撫順式頁岩乾溜法の解析と改善 (Ⅱ)

——昭和30年3月20日受理——

出光興産株式会社 北 脇 金 治

要旨: 炉の設計基礎について考察した。180 t 乾溜炉の熱精算および頁岩固定炭素の分布、乾溜炉中間部の役割、乾溜筒の能力と熱伝導、発生炉内温度分布、燃焼層の高さ、水性ガス反応速度などについて解析し設計の基礎を明らかにした。なおこれらの解析によつて次のことき事項が明らかとなった。

1. Haslam らの実験結果から導いた単純化した式によつて計算したガス組成が実際とよく一致する。
2. 油の分解およびクリンカーの生成を防止するために、プラスト空気量を減じ、プラスト飽和温度を上げるべきである。
3. 発生炉内に頁岩固定炭素の約 $\frac{1}{2}$ がガス化されている。残りの固定炭素を有効に使用すれば熱ガスの供給は不要となる。
4. 頁岩の熱伝導度に乾燥および乾溜によつてはなほ低下する。
5. 発生炉内水性ガス反応速度は略一次反応として計算することができる。

I 緒 言

180 t 乾溜炉の設計基礎(熱精算, 熱伝導, 反応速度など)について考察する。

II 設計基礎に関する考察

1 熱 精 算

頁岩装入量は 200 t/日, 発生ガスの成分は平均して CO_2 22.0%, CO 3.9%, H_2 13.4%, CH_4 6.7% である。発生ガス量は頁岩 kg 当り 0.274 m^3 であつて, 乾溜ガス量 0.042 m^3 を引けば, 発生炉ガス量は 0.232 m^3 となる。この発生ガスの組成と第 4 表乾溜ガスの組成とから発生炉ガスの組成を計算すれば, CO_2 10.63%, CO 4.2%, H_2 9.73%, CH_4 2.82%, N_2 63.62% となる。この中の CH_4 2.82% は大粒の頁岩の中心部に残つた油分が発生炉内で溜出し熱分解を受けたものと考えられる。 CH_4 を除外すれば発生炉ガスの量は 0.225 m^3 , その中の H_2 は 10% すなわち $0.0225 \text{ m}^3 = 0.001 \text{ kg-mol}$ となる。

H_2 0.001 kg-mol は水蒸気の分解量に等しく, 式 (5) によつて計算すれば同時に CO 0.000432 kg-mol , CO_2 0.000283 kg-mol を生成する。プラスト空気 0.185 m^3 の燃焼による CO_2 0.001735 kg-mol , N_2 0.006525 kg-mol と合計すれば, 発生炉ガス量は $0.009975 \text{ kg-mol} = 0.223 \text{ m}^3$, これに CH_4 の量 2.82% を加えれば 0.23

m^3 となり, 実際の発生炉ガス量 0.232 m^3 とよく一致する。すなわち式 (5) による関係はほとんど完全に成立している。水蒸気の量はプラスト中に 0.242 kg , 灰皿からの蒸発 0.11 kg , 計 $0.352 \text{ kg} = 0.01954 \text{ kg-mol}$ であり, このうち 0.001 kg-mol だけ分解するから, 分解率は 5.12%, 残りは $0.01854 \text{ kg-mol} = 0.334 \text{ kg}$ となる。

頁岩中の固定炭素の分布をみる。まず乾溜により水分 7.9%, 油分 5.97%, ガス 3.92% (計算値) を失い, 乾溜残渣の量は 82.21% となる。発生炉における固定炭素の消費量は燃焼用に 0.001735 kg-mol , 水蒸気分解用に 0.000717 kg-mol (式 5 による), 計 $0.002452 \text{ kg-mol} = 0.0294 \text{ kg}$, すなわち頁岩の 2.94%, したがつて頁岩灰量は 79.2% となる。頁岩の真の灰分は約 75% であり, 従来の頁岩灰の分析からみて灰中の炭素含有量は 1~1.5% まで下げうるから, 上の頁岩灰 79.27% の中にはまだ利用できる炭素分が 3% 以上含まれている。一方熱ガスによつて供給する熱量は水蒸気の潜熱を除けば 70 kcal 程度のものであり, それはわずかに 0.89% の炭素の燃焼熱に等しい。

