

移動層技術の利用状況と将来性

展 望

橋 本 健 治*

Present and Future Trends in Moving Bed Operation

Kenji HASHIMOTO

1. はじめに

移動層は固体と流体間の反応操作、あるいは物質・熱移動操作に古くから使用されてきた。その代表例は製鉄用の高炉であって、その他、石灰焼成、セメント製造などの固体を変換するプロセスの分野で、主に向流型の立型移動層が用いられてきた。特に高炉は長い歴史をもち、その工学的・技術的知識の蓄積は豊富である。それに対して、一般の化学工業における移動層の適用例は少なく、化学工学における移動層の研究も、固定層や流動層に比較すると活発ではなかった。しかし近年になり、多量の排ガスの脱硫、脱硝プロセスに適用できる十字流式の移動層が開発され、また都市ゴミなどの廃棄物の処理へ移動層が適用されるようになった。さらに、固体を移動させないで流体の供給・排出口を周期的に流体の流れ方向に移動させることで、固体と流体の相対的な向流接触を実現させる擬似移動層が普及してきた。このように最近では、移動層技術の適用範囲が拡大している。

しかしながら、移動層に関する化学工学的研究は不十分であり、今後の地味な基礎研究の進展が望まれる。それと同時に、斬新な発想による新規な移動層装置の開発にも積極的に取り組まねばならない。本稿では、主として化学工業分野における移動層技術の現状と化学工学の分野での研究成果を概観しながら今後の発展の方向を展望したい。

なお高炉については、その反応工学的な研究が進歩し、精密な設計モデルが開発され、その有用性も実証されている。「高炉の反応工学」の成立の歴史的な経緯と、その中であって鞭教授と共同研究者たちが果たした大きな貢献については、堀尾ら⁵⁾によって纏められている。しかし、本稿では高炉についての研究は取り上げていない。それについての詳細な研究成果は成書¹⁾²⁾を参照していただきたい。

2. 移動層の装置形式と特徴³⁾⁴⁾

固体と流体が接触する装置形式は、固体の流れの状態に着目すると、固定層、流動層、移動層と気流層に大別できる。それらの中で、移動層は固体粒子が緩やかに移動しながらガスあるいは液体と接触する装置である。固体相と流体相との接触様式に注目すると、図1に示すように分類できる⁴⁾。向流立型、並流立型、および十字流式(直交流式)は、いずれも固体粒子が重力によって垂直方向に緩やかに下降し、固体と流体がそれぞれ向流、並流、あるいは十字流に接触する移動層の三つの基本的な形式を示している。それに対して、移動グレート型、ロータリーキルン(回転炉)および多段炉は、機械的機構によって固体を移動させる特殊型の移動層である。その他、後述する擬似移動層も広義の移動層と考えられる。

移動層は固定層と流動層との中間の性質を持っている。いま、典型的な移動層である向流立型移動層について、その長所と短所を列挙すると以下ようになる。

移動層の長所としては、(1)固体について連続操作が可能である。(2)広い範囲の粒子径の固体が使用できる。(3)固体と流体の接触時間を広範囲に変化できる。(4)固体・流体両相ともに押出流れに近く、反応収率が高い。(5)向流接触のために熱の利用効率が高い。

一方、移動層の短所としては、(1)固体の供給・排出機構が複雑になる。(2)ガスの処理量が大きいとき圧力損失が大きくなる。(3)伝熱性能が悪い。(4)固体粒子の粉化の恐れがある。

3. 移動層の適用分野³⁾⁴⁾

移動層は、固体・流体間の反応、物質・熱移動、機械的分離などの諸操作に幅広く用いられている。これらの操作では固体相と流体相の両方で化学的あるいは物理的变化が起こるが、操作の目的が主に固体の変化・処理にあ

平成元年2月16日受付 (Received Feb., 16, 1989) (依頼展望)

* 京都大学工学部教授 工博 (Faculty of Engineering, Kyoto University, Yoshidahonmachi Sakyo-ku Kyoto 606)

Key words : moving bed; reactor; simulated moving bed; desulfurization; adsorption; dust collection; gas solid reaction; cross current flow; chromatography; rotary valve.

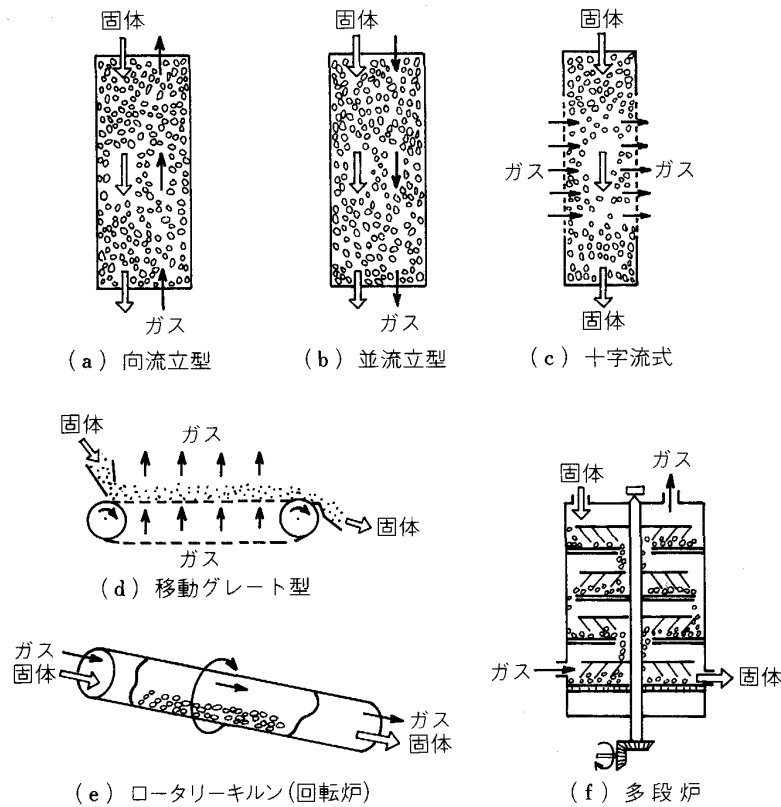


図1 移動層反応装置の基本的な形式⁴⁾

る場合と、流体側の処理にある場合とがある。以下に幾つかの適用例を挙げる。

- (1) 気固反応：製鉄，石炭のガス化，固体の熱分解，セメントの製造，都市ゴミや農産廃棄物の熱分解処理
- (2) 吸着：粒状活性炭による糖液の脱色精製，グルコース・フラクトースの分離（擬似移動層）
- (3) 排ガス中の有害成分の除去：排ガスの脱硫，脱硝，脱塩化水素
- (4) 集塵：高温・高圧あるいは腐食性のガスからの集塵
- (5) 熱交換：ガスと固体との接触による加熱あるいは排熱回収

