



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	流動床によるタールピッチの連続式コークス化法 : 単一反応管の適用
Author(s)	久郷, 昌夫; Kugo, Masao; 上牧, 修 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 43, 81-93
Issue Date	1967-05-15
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40820
Type	departmental bulletin paper
File Information	43_81-94.pdf



流動床によるタールピッチの 連続式コークス化法

— 単一反応管の適用 —

久郷昌夫*

上牧修*

(昭和41年12月10日受理)

A Continuous Coking Process of Tar Pitch

— with a single reactor —

Masao KUGO

Osamu UEMAKI

Abstract

Fluidized-bed technique was applied for coking tar pitch. In a previous paper a two-fluidized bed system which consists of a combustion chamber and coking chamber was used, and in the present investigation a single column in which combustion and coking were simultaneously carried out was used. As the fluidizing gas, steam instead of combustion gas was used to prevent diluting the produced gas. At high temperature over 800°C. the water gas reaction of coke with steam could not be avoided; as a result a considerable amount of H₂ and CO was produced by the consumption of the produced coke.

Merits of the single column reactor were the decrease of the heat loss which resulted in an increase of the amount of coke produced and easy operation control; the coke yield was more 10% over that of the double column system.

In addition from the results obtained, some considerations for reaction kinetics in water gas reaction were described.

1. 緒 言

ピッチコークスは原料タールピッチの取り扱いがむずかしいため連続式反応装置の発達した今日でも、回分式装置で製造されている。本研究は連続的で処理能力の大きい流動床を応用してタールピッチのコークス化をおこない、高純度炭素材のピッチコークスを製造することを直接の目的とし、あわせて重質油の熱分解装置の開発に必要な基礎資料を得ようとするものである。

* 応用化学科

本研究のために最初につくられたコーキング装置はピッチの熱分解塔とコークスの燃焼塔の二つの反応器から成っていて、コークス粒子が熱媒体として両反応器間を循環するいわゆるフルード方式のもので、実験の結果この装置には次のような欠点が認められた¹⁾。

1. 二つの反応器を用いているため熱損失が大きいこと。
2. 燃焼塔内のコークスの流動化に必要な空気量とコークスの燃焼に必要な空気量とが一致しなければならないため、操作条件が限定されること。
3. 流動化ガスとして空気および燃焼ガスを用いているためピッチの分解ガスが希釈され低発熱量のため工業的に利用できなくなること。
4. 流動化ガス中に混っているピッチ分解オイルおよび溶剤ナフサの回収が比較的困難であること。

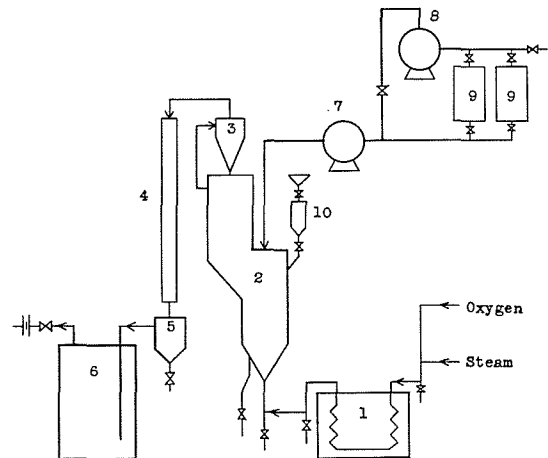
そこで上記 (1), (2) の欠点を解決するために一つの反応器内でピッチの熱分解反応とコークスの燃焼反応をおこなわせることとし, (3), (4) の欠点を解決するために流動化ガスとして水蒸気を用い, また空気の代りに酸素を用いてコークスを燃焼させる内熱方式を採用した単管式コーキング装置を新たに作成した。

この単管式コーキング装置によるタールピッチの熱分解実験の結果, 先のフルード方式のコーキング装置の欠点は解決され, 以下に述べるように満足すべき結果が得られた。

2. 実験装置と実験方法

実験に用いた反応塔は内径 10.5 cm で, 塔底部には流動化ガスを整流するためにステンレス製の多孔板が支持されている。タールピッチを噴射するノズルはジーゼル機器 (株) 製の NDN 30 S 1 型で噴射角は 30 度, 噴油圧力は 60~120 [Kg/cm²] である。本装置では約 500~800 g のコークス量を流動化でき, また毎時約 1 kg のピッチを噴射処理することができる。反応装置のフローシートを Fig. 1 に示す。