180 t 炉の熱精算は第 16 表および第 9 図のごとくである。

この熱精算の資料をとつた日の外気温度は零下 14°C であつたから, 頁岩を 0°C まで予熱するに必要な熱量 9.9 kcal も加算されている。頁岩, 炭素およびガ

第16表 180 t 炉 熱 精 算 (頁岩 kg 当り)

ブラスト空気 0.185m ³ , 87°C, 5.5kcal, 水蒸気 0.242kg, 151.7kcal	計 157.2kcal	(+)
頁岩灰 0.7927kg, 75°C, 11.9kcal, 水分 12%, 7.1kcal	計 19kcal	(-)
乾溜炉壁放散熱 (外気温 -14°C) 発生炉 16.3, 中間部 12.1, 乾溜筒 7.2	計 35.6kcal	(-)
燃焼熱, 空気 0.185m ³ , CO ₂ 0.001735kg-mol×94,300kcal	163.3kcal	(+)
水蒸気分解 0.001kg-mol×35,975kcal,	36kcal	(-)
熱ガス 0.294m ³ , 580°C, 60.3kcal, 水蒸気 0.0262kg, 22.6kcal	計 82.9kcal	(+)
油の乾溜分解など	15kcal	(-)
頁岩の予熱, -14°C, 3.6kcal, 水分 0.079kg, 熔融 6.3kcal,	計 9.9kcal	(-)
出口ガス 0.567m ³ , 85°C, 15kcal, 水蒸気 0.439kg, 274kcal	計 289kcal	(-)

第9図 180 t 炉 熱 精 算 [kcal/kg 頁岩]

スの発熱量を加算すれば、それらの数値が大きいため重点が不明瞭になる恐れがあるので、精算表には載せない方法をとった。第16表において入熱量403.5kcal, 出熱量 401.3kcal で両者はよく一致している。

すでに説明したごとく、熱ガスを供給しながら一方においては多量の有効炭素を灰中に廃棄する結果となっている。溜出油を分解させない方法を講じて、ブラスト空気量を増加し、固定炭素を有効に使用すれば、熱ガスの供給を廃止することができるはずである。

2. 中間部の機能

乾溜筒と発生炉との間にある中間部における頁岩およびガスの温度は第10図に示すごとくである。

頁岩の温度を正確に知ることは困難であるが、ブラストを止めて測った時の温度をとることとする。頁岩の温度は乾溜筒の下部において 350°C, 発生炉頂において 530°C, ガスの温度は発生炉頂 636°C, 混合室内 550°C である。

頁岩から油の溜出する温度は 360~520°C (第2図)

第10図 中間部

であるから、油の溜出は中間部で行われていることがわかる。中間部の頁岩によって占められる容積は 8.88 m³ であり、頁岩の滞留時間は約 1 時間である。粗油の収率がよい、すなわち分解の少いのは、発生炉ガスの温度が従来よりも低いことしかもそのガスの大部分は煉瓦アーチの下部から煉瓦に囲まれた通路を経て混合室に行くので、高温のガスが油の蒸気に触れないことによるものと考えられる。頁岩の分解乾溜に対して中間部が理想に近い役割を果たしていることがわかる。煉瓦アーチが溜出油の分解防止にはなほ役立っていることも明らかである。

3. 乾溜筒の能力

180 t 炉について 綜括伝熱係数を求めてみる。ガスの温度は入口 50°C, 出口 85°C, 対数平均温度 249°C, 頁岩の温度は入口 -14°C, 出口 350°C, ガスと頁岩との対数平均温度差 144°C, 乾溜に要する熱量は頁岩 1 kg を 0°C まで加温するに 9.9kcal, 水分の蒸発に 49.4 kcal, 頁岩の加熱 (水分のみを除き) に 83.8kcal, 合

計 143.1kcal, 頁岩装入量 200t/日, したがって乾溜用熱量は $1.19 \times 10^6 \text{kcal/hr}$, あるいは $64,800 \text{kcal/m}^3 \cdot \text{hr}$. 容積伝熱係数 $h' = 450 \text{kcal/m}^3 \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$ となる。この h' の値は一般の乾燥充填塔の計算値に比べてはなはだ小さい値である。