気固反応は固体側の反応が目的であるが、吸着、排ガス処理、集塵などは流体側の処理が目的である。前者の場合、固体が移動層内を移動する間に化学変化を受けて、供給原料とは全く別の物質になって層外に排出される。それに対して、後者の場合は固体は流体と接触して変化し、その性能が移動層を移動する間に変化していく。そこで、移動層の後半の部分に固体の性能を回復させる再生機能を与えるか、別の装置を用いて固体を再生する必要がある。このようにすると、移動層では固体を移動させながら流体の処理と固体の再生を連続して行える利点がある。

4. 移動層に関する化学工学的研究

移動層に関する化学工学的研究は必ずしも充実してい

ないが、以下に概観してみる⁴⁾。

4.1 ガスと固体の流れ

移動層内をガスが流れるときの圧力損失は、固定層に対する Ergun の式が近似的に使用できるが、移動層の空隙率は固定層よりも 10-20% 程度大きくなるので³⁾、圧力損失は固定層のそれに比較して小さくなる。しかしながら、粒子の供給方式などによって空隙率や粒子径に分布がある場合には層内のガス流れは不均一になるので、連続の式と運動方程式を連立して数値解法によってガスの速度分布と圧力損失を求めねばならない⁶⁾。

移動層では、固体粒子の安定で均一な流れの実現が重要になる。向流式、および十字流式の移動層の粒子流動について、理論的研究が行われている⁵⁾⁷⁾。

図2(a)は二次元・十字流式移動層内の粒子降下のフローパターンを示している⁸⁾。装置の側壁近傍の粒子は停滞し、中央部の粒子が優先して降下しており、いわゆる中抜け現象が現れている。粒子を均一に降下させる有効な方法は、整流体の設置である。図2(b)は断面が菱形の整流体を装置底部の絞り部に接近して設置した場合の粒子降下のフローパターンを示している⁸⁾。粒子はほぼ均一の速度で降下し、整流体の効果が認められる。ただし、整流体を設置する位置が重要であり、それが絞り部よりあまり離れると効果がないことも明らかになった。さらに、粒子排出にロールフィーダーを用いる場合、それを移動層底部のホッパー絞り部に直結せず、ホッパーに整流管を接続して、その後に連結するのがよい⁹⁾。

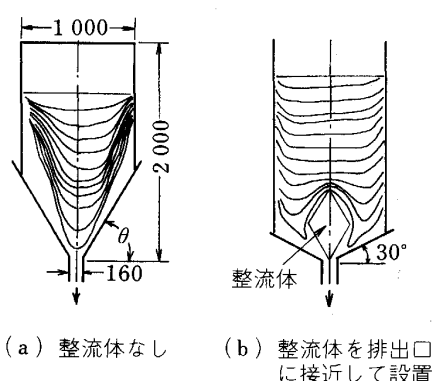


図 2 十字流式移動層内の粒子のフローパターン⁸⁾

4.2 移動層の伝熱特性⁵⁾¹⁰⁾

移動層の伝熱過程は、固定層の場合とほぼ類似に次の2種類のモデルによって表現できる^{4)~6)10)}。(1)粒子と流体間の温度差を無視して、移動層を流体が内蔵される均一な多孔質固体とみなす擬均一相モデル、(2)両相の温度差を無視できない不均一相モデル。

移動層の通常の操作条件では、固体粒子とガスの温度差はあまり大きくなく、後者のモデルが近似的に採用できる場合が少なくない¹¹⁾。

移動層の伝熱現象は固定層の場合とほぼ類似に取り扱われ、固定層の研究結果が準用できる。しかし、移動層では固体粒子が緩やかに動いている効果加わるので、相関式の係数などの値も異なってくる⁴⁾。

4.3 気固反応の反応速度式

移動層型装置では、気固反応が多く取り扱われる。気固反応モデルとしては、均一固相モデル、未反応核モデル、グレインモデル、細孔構造モデルなどが提出されているが^{12)~14)}、移動層の装置設計には、未反応核モデル¹³⁾が主に用いられている。単一反応の場合の未反応核モデルの反応速度式は簡単である。しかし、水素あるいは一酸化炭素による鉄鉱石の還元反応のように、ヘマタイト、マグネタイト、ウスタイトを経て鉄に至る逐次的反応過程で表される場合には、固体粒子内に複数の反応界面が現れるので、いわゆる多界面-未反応核モデル^{14)~16)}が適用されている。この場合の速度式は解析的に一応は表現できるが複雑な形になり、しかも厳密な定式化は難しい。

ある種の熱分解反応では、多くの反応が並列的に、しかも1次反応的に進行するが、各反応の活性化エネルギーと頻度因子はそれぞれ異なり、ある分布をもつと考えることができる。筆者²³⁾らは上記の考えに基づき、水処理に用いられた粒状活性炭の加熱再生反応の活性化エネルギーの分布を熱天秤による重量分析実験から求める方法を提出した。

4.4 移動層型気固反応装置の設計モデル

向流立型移動層に対しては、軸方向の気相・固相の濃

度と温度分布を考慮する1次元・不均一相モデルによる設計方程式が導ける。定常状態では4元の連立常微分方程式になるが、向流操作であるため塔頂でのガス濃度と温度が計算開始時には決まらず、トライアル計算が必要になる⁴⁾。この種の設計モデルは、酸化鉄の還元反応装置^{16)~21)}、石炭のガス化反応装置²²⁾(Lurgi 炉)などの解析に用いられている。