ボイラーでつくられた水蒸気は減圧弁およびバルブで流量を調節され, オルフィスで計量されたのち, 約 600°C に加熱され, 反応塔に入る。反応塔の底部の整流板で過熱水蒸気は均一の流れとなっ



- | | |
|-------------------------|------------------|
| 1 Superheater | 6 Tank |
| 2 Fluidized bed reactor | 7 Injection pump |
| 3 Cyclone | 8 Gear pump |
| 4 Condenser | 9 Pitch tank |
| 5 Reservoir | 10 Hopper |

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

て多孔板上のコークスを流動化の状態に保つ。一方、コークス燃焼用の酸素はポンベより導かれ、計量されたのち水蒸気とともに加熱され、反応塔に入る。

反応塔内には約 500 g の種コークスが水蒸気により流動化の状態に保たれており、流動床下部ではコークスの燃焼反応がおこり、反応に必要な熱量を供給している。一方、流動床の上部ではソルベントナフサで希釈されたピッチがノズルによって種コークス上に噴射され、コークス化反応がおこなわれている。ピッチの熱分解によって生成したピッチオイル、ピッチガスおよび希釈剤のソルベントナフサは、流動化ガスに伴われてサイクロンに入り、ここで微粒のコークスを取り除かれて凝縮器に入る。凝縮器で液体となったピッチ

オイル、ソルベントナフサ、水蒸気は受器に集められ、その後蒸留によってそれぞれ分離、回収される。受器を出たピッチガスと燃焼ガスはガスホルダーに集められ、計量されたのち系外へ排出される。製品コークスは反応塔の排出管より取り出される。

実験に使用したタールピッチ、ソルベントナフサおよび種コークスの性状を Table 1 に示す。なお、噴射操作を容易にするために原料タールピッチに配合されたソルベントナフサはすべてピッチに対し、30% の割合である。また種コークスは 65~80 メッシュの大きさのものである。

3. 実験結果ならびに考察

3.1 種コークスのガス化反応

本方式では反応器内の種コークスを水蒸気で流動化し、また酸素を吹き込んで種コークスの一部を燃焼させて所要の反応熱を得る内熱法を採用しているため、水蒸気-酸素の混合ガスによりコークスのガス化反応が起る。

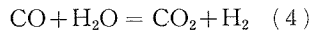
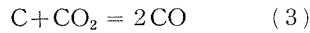
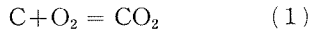
従ってこのガス化反応を利用すれば一つの反応器で重質油を一度熱分解してコークスに変換し、さらにこのコークスを水素と一酸化炭素の混合ガスに転化することも可能であり、このような方式は工業的にも興味のあることと思われる。そこでまずコークスと水蒸気-酸素の混合ガス間の反応について考えてみる。

3.1.1 コークスのガス化反応の平衡時の組成

一般にコークスのガス化反応は非常に複雑であるが、本実験に用いたコークスのように揮発分の少ないものを常圧で反応させる場合には、次の 4 つの基礎反応を考えるだけで十分である^{2),3),4)}。

Table 1. Properties of materials.

1. tar pitch	
softening temperature	68.5°C
density (at 100°C)	1.29
viscosity (at 130°C)	638 c.p.
2. pitch coke	
particle size	65-80 mesh
density	1.658
ash	0.5%
volatile matter	0.4%
3. solvent naphtha	
density	0.855
benzene	3%
toluene	28%
xylene	69%



この4つの反応による本実験条件下での平衡状態でのガス組成は Fig. 2 に示される。すなわち全圧 1 atm, 水蒸気対酸素のモル比を 19 : 1 とした場合の値で, 反応温度が 550°C 以上の平衡状態では水蒸気の 50% が, 900°C 以上ではほぼ 100% が分解され, 分解生成ガスは水素と一酸化炭素が, ほぼ 50% ずつとなり, 炭酸ガスは無視できるほど少量となることがわかる。

3.1.2 反応速度と反応の律速段階

平衡論的な立場からガス化反応を取り扱った研究は多いが, 速度論的な立場からの研究は少ないのでガス化反応の速度論的な考察をおこなってみる。なお, ガス化反応の速度式を導くにあたり, 気一固の接触時間が非常に短い (0.3 秒以下) 本実験では反応速度の最もおそい (4) の影響は非常に小さいと考えられるので, ここでは反応 (1), (2), (3) の3つを考慮することとし, これらをまとめて次式で表わすことにする。