頁岩表面のガスの境膜係数を求めてみる。計算は固定層および流動層の熱移動を単一の式で現わした白井隆氏⁽¹⁴⁾の式による。

$$Nu \cdot \varepsilon = 2.0 + 0.75 \cdot \text{Rep}^{1/2} \cdot P_r^{1/4} \dots \dots \dots (9)$$

式中 Nu はヌッセルト数 (hD/k_F), ε は空間率は, Rep は粒子基準のレイノルズ数 ($D_p u_p \rho_F / \mu_F$), P_r はプラントル数 ($C_p \mu_F / k_F$) である。

頁岩粒の大きさについては, 乾溜のもつとも困難な 50~40mm 平均 4.5cm のものを考える。180 t 炉の前記の状態においてガス量は $4.61 \text{m}^3/\text{sec}$, 空間速度 0.723 m/sec, 通過時間 2sec, ガスの比重 0.534kg/m^3 , ガスの粘度 $0.232 \times 10^{-4} \text{kg/m} \cdot \text{sec}$, ガスの比熱 $0.336 \text{kcal/kg} \cdot ^\circ\text{C}$, ガスの熱伝導度 $0.0342 \text{kcal/m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$ である。これらの値を用い, 式 (9) によって計算すれば $\text{Rep} = 748$, $P_r = 0.821$, $Nu = 42.1$ ($\varepsilon = 0.5$ として), $h = 32 \text{kcal/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$ をうる。乾溜筒の中に大きさ 4.5cm の頁岩だけを入れたとすれば, その表面積は $S = 6(1 - \varepsilon) / (\phi D_p) = 111 \text{m}^2/\text{m}^3$ となり, 容積伝熱係数 $h' = 3,550 \text{kcal/m}^3 \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$ となる。

頁岩内部の伝熱をしらべる。頁岩の表面の温度が刻々に変化するので, Gurney-Lurie らの式が使えないから, Schmidt の提出した非定常伝熱の作図法⁽¹⁵⁾を用いて無限広りの板状の頁岩を両面から加熱する場合を考えてみる。頁岩の大きさは上と同様に 4.5cm のものを取り, 表面から中心までの距離 2.5cm を 4 等分して Δx とする。 Δx と時間との関係は $\Delta \theta = (\Delta x)^2 / (2a)$ で表わされる, a は熱拡散率で $a = k / (C_p \rho)$ である。頁岩の熱伝導度 k はコロラド産に対する値として $k = 1.367 \text{kcal/m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$ が報告⁽¹⁾されている。この値は砂岩の熱伝導度に近い。頁岩の比熱は $0.23 \text{kcal/kg} \cdot ^\circ\text{C}$ であるが, ここでは頁岩中の水分 7.9% の蒸発に必要な熱量 50.6kcal/kg を加算して $C_p = 0.3745 \text{kcal/kg} \cdot ^\circ\text{C}$ とする。頁岩の密度は $\rho = 2.100 \text{kg/m}^3$ である。これらの値によって熱拡散率 $a = 0.001735 \text{m}^2/\text{hr}$, $\Delta \theta = 0.00914 \text{hr}$ をうる。また頁岩が乾溜筒に滞留する時間は 2.32hr であり, この間にガスの温度は 85°C から 550°C まで変化するから, $\Delta \theta$ の間にガスの温度は $\Delta t = 1.83^\circ\text{C}$ だけ変化する。

ガスと頁岩表面との間の境膜係数はすでに計算したごとく $32 \text{kcal/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$, ガスの熱伝導度は 0.0342

$\text{kcal/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$ であるから, 境膜の厚さは 0.001m しかない。この境膜の厚さを作図に入れても影響は小さいから省略し, ガス温度と頁岩表面温度が等しいものとして, 頁岩内部の温度上昇をみることにする, 以上の条件によって作図したのが第 11 図である。

第11図 頁岩内温度分布

第11図をみるに, 頁岩内の温度上昇は速く, 表面温度 200°C 以上では表面と中心との温度差はわずかに 29°C となりほぼ一定である。よつて表面の単位面積を流れる熱量は $g = 3,540 \text{kcal/m}^2 \cdot \text{hr}$ となり, 仮りに綜括係数を計算すれば, $U = 21.7 \text{kcal/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$, 容積伝熱係数は $h' = 2,410 \text{kcal/m}^3 \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$ となる。実際値 $h' = 450 \text{kcal/m}^3 \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$ に比べてまだ大きな値である。しかも頁岩の大粒のみを対照とし, また頁岩を無限広りの板状として取り扱っているので, 実際の頁岩粒に対する計算値はもつと大きいはずである。温度差もガスの温度と頁岩の中心温度との差をとるべきである。