排水処理に用いられた粒状活性炭の加熱再生反応に向流立型移動層が使用される。その装置設計に2次元・擬均一相モデルが適用された²⁴⁾。すなわち、粒子とガスの温度差を無視、粒子とガスはともに押出流れ、有効熱伝導度と壁境膜伝熱係数は一定とし、さらに、反応速度は先に述べた分布並列モデルを採用している。温度については管軸・半径方向の2次元方向の分布を、ガス濃度と残存吸着量については管軸方向の分布のみを、それぞれ考慮した。

一方、十字流式の移動層型気固反応装置に対しては、等温状態と気固両相の押出流れを仮定し、ガスの流れ方向を y 軸に、粒子の移動方向を z 軸に設定し、反応ガスと固体について物質収支をとると、次に示すような1階の連立偏微分方程式が導ける⁴⁾。

$$-\frac{\partial C_A}{\partial y} = \frac{1}{b u_g} (-r_{Bb}) \dots\dots\dots (1)$$

$$\frac{\partial x_B}{\partial z} = \frac{M_B}{G_S w_B} (-r_{Bb}) \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 C_A : 反応ガス A の濃度、 x_B : 固体中の反応成分 B の反応率、 r_{Bb} : B の反応速度、 b : B の量論係数、 u_g : ガスの線速度、 M_B : B の分子量、 G_S : 固体の質量速度、 w_B : B の質量分率

境界条件は、

$$y=0, C_A = C_{A0}; \quad z=0, x_B = 0 \dots\dots\dots (3)$$

上式に反応速度式 r_{Bb} を代入して得られる式を差分化することにより、ガス濃度と固体反応率の層内分布が求まる。

5. 移動層技術の最近の動向

移動層技術の最近の動向として、以下の諸点が挙げられる⁵⁾²⁵⁾。

- (1) 十字流 (直交流) 式の移動層装置の開発
- (2) 擬似移動層の適用の拡大
- (3) 反応器を組み合わせた移動層装置の開発
- (4) 重力以外の機械的機構による固体の移動
- (5) 移動層技術の適用分野の拡大

以下に、上記の各項について順次説明していく。

6. 十字流 (直交流) 式移動層

移動層といえば、製鉄用高炉、石灰焼成炉を始めとして、向流立型移動層が主流である。向流立型移動層は、粒度の大きい原料固体の予熱から反応に至る長い接触時

間と、その間に必要な熱量を装置底部から供給される高温ガスとの接触で賄う熱効率の高い装置である。しかし大容量のガス処理のような場合には向流立型移動層では装置断面積、したがって設置面積が過大になる欠点がある。その解決策として、十字流(直交流)式の立型移動層が開発された。この形式の移動層では必要断面積を垂直面にとれることになり、敷地面積が小さくなる。また、気固反応あるいは吸着の速度は比較的速く、ガスと固体の接触時間をさほど長くとする必要がないので、十字流式の移動層の粒子層の奥行き距離も短くなり、したがって、ガスの圧力損失も小さく押さえられる利点もある。以下に十字流式移動層の適用例を幾つか挙げて、簡単に説明していこう。

6・1 活性炭による排煙脱硫

工場内のボイラーや火力発電所から排出される大容量の排ガス中には、亜硫酸ガス、窒素酸化物などの有害物質が含まれている。それらを活性炭を用いる十字流式の移動層吸着塔で除去するプロセスが幾つか開発されている。この場合、処理ガス量が多く、またガス中のダストの濃度が高く、ダストが層内に蓄積して目詰まりが生じやすく、それによってガスの偏流、粒子の不均一移動、通気抵抗の増大に伴う圧力損失の増大を招く。それらを避けるために移動層内部の構造の設計に留意しなければならない。活性炭は加熱再生して繰り返し使用するので、その間に機械的損傷を受けないような機械的強度の高い活性炭を使用する必要がある。

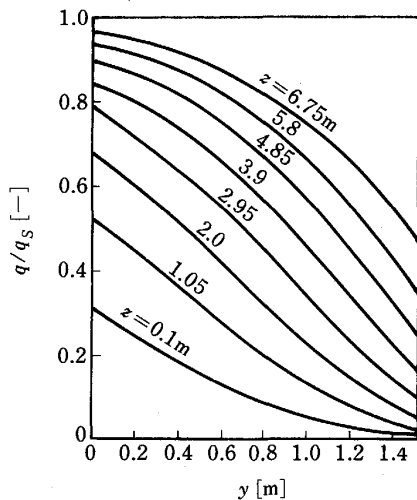
小室らは²⁸⁾石炭火力発電所で燃料として使用されている石炭から活性炭を安価に製造し、それを用いて排ガス処理量 10 000 Nm³/h の十字流式移動層型の排煙脱硫装置を開発した。

排煙中には、亜硫酸ガスが 400~900 ppm 程度含まれ

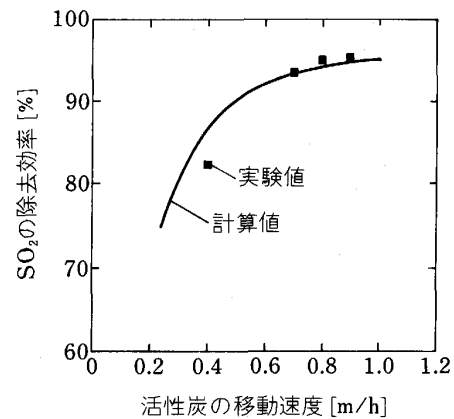
るが、共存する酸素、水蒸気により活性炭表面上で酸化され、硫酸として細孔内に蓄積される。この点から見ると、活性炭は一種の酸化触媒として作用するとみなせる。吸着量は重量で 15% 程度である。彼らは吸着速度を定式化して、先に説明した設計方程式を数値的に解き、層内の亜硫酸ガスの濃度分布を計算している。その計算例を図 3 に示す。いずれの層高においても吸着量はガスの流れ方向に減少しており、層断面内にはかなりの吸着量分布が存在することが認められる。

また、排ガス処理量 10 000 Nm³/h の十字流式移動層内の活性炭移動速度と亜硫酸ガスの除去性能の計算値と実測値との比較を図 4 に示す。さらに、小室ら⁵⁾は、石炭火力発電所から排出される石炭灰に生石灰、石膏を混ぜて水蒸気で養生して得られる石炭灰硬化物に亜硫酸ガスの吸着能力があることを見出し、それを用いる十字流式移動層を開発している。