なお反応速度式の誘導に際し, 実験に用いたコークスは灰分が非常に少ないので, 固体内での反応ガスの拡散は無視できると考えた。

すなわち,

- 1) 気体 A の拡散速度を用いて反応 (5) の速度式を表わすと次の (6) 式を得る。

$$R_1 = -\frac{1}{S} \frac{dN_C}{dt} = -\frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = k_g(C_A - C_A^*) \quad (6)$$

- 2) 化学反応速度を用いて反応 (5) の速度式を表わすと次の (7) 式を得る。

$$R_2 = -\frac{1}{S} \frac{dN_C}{dt} = -\frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = k_r C_A^{*n} \quad (7)$$

ところで反応 (1) の反応次数 n は 1500°C 以下では酸素濃度に対して 1 次, 反応 (2) の次数は水蒸気分圧が 7×10^{-3} mmHg 以上, 反応温度 700°C 以上では水蒸気濃度に対して 1 次, また反応 (3) に対しては炭酸ガスの分圧が 50~200 mmHg, 反応温度が 700~1100°C では炭酸ガス濃度に対して 1 次反応とみなすことができると報告されている³⁾。したがって本実験条件下では, これら 3 つの反応はすべて 1 次反応として取り扱うことができ, 先の (7) 式は

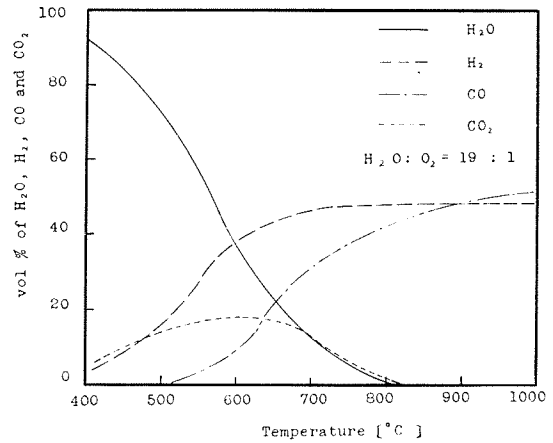


Fig. 2. Composition of gas in the equilibrium state.

$$R_2 = k_r C_A^* \quad (8)$$

と表わすことができる。定常状態では $R_1 = R_2$ であるから (6) 式と (8) 式より次の (9) 式を得る。

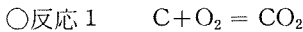
$$R = -\frac{1}{S} \frac{dN_C}{dt} = -\frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_g}} C_A = k_t C_A \quad (9)$$

この (9) 式の総括反応速度係数 k_t と化学反応速度係数 k_r およびガス境膜移動係数 k_g との間の関係は次式で表わされる。

$$\frac{1}{k_t} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_g} \quad (10)$$

このように実際に起る反応の速度係数 k_t はその中に純化学反応速度係数 k_r とガス境膜移動係数 k_g を含み、反応条件によって各係数が異なった割合で影響してくる。したがって k_r と k_g の値をそれぞれ別個に求め、お互いがどの程度影響し合うかをしらべる。

(1) 純化学反応速度係数 k_r



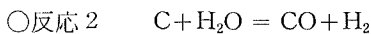
コークス燃焼反応の化学反応速度に関しては Parker and Hottel の実験式⁵⁾ があり、次の (11) 式で表わされる。

$$W = \frac{9.55 \times 10^6 e^{-\frac{44000}{RT}}}{\sqrt{T}} p_{O_2} \quad (11)$$

この式を用いて速度係数に対する換算をおこない、各反応温度に対する k_r [cm/sec] を求めると Table 2 の第 1 欄に示す値が得られる。

Table 2. Reaction rate constants. K_r [cm/sec]

Temp. [°K]	K_{r_1} C + O ₂ = CO ₂	K_{r_2} C + H ₂ O = CO + H ₂	K_{r_3} C + CO ₂ = 2CO
900	0.0487	0.0295	6.44×10^{-5}
1000	0.630	0.0985	4.32×10^{-4}
1100	4.88	0.235	2.08×10^{-3}
1200	24.4	0.558	2.31×10^{-2}
1300	107	1.14	8.65×10^{-2}
1400	361	2.06	2.69×10^{-1}



コークスと水蒸気の反応に関しては Hunt ら⁶⁾、功刀ら⁷⁾、Johnstone ら⁸⁾ の実験式があるが、反応コークス粒子の表面積を用いて反応速度式をまとめている功刀らの式 (12) を用いて速度係数を算出した。

$$W = \frac{1.13 e^{-\frac{20600}{RT}}}{\sqrt{T}} p_{H_2O} \quad (12)$$

換算をおこなって求めた k_r の値を Table 2 の第 2 欄に示す。

○反応 3 $C + CO_2 = 2CO$

コークスと炭酸ガスの反応速度に関しては Lewis ら⁹⁾ の実験式があるが反応表面積が明確にされていないので、グラファイトと炭酸ガスの反応についての Mayer ら¹⁰⁾ の実験式

$$\log W = 3.40 - \frac{32360}{4.575T} \quad (850 \sim 950^\circ\text{C})$$

$$\log W = 5.07 - \frac{38700}{4.575T} \quad (950 \sim 1300^\circ\text{C})$$
(13)