乾溜筒における実際の h' が小さい理由としては, 乾溜筒内の温度 288°C 以下の部分が精溜塔のごとき状態にあること, 油膜の熱伝導度が小さいこと, 乾溜筒出口ガス温度が露点に近いから温度の測定を誤りやすいこと, 頁岩内部から逐次水分, 油分および炭素分が失われるにしたがつて頁岩内部はきわめて多孔質となり, 頁岩の熱伝導度がはなはだ小さい値に変化してい

ることなどが考えられる。

第5表によれば50t 炉および100t 炉においては出口のガス温度はそれぞれ150°Cおよび110°C、入口ガス温度はいずれも600°Cあるいはそれ以上であつて、乾溜筒を出る頁岩の温度も550°Cあるいはそれ以上である。試みに容積伝熱係数（この場合は油母の分解乾溜熱量も含む）を計算すればそれぞれ $k=320$ および $84\text{kcal/m}^3\cdot\text{hr.}^\circ\text{C}$ となる。180t 炉においてはすでに述べたごとく $450\text{kcal/m}^3\cdot\text{hr.}^\circ\text{C}$ である。この三者を比較するにガスおよび頁岩の温度が高いほど k が小さくなっており、頁岩の多孔質による影響がもつとも大きいものと考えられる。

乾燥した河砂（密度 $1,520\text{kg/m}^3$, 20°C ）に対しては $k=0.28\text{kcal/m}^3\cdot\text{hr.}^\circ\text{C}$ のごとき値も載っている。しかしこの値を用いて概算しても k の値はなお実際よりも大きい値となる。第11図に示めた点線 a は $k=0.28\text{kcal/m}^3\cdot\text{hr.}^\circ\text{C}$ とした場合、点線 b は $k=0.1\text{kcal/m}^3\cdot\text{hr.}^\circ\text{C}$ とした場合の温度分布の一例をしめたものである。頁岩の熱伝導度は多分この両者の間にあるものと想像される。なお進んで究明するには頁岩の乾溜程度と測定時の温度とを交えて、頁岩の熱伝導度を実測する必要があると考えられる。熱伝導が小さくなるにしたがつて頁岩内の温度傾斜が大きくなるから、炉内における頁岩の温度測定もこの点を充分考慮して行わなければならない。

4. 発生炉内の状況

発生炉内の温度および各層（予熱、燃焼、水性ガス反応）の高さを調べてみる。発生炉内最高温度は約 $1,000^\circ\text{C}$ である。プラストは 87°C で入り、 400°C に予熱され、燃焼して $1,095^\circ\text{C}$ （理論的）となる（第3図）。灰皿の水封に入る頁岩灰の温度は、灰の持ち去る熱量 19kcal 、水の蒸発に 70.4kcal 、計 89.4kcal を供給するものとして 490°C となる。これらの温度を図示すれば第12図のごとくである。

プラスト予熱層の高さを求める。プラストと灰皿から蒸発した水蒸気とを 400°C まで予熱するに要する

第12図 発生炉内温度

熱量は $580,000\text{kcal/hr}$ 、頁岩の乾溜残渣を 530°C から $1,000^\circ\text{C}$ まで加熱するに要する熱量は $856,000\text{kcal/hr}$ である。頁岩とガスとの対数平均温度差は 500°C および 100°C となり、発生炉の容積は 24.7m^3 であるから、発生炉内の上部と下部における容積伝熱係数を同値と仮定するならば、プラスト予熱層の容積は 2.95m^3 、したがって層高は 0.42m 、また容積伝熱係数は $k=393\text{kcal/m}^3\cdot\text{hr.}^\circ\text{C}$ となる。発生炉の上部と下部との容積伝熱係数を同値と仮定することははなはだ大胆であるが、前節において推論したごとく、伝熱に対する最大抵抗は頁岩内部にあるという考え方にもとづいたわけである。かようにして求めた予熱層の高さ 0.42m は実測による値とほぼ一致した。また、 k の値も前に計算した乾溜筒の値と大差なく、伝熱に対する頁岩内部の抵抗の大きいことをしめしている。