設計計算は活性炭吸着の場合と同様に行える。さらに、移動層内に粒子の不均一な速度分布がある場合の設計法

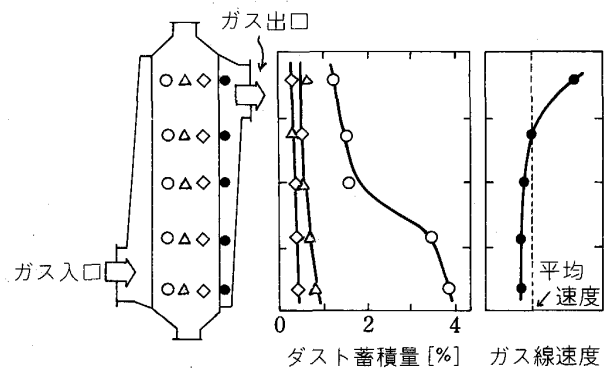


C_{A0}=1000 ppm, q₀=0.01% (入口), u_s=0.1 m/h, u_g=0.5 m/s
 図 3 移動層のいくつかの軸方向位置におけるガスの進行方向の SO₂ 吸着量の分布²⁸⁾



入口ガス組成: SO₂: 680~720 ppm, O₂: 7~9%, H₂O: 8.5~9.0% 温度: 125~135°C

図 4 十字流式の活性炭移動層による SO₂ の除去効率²⁸⁾

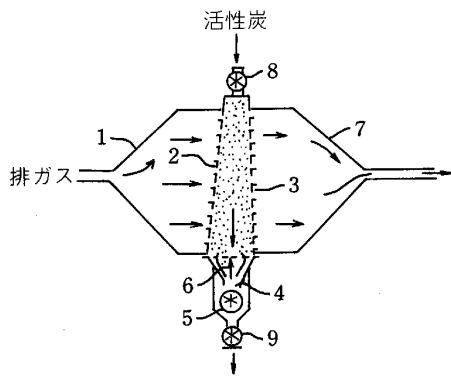


○, △, ◇: ガス入口からのガス進行方向位置を表す ●: ガス出口
 図 5 ダスト蓄積量 [wt%] とガス線速度の移動層高さ方向分布²⁸⁾

も試みている。その場合、亜硫酸ガスの除去性能は低下する。

また、移動層型排煙脱硫装置は一種の集塵器としても働く。石炭火力の排ガスのように高濃度（200 mg/Nm³程度）になると、ダストの堆積による目詰まりやガスの偏流についての対策が必要になる。実際の移動層では、層内に捕集されたダストは層下部に運ばれるので、ダストの高さ方向の濃度分布は層の下部になるほど高くなる。それに伴い、移動層の空隙率が高さ方向に不均一になり、ガス流速にも分布が生じる。その一例を図5に示す。

一方、竹内ら²⁶⁾は図6に示すような十字流式の移動



- 1. 入口フード 2. 入口ルーバー 3. 出口ルーバー 4. 排出部
- 5. ロールファイダー 6. 整流板 7. 出口フード 8. 供給バルブ
- 9. 排出バルブ

図6 十字流式移動層型吸着装置によるSO₂除去²⁶⁾

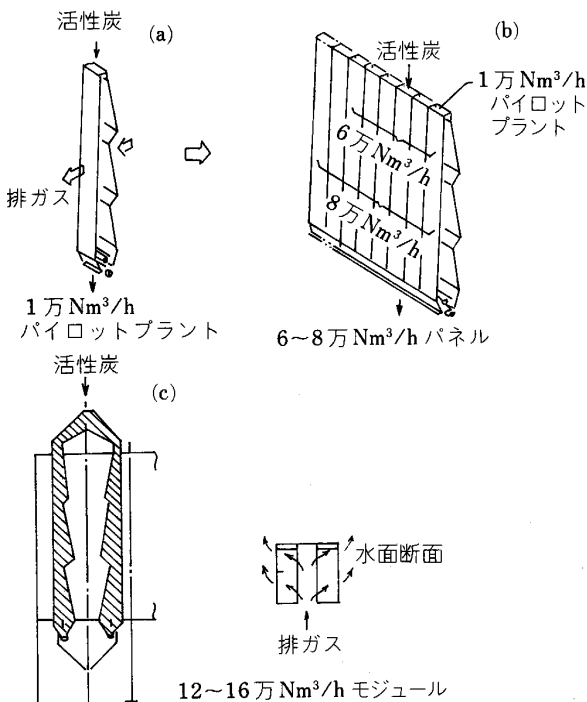


図7 十字流移動層のスケールアップ²⁶⁾

層を開発している。このプロセスでは活性炭に吸着させたSO₃を加熱脱離させて、その濃縮されたSO₃ガスを石炭及びクラウス触媒によって還元し、単体の溶解イオンとして回収している。

実証試験用の移動層吸着塔のスケールアップには、図7に示すような手順が採用された。まず、図7(a)に示すような一つの基本単位の十字流移動層についての排ガス処理テストを行い、その結果を基にして複数の基本ユニットを並列に並べた図7(b)のモジュールというように、装置規模が順次拡大された。その場合、各ユニットへのガスの分配が均一になるように内部構造を設計することが肝要であった。