を用いて速度係数を求めた。 k_r の値は Table 2 の第 3 欄に示されている。

このように純化学反応速度を比較してみると反応 (1) が最も速く、計算に用いられた炭素材の性状の差異を考慮に入れても反応 (2) がその次であり、反応 (3) が一番遅いことがわかる。同様な傾向は矢木ら¹¹⁾ によっても指摘されている。

(2) ガス境膜移動係数 k_g

1 個の粒子と流体間の境膜物質移動係数は Ranz and Marshall の式¹²⁾ によって次のように与えられる。

$$\frac{k_g D_p \hat{\epsilon}_f}{D_f} = 2.0 + 0.60 \left(\frac{D_p u \rho_f}{\mu_f} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\mu_f}{\rho_f D_f} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (14)$$

この (14) 式に各反応における物性値および粒子径、流体の相対速度を代入して k_g を求めることができる。このようにして求めた k_g の値を k_r と比較して示したのが Fig. 3 である。

Fig. 3 より明らかなようにコークスの粒子径が 0.19 mm、反応温度が 900°C 以下の本実験条件下では、反応 (1), (2), (3) とともに純化学反応が反応の律速段階になっていることがわかる。そして純化学反応速度係数の値を比較することにより、水蒸気—酸素の混合ガスによるコークスのガス化反応では、反応 (1) がまず最初に起り、次いで反応 (2) が起ることがわかる。また反応 (3) の速度が反応 (1) および (2) よりも遅いので、本実験条件下では反応 (3) の酸素および水蒸気の反応率におよぼす影響は無視できるものと考えられる。

3.1.3 酸素および水蒸気の反応率

3.1.2 において各ガス化反応の速度係数が決定されたので酸素および水蒸気の反応率を求めることができる。

(1) 酸素の反応率

コークスの燃焼反応は非常に速いので、反応は酸素の吹込

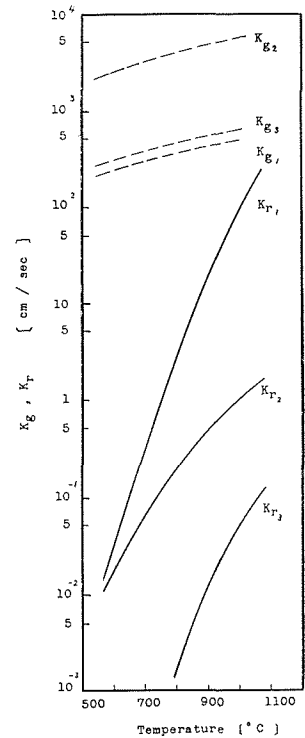


Fig. 3. Comparison of reaction rate constants with mass transfer coefficients.

み口付近で終了すると考えられる。このように反応が整流板の付近で完了すると考えられる場合には流動層内での気泡はまだ小さいものとして取り扱うことができるので、気一固間を均相と考え、またガスはピストン流れであると仮定できるので層高 L での酸素の濃度 y_{O_2} は物質収支式

$$-u dy_{O_2} = k_r A y_{O_2} dl \quad (15)$$

を解くことにより、次の(16)式で与えられる。

$$\ln \frac{Y_{O_2}}{y_{O_2}} = \frac{6(1-\varepsilon_f) k_r L_f}{D_p \phi_s u} \quad (16)$$

この(16)式に本実験条件を代入して層高と酸素の反応率の関係を求めると Fig. 4 に示される

曲線が得られ、反応温度が 700°C 以上では酸素は整流板より約 2 cm 以下の層高で反応を完了してしまうことが推定される。なお層高 13 cm 、反応温度 $600\sim 900^\circ\text{C}$ の流動層での実験結果を Table 3 に示したが、酸素の反応率はいずれもほぼ 100% であった。

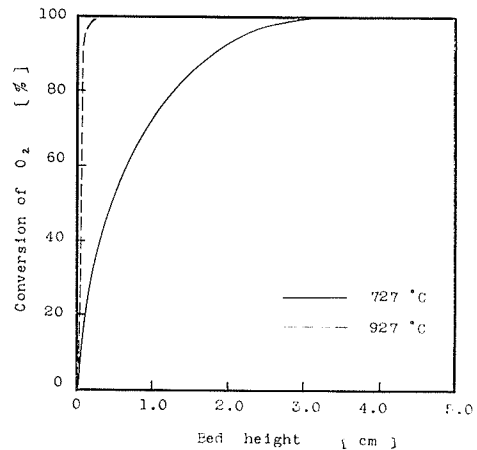


Fig. 4. Relationship between conversion of oxygen and bed height.