つぎに燃焼層をしらべてみる。発生炉にはいる頁岩乾溜残渣をみるに、炭素の微粒子が緻密に分布されているが、肉眼によつて粒子の存在が認めうるから、その大きさは $10^{-3}\sim 10^{-4}\text{cm}$ 程度と考えられる（Perry P. 1019）。すなわちガスの分子の大きさの 10^4 倍であるから、炭素の消耗につれて、ガスの分子が乾溜残渣の内部に拡散することは容易である、180t 炉の灰皿から出てくる頁岩の大粒を割ってみるに、炭素の消費されているのは表面から $3\sim 4\text{mm}$ 程度のものである。

頁岩粒（第10表）の表面から、距離に対する容積および面積を計算すれば第13図のごとくなる。

第13図 頁岩の反応完了容積と反応面積

- A. 頁岩粒全部に対するもの
- B. 200mm以上の粒に対するもの

曲線Aは頁岩粒全部に対する値を示す。発生炉内においては頁岩の小粒は大粒の表面に附着し、あるいは小粒が互に凝集していることも想定されるから、参考のために20mm以上の粒に対する値を求め曲線Bとした。多分実際の状態は両曲線の間にあるものと考え

られる。しかし反応面積に関しては、小粒の炭素分は水性ガス反応によって消耗しつくされる部分が多いから、燃焼に対しては曲線Bに近い値をとるべきであると考えられる。

第13図をみるに、燃焼のために酸素が拡散すべき距離は、表面から約0.5~3mm平均1.75mmであり、これに対する平均反応面積は曲線Bによれば約70%である。また式(9.)によつて境膜係数を計算し、境膜の厚さを求めるに1.3mmとなる。したがつて平均拡散距離は合計約3mmである。プラスト中の N_2 、 H_2O を不活性ガスとしてとり扱えば、 O_2 がはいり CO_2 が出てくる等モル向流の拡散である。Gilliland (Perry P. 538), および藤田氏⁽¹⁶⁾の式によつて拡散係数を計算すれば、それぞれ0.167m²/hr, および0.348m²/hrをうる。

拡散量の計算はつぎの式(10)による。

$$N = D \frac{dc}{dx} = \frac{D}{RT} \cdot \frac{dp}{dx} \dots \dots \dots (10)$$

N は拡散量 [kg-mol/m².hr], D は拡散係数 [m²/hr], c は濃度 [kg-mol/m³], x は拡散距離 [m], p は分圧 [atm] である。酸素の分圧は燃焼開始前0.0623atm, 平均0.0312atm, 拡散距離0.003m, 温度723°Kとして計算すれば、拡散量は0.0293kg-mol/m²hrあるいは0.061kg-mol/m².hrとなる。20mm以上の頁岩粒の表面積は135m²/m³, 平均の反応面積はその70%, 酸素の供給量は14.4kg-mol/hr, 発生炉の断面面積は7.06m²であるから、燃焼層の高さは0.72mあるいは0.35mとなる。実測によれば炉の中心においては後者の値の方が正しいと思われたが、外国においては一般に火層の位置が高かつたので、両者の平均をとることとした。すなわち、燃焼層高は0.54m, 予熱層高はさきに計算したごとく0.42m, 合計約1mとなり、水性ガス反応層の高さは2.5mである。

5. 発生炉の能力

発生炉内のガス組成については式(5.)がよく適合することを明かにしたが、まだ水性ガス反応の速度には触れなかつた。しかし発生炉の設計には重要な事項であるから、その傾向をしらべておきたいと思う。50t, 100tおよび180t炉の発生炉の大きさはほぼ同様であり、頁岩も篩分の精度は異なるかも知れないが、大きさは大差ないので、この三者の状態を比較することとする。反応速度に関係のある数値は第17表のごとくである。