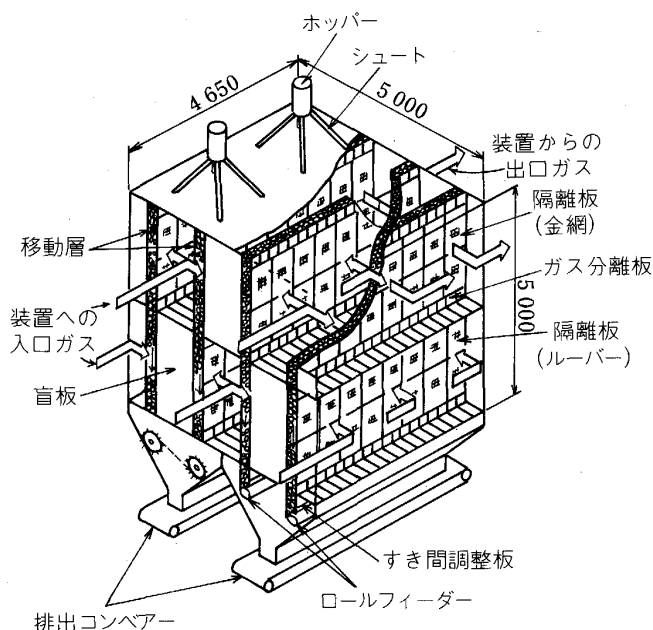
6.2 排ガス中の塩化水素ガス処理装置³⁾⁵⁾²⁷⁾

都市ゴミ燃焼炉からの排ガス中のHClなどの有害ガスの処理には、従来はおもにアルカリ水溶液による湿式法が用いられてきた。しかし、種々の重金属を含む排水の処理、白煙防止対策の必要などの問題点があり、湿式法にかわって乾式法の開発が望まれていた。その一つとして生石灰粒子とガス中のHClガスを十字流式の移動層を用いて反応させる乾式法が開発された。装置の基本構造は、2枚の直立した矩形の隔離板（ルーバ、金網、パンチメタルなど）に挟まれた空間部に粒径2~3mmの生石灰粒子を充填し、それを重力で2~20 cm/hの線速度で緩やかに降下させる立型移動層である。一方、排ガスは粒子層と十字流になるように通過させ気固両相が接触する間に排ガス中の塩化水素、亜硫酸ガスなどの有害ガスは生石灰と200~300°Cの温度で反応させ、CaCl₂、CaSO₄に転化させて無害化する。

ある固体粒子に着目すると、その固体粒子が下降するにつれてガスとの接触時間が増大するから移動層の下方方向に反応率分布ができる。一方、ガスの入口側の隔離板に近接した粒子は、高濃度のHClと接触するから反応率が高くなるが、反対にガス出口側ではガス濃度が低下しているので粒子の反応率が低くなる。このように、固体粒子の反応率は、移動層の高さ方向ならびに水平方向に分布をもつ。このために、移動層底部から抜き出された粒子の中に反応率の低い粒子が含まれることになり、反応率が低下して好ましくない。そこで、ガス流通部を上下方向に二分割して、上層部と下層部でガスの流れ方向を正反対にして、移動層底部での水平面での反応率分布を均一化する方策が採用されている。

図8に十字流式移動層の塩化水素除去装置の概略図を示す。立型移動層が4基並列に配置され、各移動層の間はガスの通路になっており、それらは上下に仕切られている。さらにガス通路の入口、出口部には千鳥格子状に盲板が配置されている。

上層部の左右2か所から供給された燃焼排ガスは移動層の奥行き側面に沿って流れながら、左右両側の移動層内に流入し固体と十字流式に接触する。反応後の浄化ガ



概略寸法 [mm] は150 t/日焼却に設置する場合を示す
 図 8 塩化水素除去装置の構造の概略図³⁾⁵⁾²⁷⁾

スは中央および左右両端のガス通路を通して装置から排出される。一方、移動層の下層部では燃焼排ガスの供給入口を上層部とはずらして装置の中央部と左右両端にとる。このような内部構造にすることによって、一つの移動層の上層部と下層部でのガスの通過方向が正反対になり、排出粒子の反応率のばらつきが少なくなる。

6.3 集塵、熱交換、ろ過

気体中に含まれる粉塵を取り除くには、ろ布式フィルターが従来から用いられてきたが、高温ガスに対しては高温に耐える適当なろ布フィルターが得られない。そこで、固体粒子の充填層フィルターの適用が考えられる。この場合、ろ材の材質を適切に選定すると、従来のろ布式フィルターでは処理が困難といわれる高温、高湿の含塵ガスの集塵装置として有用である。例えば、石炭ガス化複合サイクル発電プロセスでは、石炭をガス化して得られた高温・高圧ガス中に含まれる固体粒子（ダスト）を完全に除去する必要がある。さもないとガスタービン翼を損傷する。このような高温・高圧下の集塵に十字流式の移動層が開発されている。このような場合、粉塵の濃度は高く、粒径分布範囲も広く、捕集ダストの再飛散が発生したりして、捕集効率の経時変化や圧力損失との関係も複雑になる。

移動層集塵にたいする研究は開始されたばかりであり不十分であるが、外山ら⁵⁾は最近の研究について概説している。また、外山ら⁵⁾は粒子の再飛散を考慮した確率モデルによって捕集効率をシミュレーションしている。水上ら⁵⁾は、十字流式移動層でガスの風速を増加していくと移動層の一部で粒子の流れが停止し、その領域が増

大し、圧力損失が異常に上昇することがあることを見出し、その原因はガスの出口側で粒子流れがまず停止することから起こるとしている。また、牧野⁵⁾らは、前段に電気集塵器を、後段に荷電粒子移動層式の集塵器を組み合わせた装置を開発して、その集塵性能と粒子の再飛散防止法について検討している。また、福井ら⁵⁾は、先に述べた塩化水素除去装置と同じような構造の十字流式移動層を集塵装置として活用している。さらに、彼らは粒状原料の予熱装置として、石炭燃焼ガスと原料を直接接点させる十字流式移動層を開発している。

図 1 (d) に示した移動グレート型装置は固体が横方向に移動し、ガスがそれに直角に流れる十字流式の移動層であるが、箕浦ら⁵⁾は焼結鉍の冷却機として移動グレートにアニュラー型にした移動層型熱交換器を開発している。焼結機により焼成された焼結鉍は、一次クラッシャーにより約 0.15 m 以下に破碎された後、焼結冷却機に投入され、環状レール上を移動中に空気により冷却され、一周後に機外に排出される。軌道の中心径は 28 m、熱交換器部の有効長さは 70 m、台車幅は 4 m、層高は 1.75 m である。