Table 3. Experimental data for gasification.

Run No.	40	41	43	45	46
reaction temp. [°C]	682	722	772	810	902
u [cm/sec]	55.6	57.5	51.8	49.3	52.0
L_f [cm]	13.4	13.4	13.3	13.3	13.3
concentration of H_2O at inlet (mole fraction)	0.959	0.943	0.946	0.954	0.952
concentration of H_2O at outlet (mole fraction)	0.929	0.908	0.896	0.867	0.804
conversion of H_2O [%]	3.2	3.7	5.3	9.1	15.6
conversion of O_2 [%]	97.8	99.2	98.1	97.5	97.5

(2) 水蒸気の反応率

コークスと水蒸気の間での反応速度はコークスの燃焼反応に比べて遅く、反応は流動層全体でおこなわれると考えられるので、流動層を気一固の均相と考えることはできなくなる。したがってこの場合には流動層が気泡相と濃厚相とからなるとして解析をおこなう 2 相モデルを用いる。この 2 相モデルでは表面反応律速の一次不可逆反応に対し、気泡相—濃厚相ともガスがピストン流れとした場合にはガスの未反応率 $C(1)$ は次式で与えられる。

$$C(1) = \nu C_b(1) + (1-\nu) C_e(1) \quad (17)$$

ただし

$$C_b(1) = \frac{1}{D} \left[(P_1 + b'_2 + a_2) \exp(P_1) - (P_2 + b'_2 + a_2) \exp(P_2) \right]$$

$$C_c(1) = \frac{1}{D} \left[(P_1 + a_1 + b'_3) \exp(P_1) - (P_2 + a_1 + b'_3) \exp(P_2) \right]$$

したがって本実験条件 $u_{mf}=3.0$ [cm/s], $u_0=50$ [cm/s], $L_f=13.4$ [cm], $k_r=6\sim60$ [1/s] を用いて上式を解くために必要な各値 $\nu=0.940$, $Mr=0.24$, $PeB=15.5$, $Nr=1.75\sim15.3$ を決定し, これらを(17)式に代入して, 水蒸気の反応率を求めることができる。このようにして求めた水蒸気の反応率を Fig. 5 に実測値とともに示す。Fig. 5 から明らかなように 2 相モデルより求めた反応率と実測値の間には大きな差が認められ, 気泡相で反応に関与する粒子の割合 (a) を考慮すると, この両者の差はさらに大きくなるものと思われる。

なお実測値と計算値との間に大きな差が生じたのは, 反応率の算出に用いた反応速度係数の値がやや大きすぎたこと (反応速度係数の値は揮発分 8.5% の粉末成形コークスで求められた値であり, 本実験で用いたコークスは揮発分 0.4% の石油コークスで, 反応性は低いものと考えられる), ガス交換係数の算出に用いた実験式が水蒸気-コークス系のものでないことなど

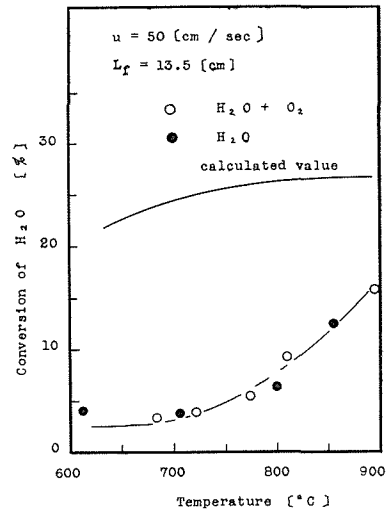


Fig. 5. Relationship between conversion of steam and reaction temperature.

