が存在するようなルーズな構造体であり、エマルジョン相空隙率を高く保持することができるとの回答がなされた。
- ④ 本研究で得られた成果の実用プラントへの応用に関する質問がなされた。これに対し、触媒そのもののみならず、粉体物性が反応に影響するため、粉体物性に着目した表面改質などによる触媒改良や粉体物性の定期測定による流動状態の維持管理に役立つものと考えたとの回答がなされた。
- ⑤ モデル反応としてのメチレーション反応は完全逐次反応として考えられるかとの質問がなされた。これに対し、メチレーション反応は転化率ゼロにおける外挿の中間生成物選択率は98%以上であり、完全逐次ではないが本研究における解析には大きな影響はないとの回答がなされた。
- ⑥ ダイレクトコンタクトモデルにおける物質容量係数 $k_{ob}a_b$ の影響に関する質問がなされた。これに対し、 $k_{ob}a_b$ は一般的な研究報告における値の0.2~0.4程度の変化ではダイレクトコンタクト体積率 ν に対する影響は小さく、本研究における解析には大きな影響はないが、反応系によって $k_{ob}a_b$ は異なるため、粉体構造破壊強度との相関等、一般化のための多様な反応系における検討が必要との回答がなされた。

上記の様に申請者への質問に対し明瞭かつ的確に解答した。これらの質疑応答のレベルは高いものであった。以上にに基づき、3名の審査員は申請者が大学院博士後期課程修了者としての学力を十分有していると判断し、最終試験を合格と判定した。