砂ろ過装置は上水や廃水の浄化に広く用いられているが、装置形式は回分式の固定層である。最近、岩井ら⁵⁾は十字流式移動層型の連続式砂ろ過装置を開発している。原水は装置の中心部に供給され、円環部に形成された砂移動層の流れに直交して半径方向に放射状に流れる。砂は装置の円環部を垂直方向に緩やかに移動し、エアリフト管により装置底部から上部に循環される。砂に付着した固体は装置上部で洗浄され、洗浄廃水は装置上部から排出される。砂と水の接触部にはルーバが用いられ、その角度はおおよそ 80° が最適であることが実験的に明らかにされた。

7. 擬似移動層型吸着分離装置²⁹⁾³⁰⁾

移動層の本質は固体相の移動にあるが、粒子を移動させることに伴うコストの上昇、固体粒子の摩耗と流体の押出流れからの偏倚による接触効率の低下などの難点が粒子移動に伴って起こることも事実である。擬似移動層は、固体粒子は移動させずに固定層のままにしておいて、流体の入口と出口を流体の流れ方向に周期的に移動させることによって、向流移動層とほぼ同じ機能を実現したものであり、移動層の欠点を克服し、長所を活用した装置である。

さて、吸着分離操作を対象にして通常の移動層ならびに擬似移動層を説明してみよう³⁰⁾。吸着剤、イオン交換樹脂などを充填したカラムに、吸着性の異なる 2 成分 A、B (吸着性は $A > B$ とする) の混合物を少量注入し適当な溶離剤で展開すると、吸着性の弱い成分 B は成分 A に比べて速い速度で層内を移動する。この現象を利用して A と B を分離する方法をクロマト分離法という。こ

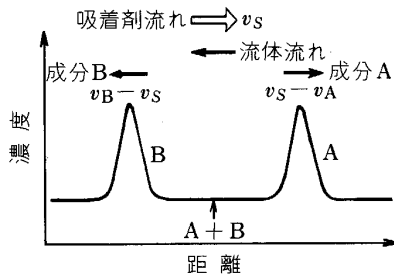


図9 移動層による2成分分離の概念図²⁹⁾³⁰⁾

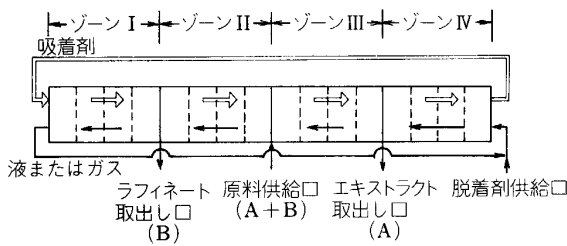


図10 擬似移動層型分離装置の構成²⁹⁾³⁰⁾

の操作法は回分式であるが、これを連続化する一つの方法は、図9に示すように、成分A、Bの混合物を塔中央より連続的に注入し、両成分の層内移動速度の中間の速度で吸着剤を流体流れと逆方向に移動させると、吸着性の弱い成分Bは流体流れ方向に、吸着性の強い成分Aは吸着剤流れ方向に移動し、両成分は分離される。吸着性の強い成分Aは多量の脱着剤または温度の上昇などにより脱着・回収され、再生された吸着剤は再び利用される。

上記の原理を効率よく具体化したのが、図10に示す4ゾーン型の移動層型吸着分離装置である。流体は塔内を右から左へ流れ、吸着剤は左から右へ移動している。塔中央の原料供給口から成分A、Bの混合物を供給すると、吸着性の弱い成分Bは、ゾーンIIにおいて一部吸着されるが、大部分は吸着されることなくゾーンIIの左端のラフィネート取出し口より回収される。一方、吸着性の強い成分Aは、ゾーンIIで吸着され、吸着剤の移動によってゾーンIII、IVに運ばれる。そして成分AはゾーンIVにおいて、塔右端の脱着剤供給口より供給された溶離剤(脱着剤)により脱着され、エキストラクト取出し口より回収される。ゾーンIの役割は成分Bの吸着であり、ゾーンIから流出する流体が両成分を含まないように操作される。ゾーンIの流出流体は両成分を含まないため脱着剤供給口に循環される。

吸着剤を実際に移動させると、先に述べたような問題が生ずることがある。そこで、実際には吸着剤を移動することなく、移動層とほぼ同等の機能を発揮する方法として考案されたのが擬似移動層型吸着分離装置である。この装置では、図10に破線で示したように、各ゾーンは数本の塔(層)に分割され、直列に連結される。吸着剤と流体を向流接触させる方式には、流体供給・取出し

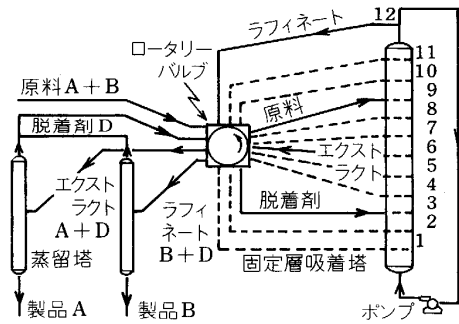


図11 ロータリーバルブを用いる擬似移動層(ソーベックス法)³³⁾

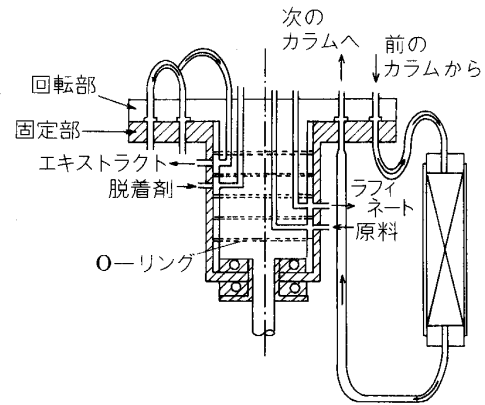


図12 実験用ロータリーバルブ³²⁾

口を固定しておいて吸着塔を流体流れと逆方向に動かす方式³¹⁾と、吸着塔は固定しておいて流体供給・取出し口を流体流れ方向に塔1本ずつ動かす方式がある³²⁾。後者の方式は工業的規模の操作に適しており、巧妙に製作されたロータリーバルブを用いる方式と多くの On-Off バルブを使用して流路を切り替える方式がある。ロータリーバルブを使用する Sorbex process³³⁾の構成を図11に示す。著者らが使用しているロータリーバルブを図12³²⁾に示す。吸着塔および流体供給・取出し口は図12で斜線を施した固定部に接続されている。