Table 4. Experimental data for coking.

experimental conditions							
temperature	[°C]	655	700	760	813	902	
gas velocity	[cm/sec]	44.1	31.0	31.7	49.6	46.9	
H ₂ O	[mol/hr]	173	114	117	167	152	
O ₂	[mol/hr]	9.0	7.8	9.2	8.0	7.0	
tar pitch	[g/hr]	588	588	588	588	588	
experimental results							
products	coke	[g/hr]	242	247	226	211	158
	oil	[g/hr]	133	132	143	140	141
	gas	[g/hr]	537	498	606	651	794
coke for combustion	[g/hr]	107	94	110	96	82	
yield							
coke	[%]	41.1	42.0	38.5	35.9	26.9	
	oil	[%]	22.7	22.5	24.3	23.8	24.0
	gas	[%]	17.9	19.6	18.5	24.0	35.1
coke for combustion	[%]	18.3	15.9	18.7	16.3	14.0	

が原因と考えられる。また接触効率が1~2%と非常に小さいが、これは層高と塔径の比が小さいためと思われる。

なお水蒸気とコークスの間の反応は800°C以上では速やかに進行することが認められる。

3.2 タールピッチのコークス化

ピッチのコークス化実験では熱分解温度をかえた実験をおこない、反応生成物の収率およびその性状の反応温度に対する依存性をしらべた。実験結果をTable 4に示す。

3.2.1 熱分解温度と分解生成物の収率

熱分解温度と分解生成物の収率の関係をFig. 6に示す。収率は原料ピッチ1gより得られる各分解生成物の割合を重量百分率で表わした値である。このように本装置での製品コークスの収率は25~40%であり、反応温度の上昇とともにかなり急激に減少していく傾向が認められるが、これはガス化反応が高温ほど急速に進行して製品コークスの一部を消費するためである。ところでピッチのコークス化率は65~70%であるから¹⁾、本装置では生成コークスの約50~60%が取り出され、15~30%がガス化反応によって分解ガスに転化され、残りの約20%が所要熱量を得るため燃焼に使われていることがわかる。

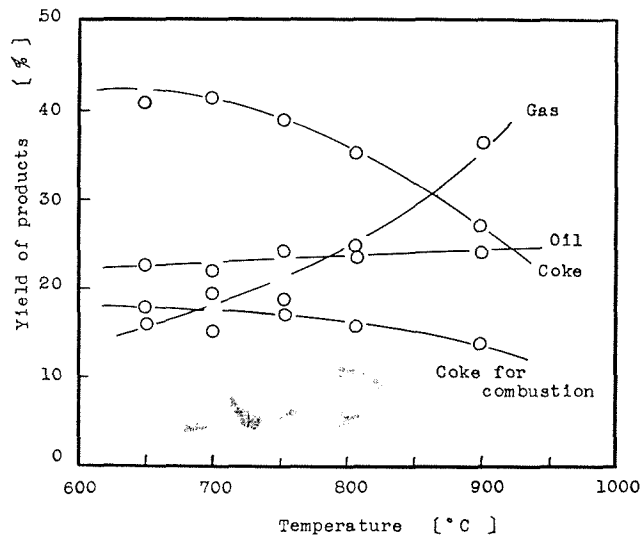


Fig. 6. Relationship between yield of products and reaction temperature.

一方、ピッチオイルの収率は22~24%、分解ガスの収率は18~35%で、反応温度の上昇とともに増加の傾向を示している。これらの実験結果を先のフルード方式の場合と比較してみると、本実験の場合にはガス化反応のためピッチ分解ガスの量が約3~4倍に増加し、したがってその分だけピッチオイルとコークスの量が減少している。しかしフルード方式の装置に比べ、本装置では燃焼コークス量が相当に少なくなっているため、800°C以下では製品コークスの収率は逆に増加している。

分解生成ガスはピッチの熱分解で生成したガスとコークスのガス化反応によって生成したガスとから成っており、その収量の反応温度に対する依存性を Fig. 7 に示す。なお収量は各実験とも水蒸気量 150 mol/hr, 酸素量 8 mol/hr, ピッチの処理量 588g/hr という同一条件に換算した値である。

3.2.2 製品の性状

製品コークスの粒子径分布状態をしらべた結果、種コークスより大きいもの (35~65 メッシュ) が約 10%, 種コークスより小さいもの (80~200 メッシュ) が

約 30% で、製品コークスと同じ粒径 (65~80 メッシュ) のものが約 60% であること、また粒子径の分布状態は反応温度によってあまり変化しないことが認められた。製品コークスの工業分析値によると、灰分は熱分解温度に関係なく約 1% で一定であるが、揮発分は 2~7% であり、反応温度が高くなるにしたがって減少していく傾向があり、また粒径の小さいものほど揮発分が少ないことが認められた。

分解ガスの組成は反応温度が 750°C では炭酸ガスが 60~70%, 一酸化炭素が約 15% であるが、反応温度の上昇とともに水素の増加が目立ち、800°C を越えると水素は 40% 以上となり、炭酸ガスは急激に減少しはじめる。反応温度が 900°C 以上の場合には水素が 50% 以上、一酸化炭素が 20% 以上であり、この分解生成ガスは工業的に使用可能と考えられる。なおメタンは反応温度に関係なく約 2~3% である。

ピッチオイルには溶媒のソルベントナフサが多量に混っているため、その正確な性状を知ることにはできないが、その概略値として、比重 0.930~0.950, 初留点 98°C, 乾点 280°C, 留出率 85% を得た。

4. 総 括

重質油のコーキング装置として最初に作成したフルード方式の装置にはいくつかの欠点が認められ、その欠点を解決するために新たに単管式のコーキング装置を作成して実験をおこなった。実験の結果、単管式装置では燃焼用のコークス量がフルード方式の場合の約半分となりしたがって製品コークスの収率が增加すること、また流動化ガスとして水蒸気を用いればガス化によって生ずる分解生成ガスも水素 50%, 一酸化炭素 20% を含み、工業的に十分利用できることが認められ、満足すべき結果が得られた。

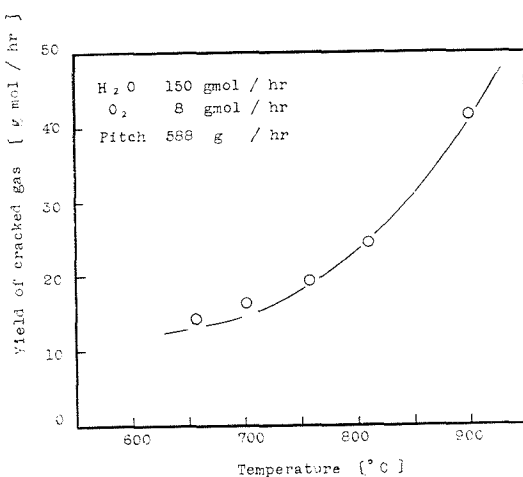


Fig. 7. Effect of reaction temperature on yield of cracked gas.

なお、フルード方式と単管式装置での製品コークスの揮発分を比較して示したのが Table 5 である。このように両反応器でのコークスの平均滞留時間が等しいにもかかわらず、単管式での揮発分の値がやや大きいのは両反応器内での粒子の滞留時間分布状態が異なっているためと考えられる。

Table 5. Comparison of volatile matter with that of Fluid type reactor.

	particle size	mean residence time [min]	volatile matter 1 [%]	volatile matter 2 [%]
Fluid type reactor	A	125	3.20	2.80
	B	125	4.20	3.80
Single column reactor	A	125	3.80	3.50
	B	125	5.50	5.00

particle size A 65-100 mesh

B 35- 65 mesh

volatile matter 1 values at reaction temp. 800°C

2 values at reaction temp. 900°C

一般に流動層内の粒子の混合状態を定量化して表わすものとして、hold back (H. B) および segregation (S. G) なる値が定義されている。このうち (S. G) は完全混合からのずれを表わしており、ピストン流れの方向にずれる場合には正の符号を、粒子が分散しないで短絡してしまう場合には負の符号をとる。この (S. G) の L_f/D_r に対する依存性を示したのが Fig. 8 で¹³⁾、本実験でもこのような傾向が成り立つと考えられる。つまり $L_f/D_r < 2$ の本実験では (S. G) は負の値をとる傾向を示し、したがって層内の粒子は平均滞留時間よりも短い時間で層外へ排出され易い状態にあることが推測され得る。これに対して二つの反応器間を粒子が循環しているフルード方式では粒子の短絡が防がれ、反応器内の粒子はほぼ完全混合とみなし得ることが先の実験結果で確かめられている¹⁾。このように単管式装置による熱分解実験では粒子の滞留時間はフルード方式の場合より一般に短く、したがって揮発分は多くなるものと考えられる。このような現象はスケールアップの際に考慮しなければならないことと思われる。

本方式では一つの反応器内でタルピッチを一度熱分解してコークスに変換し、さらに流動化ガスとのガス化反応を利用してコークスを水素と一酸化炭素の混合ガスに転化することを

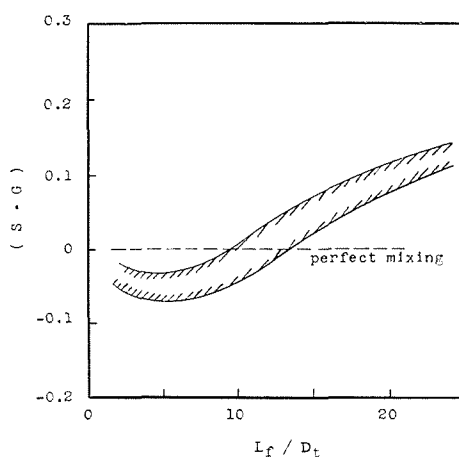


Fig. 8. Relationship between (S.G) and L_f/D_r .