筆者ら³¹⁾はイオン交換樹脂あるいはY型ゼオライトを充填した擬似移動層を用いてグルコース・フラクトースの吸着分離を行い、良好な分離成績を得た。さらに、定常ならびに非定常の二種類の計算モデルを提出し、その妥当性を実験的に検証した。その他、発酵生産物からの脱塩、アミノ酸の分離などにも擬似移動層吸着分離法を適用した³²⁾。また、牧ら⁵⁾はグルタチオンとグルタミン酸の連続クロマト分離を行い、収率、純度ともに99%以上という極めて高い性能が得られたと報告している。

8. 吸着塔と反応器を組み合わせた擬似移動層

反応とクロマト分離を同時に行う方法は Chromatographic reactor と呼ばれ、触媒反応の解析などに適用

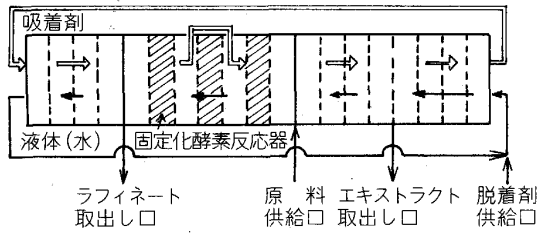


図13 高純度果糖製造法の概念図³⁶⁾³⁷⁾

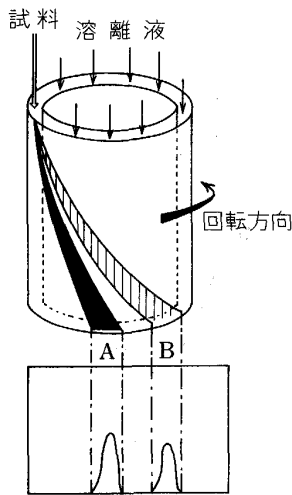


図14 回転クロマト分離の原理

されている。また、吸着剤と触媒の混合粒子（または吸着能と触媒能を合わせもつ粒子）と反応流体を向流に接触させ反応と生成物の分離を同時に行う Chromatographic moving-bed reactor という考えも提出されている³⁴⁾。

異性化糖はグルコースを原料として酵素反応により製造されるが、反応の平衡定数が約1である。そのため、甘味度の高いフラクトースを得るためには分離操作が必要であり、既に述べたように擬似移動層型吸着分離法が適用されている。著者ら^{35)~37)}は、図13に示すように擬似移動層型吸着分離装置の一部に固定化酵素反応器を組み込んだ装置を考案した。この装置では、吸着による平衡の偏倚と異性化を同時に行うことにより、フラクトースの回収効率が向上する。

鞭ら⁵⁾は、酸化鉄ペレットの還元擬似移動層の適用を試み、反応効率が向上したことを報告している。

9. 回転式クロマト分離装置

十字流式移動層の一つの形式に、図14に示すような回転式の吸着分離装置がある²⁹⁾³⁰⁾。同心円状二重管の間に吸着剤が充填されていて、その充填層が低速度で回転する。原料は層上部の一定の位置から連続的に供給され、それ以外の部分には溶離剤が連続的に供給される。このようにして、溶離剤の流れと吸着剤の流れは十字流

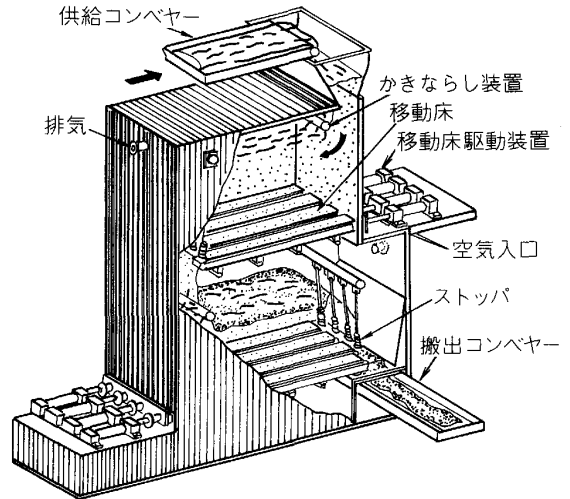


図15 移動床式多段立型発酵槽の構造³⁸⁾

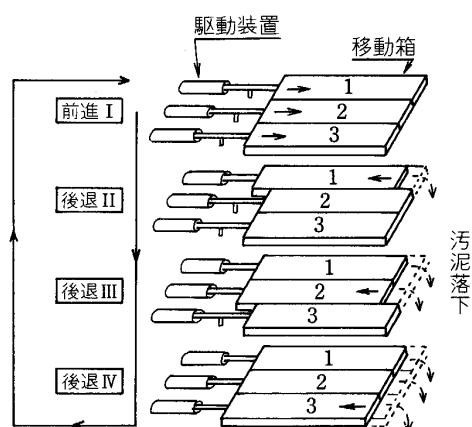
になり、溶質は円環内を螺旋状にながれる。したがって、吸着性が弱く移動速度の大きい溶質は原料供給口に近い位置から溶出し、吸着性が強い成分は遠い位置から溶出するので多成分系の分離操作に用いられる。

10. 機械的移動機構による固体の移動

従来の移動層は粒粉体を重力によって垂直方向に連続的に移動させることを基本にしてきた。もっとも図1の(d)~(f)に示すように、固体を機械的方法で移動させる特殊型移動層も用いられてきた。最近になり再び、重力ではうまく移動しない粒子層を機械・エレクトロニック技術を駆使して自由にかつ精確に移動させる特殊型の移動層の開発に関心が寄せられている。

污水処理から発生する有機質汚泥を好気性微生物の働きで堆肥化する装置として、図15に示すような横方向に移動可能な多段棚を持った移動層装置が開発された³⁸⁾。原料汚泥は、最上段の移動棚に供給され、汚泥は棚駆動装置によってゆっくりと水平方向に移動する。空気は汚泥層下部の棚上げ面に設けられた給気通路に供給され、そこから層内を上昇する。汚泥は最上段の移動棚の先端から下の棚に逐次移動し、最下段に至る間に微生物により好気発酵され堆肥になる。