試みた。この生成コークスのガス化反応では反応器内の流動コークス量を一定に保ちながらピッチの熱分解によって生成したコークスのみを完全にガス化することが望ましく、この場合にはかなり限定された操作条件が要求される。すなわちピッチのコークス化率を65%とすれば、ピッチの処理量が毎時0.6 kg、水蒸気の吹き込み量が毎時120~170 molの本実験条件では、熱分解により生成したコークスを完全にガス化するためには水蒸気の反応率を16~20%に保たなければならない、それ以上の反応率では種コークスは消費され、流動層は形成されなくなる。なお本実験条件では水蒸気の反応率は3~15%であり、生成コークスのガス化率を100%にするためには反応温度をさらに高くするか、気一固間の接触時間を長くして、水蒸気の反応率を大きくすることが要求される。

Nomenclature

A :	流動層の比表面積	[cm ² /cm ³]
a_1 :	$= (Mr + aNr)/\nu$	
a_2 :	$= Mr/\nu$	
b'_2 :	$= \{Mr + (1-a)Nr\}/(1-\nu)$	
b'_3 :	$= Mr/(1-\nu)$	
C_i^* :	粒子表面での反応物質の濃度	[moles/cm ³]
C_i :	反応物質の濃度	[moles/cm ³]
$C(1)$:	流動層出口での無次元化濃度 $= C/C_0$	
D :	$= \{(a_1 + b'_2)^2 - 4(a_1 b'_2 - a_2 b'_3)\}^{1/2}$	
D_f :	拡散係数	[cm ² /sec]
D_p :	粒子径	[cm]
D_t :	塔径	[cm]
E_z :	乱流拡散係数	[cm ² /sec]
K :	ガス交換係数	[1/sec]
k_g :	ガス境膜物質移動速度係数	[cm/sec]
k_r :	化学反応速度係数	[cm/sec]
k_t :	総括反応速度係数	[cm/sec]
L_f :	流動層高	[cm]
Mr :	$= KL_f/u$	
Nr :	$= k_t L_f/u$	
N_i :	反応物質のモル数	[moles]
p_i :	分圧	[atm]

$$PeB: = (uL_f/E_z)/(1-\delta) \varepsilon_f$$

R_i : 反応速度	[moles/sec·cm ²]
S : 表面積	[cm ²]
t : 時間	[sec]
T : 温度	[°K]
u : 空塔基準ガス流速	[cm/sec]
W : 反応コークス量	[g/cm ² ·sec]
Y_{O_2} : 層入口の酸素のモル分率	
y_{O_2} : 層出口の酸素のモル分率	
δ : 気泡の占める体積割合	
ε_f : 空間率	
ξ_f : 境膜中の拡散にあずからない成分のモル分率	
ν : 気泡として通過する流体の体積割合	
ρ_f : 流体の密度	[g/cm ³]
μ_f : 流体の粘度	[g/cm·sec]
ϕ_s : 形状係数	

References

- 1) 上牧・久郷: 工化誌, 68, 129 (1965).
- 2) Squires, A. M.: *Trans. Instn. Chem Engrs.*, **39**, 3 (1961).
- 3) Lowry, H. H.: *Chemistry of Coal Utilization*, 900 (1963), John Wiley.
- 4) 馬場・他: 石炭化学工業, 162 (1963), 産業図書.
- 5) Parker, A. S., and H. C. Hottel: *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 1334 (1936).
- 6) Hunt, B. E., S. Mori and S. Katz: *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 677 (1953).
- 7) 功刀雅長・神野 博: 工化誌, 56, 46 (1953).
- 8) Johnstone, H. F., C. Y. Chen and D. S. Scott: *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1564 (1952).
- 9) Lewis, W. K., R. E. Gilliland and G. McBride: *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 1213 (1949).
- 10) Mayer, M. A.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **56**, 1879 (1934).
- 11) 矢木・他: 化学工学便覧, 266 (1958), 丸善.
- 12) Ranz, W. E. and W. R. Marshall, Jr.: *Chem. Eng. Progr.*, **48**, 141 (1952).
- 13) 国井大蔵: 流動化法, 294 (1962), 日刊工業社.