図16に汚泥の移動機構を示す。まず、前進-Iの動作で3枚の可動棚をいっせいに前進させ、汚泥全体を右方向に移動させる。次に後退-IIの動作で可動棚1のみを1-ストローク分だけ後退させる。この時、棚上げの汚泥は全体として動かない。以下、同様にして汚泥層は静置されたまま可動棚を1本ずつ左方向に1-ストローク分だけ後退させて、最後に後退-IVの状態で最初の前進Iの動作に戻る。上記の一連の動作を1-サイクルとして、それを反復することにより汚泥を棚に乗せ、1-ストローク分だけ少しずつ移動させると、それらの移動面積上の汚泥が下の棚に落下する。

図16 汚泥の移動層構³⁸⁾

11. あとがき

移動層技術といえば、高炉が直ちに連想されるように、大型の向流立型移動層が主に無機の気固系操作に適用されてきた。もちろん今後ともその流れは引き継がれるであろう。しかし、最近では、環境、エネルギーの分野に十字流式の移動層が開発され、その重要性が増大して行くであろう。一方、擬似移動層型の吸着分離装置の有用性が徐々に認められ、バイオテクノロジー関連のダウンストリームの有力な分離法の一つとして今後普及して行くと考えられる。このように、移動層技術の適用範囲が今後拡大すると同時に、移動層に関する工学が充実していくことを期待したい。

文 献

- 1) 鉄鋼便覧 II, 製鉄・製鋼 (第3版) (日本鉄鋼協会編) (1979), p. 217 [丸善]
- 2) Blast Furnace Phenomena and Modeling (鉄鋼基礎共同研究会高炉内反応部会編) (1987), p. 97 [Elsevier Applied Science]
- 3) 橋本健治編著: 工業反応装置 (1984), p. 1, p. 97 [培風館]
- 4) 橋本健治: 化学工学の進歩; No. 22, 反応工学 (化学工学協会編) (1988), p. 151 [積書店]
- 5) 移動層技術の現状と新展開, 化学工学シンポジウムシリーズ No. 15 (化学工学協会編) (1988)
- 6) 桑原 守, 鞭 巖: 化学工学, **47** (1983), p. 688
- 7) 高橋洋志: 化学工学, **47** (1983), p. 682
- 8) 前田 勇: 化学工学論文集, **2** (1976), p. 282
- 9) 前田 勇, 田中五夫: 化学工学論文集, **2** (1976), p. 277
- 10) 橋本健治: 触媒反応装置とその設計, 触媒講座 6 卷 (触媒学会編) (1985), p. 100 [講談社]
- 11) J. WEI, R. CWILINSKI, J. TOMURO and J. XIAO: Chem. Eng. Sci., **42** (1987), p. 1175
- 12) L. K. DORAISWAMY and M. M. SHARMA: Heterogeneous Reactions; Analysis, Examples and Reactor Design, Vol. 1, Chap. 19 (1984) [John Wiley]
- 13) 橋本健治: 反応工学 (1979), p. 222 [培風館]
- 14) 原 行明: 鉄と鋼, **57** (1971), p. 1441
- 15) 原 行明, 土屋 勝, 近藤真一: 鉄と鋼, **60** (1974), p. 1261
- 16) R. H. SPITZER, F. S. MANNING and W. O. PHILBROOK: Trans. TMS-AIME, **236** (1966), p. 1715, **242** (1968), p. 618
- 17) 原 行明, 坂輪光弘, 近藤真一: 鉄と鋼, **62** (1976), p. 315, p. 324
- 18) Q. T. TSAY, W. H. RAY and J. SZEKELY: AIChE J. **22** (1976), p. 1064, p. 1072
- 19) J. YAGI and J. SZEKELY: Trans. Iron Steel Inst. Jpn. **17** (1977), p. 569, p. 576
- 20) R. TAKAHASHI, Y. TAKAHASHI, J. YAGI and Y. OMORI: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **26** (1988), p. 765
- 21) E. K. KAM and R. HUGHES: Trans. I. Chem. E., **59** (1981), p. 196
- 22) H. YOON, J. WEI and M. M. DENN: AIChE J., **24** (1978), p. 885, **25** (1979), p. 429
- 23) K. HASHIMOTO, K. MIURA and T. WATANABE: AIChE J., **28** (1982), p. 737
- 24) K. HASHIMOTO, K. MIURA and S. KYOTANI: AIChE J., **31** (1985), p. 1986
- 25) 橋本健治: ケミカル・エンジニアリング (1988), p. 193
- 26) 竹内成一, 藤井義紹, 厚美忠光: 石炭利用技術研究発表会講演集 (1981)
- 27) 守岡修一: ケミカル・エンジニアリング (1988), p. 212
- 28) 小室武勇, 嵐 紀夫, 神田 修: ケミカル・エンジニアリング (1988), p. 218
- 29) 橋本健治, 三浦孝一, 安達修二: 化学工学, **50** (1986), p. 166
- 30) 橋本健治: 高度分離技術の新しい展開 (化学工学会編) (1989), p. 163 [さんえい出版]
- 31) K. HASHIMOTO, S. ADACHI, H. NOUJIMA and H. MARUYAMA: J. Chem. Eng. Japan, **16** (1983), p. 400
- 32) K. HASHIMOTO, M. YAMADA, Y. SHIRAI and S. ADACHI: J. Chem. Eng. Japan, **20** (1987), p. 405
- 33) D. P. THORNTON, Jr: Hydrocarbon Processing, **51** (1970) Nov., p. 153
- 34) K. TAKEUCHI and Y. URAGUCHI: J. Chem. Eng. Japan, **10** (1977), p. 72
- 35) K. HASHIMOTO, S. ADACHI, H. NOUJIMA and Y. UEDA: Biotechnol. Bioeng., **25** (1983), p. 2371
- 36) 橋本健治, 安達修二, 能島弘充, 下野正晴, 宮原 稔: 旭硝子工業技術奨励会研究報告, **41** (1982), p. 265
- 37) 橋本健治, 安達修二, 能島弘充: 化学工学, **48** (1984), p. 286
- 38) 奥藤 武: 第60回化学工学談話会“応用分野が広がる移動層技術” (化学工学協会関西支部編) (1986), p. 7