上表において燃焼ガス温度(理論)は第3図のそれを用いた。還元層の容積は発生炉の容積から予熱層お

第17表 発生炉内の状態

炉の種類	50t炉	100t炉	180t炉
頁岩装入量 kg/sec	0.579	1.16	2.31
プラスト温度 °C	82	86	87
空気量 m ³ /kg 頁岩	0.198	0.275	0.185
水蒸気量(灰皿蒸発を含む) kg/kg	0.264	0.436	0.352
入口水蒸気量 (kg-mol/sec)×18	0.1526	0.506	0.814
発生炉ガス量 m ³ /kg	0.278	0.347	0.231
水蒸気量 kg/kg	0.2306	0.4075	0.334
出口水蒸気量 (kg-mol/sec)×18	0.1333	0.473	0.772
水素気分解量 (kg-mol/sec)×18	0.0193	0.0331	0.0416
水蒸気分解率 %	12.64	6.53	5.1
平均ガス量(水蒸気含む) m ³ /kg	0.546	0.8355	0.635
燃焼ガス温度(理論) °C	1,245	1,125	1,095
発生炉出口ガス温度 °C	719	700	636
対数平均ガス温度 °C	958	895	345
ガスの温度降下 °C	526	425	459
還元層容積 m ³	15.64	14.2	17.64
ガス量(平均温度) m ³ /sec	1.43	4.16	6.00
還元層通過時間 sec	5.47	1.705	1.47

表中還元層とは水性ガス反応の層

および燃焼層として下部1mの容積を除外したものとした。50t炉および100t炉の出口ガス温度は、第4表および第5表と式(5)を用い、熱精算を作成して求めたものである。空間率を0.5として通過時間を算出した。

反応は、微粒炭素の表面で起るものと考えられるから、ガスの温度、ことに理論燃焼温度を使用するのは不適当であるが、適当な資料がないのでこれを使用し、Arrheniusの式などによつて試算を行つてみたが、各炉に対する反応量の計算値は差がはなはだ大きく実際と一致しない。つぎに試算の一例をあげる。

発生炉における水性ガス反応の速度は、1,000°C付近では、温度100°Cの差によつて2倍になるという報告もあるが、Haslamらの実験結果(P. 118, Table 3)⁽⁶⁾を見るに、ガスの温度約300°Cの上昇によつて、水蒸気の分解による水素の生成率(%)が2倍になっている。

温度 x °Cの降下によつて分解による水素の生成速度(%/sec)が $\frac{1}{2}$ に低下するとすれば任意の温度における生成速度はつぎの式(11)によつて表わされる。

$$\frac{dc}{d\theta} = C_0 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{t_0 - t}{x} \dots \dots \dots (11)$$

C_0 は温度 t_0 における生成速度、 θ は時間[sec]である。よつて $x=300$ °Cとし、50t炉の理論ガス温度

1,245°Cにおける初速度 C_0 を1[%/sec]と仮定し、他の炉のガス温度すなわち1,125°Cおよび1,095°Cにおける初速度を計算すれば、それぞれ0.76および0.708となる。つぎに式(11)を積分すれば式(12)がえられる。

$$C_\theta = 1.44 \frac{C_0 \theta}{t_0 - t} \left[1 - \frac{1}{2} \frac{t_0 - t}{x} \right] \dots \dots (12)$$

C_θ は合計生成率[%]である。第16表の値を用いて各炉につき C_θ を計算すれば第18表上段のごとくである。

第18表 水蒸気の分解量の実測と計算

炉の種類	50t炉	100t炉
実際の水蒸気分解率 %	12.64	6.53
湿ガス中のH ₂ % (式5によつて補正)	11.6	6.24
C_θ 計算値 (単位は%に比例)	3.16	0.65
同 比 率 ((180t炉基準)	32.6	6.66
水蒸気送入力 (kg-mol/sec) × 18	0.1526	0.506
水蒸気実測分解量 (kg-mol/sec) × 18	0.0193	0.0331
同 比 率	0.465	0.796
式(13)による計算値 $k\theta$	0.134	0.0676
分解量計算値 (水蒸気送入力 × $k\theta$)	0.0205	0.0341
同 比 率	0.472	0.784

実際の水蒸気分解率と水素の生成率[%]とは幾分差異があるので式(5)によつて補正し、湿ガス中のH₂[%]に直した。これと C_θ (計算値)とを比較するに50t炉においては計算値が実測値の約3倍となつてゐる。すなわちガスの温度が変つても、頁岩の発生炉においては、各炉の頁岩反応面温度の差は仮定よりも小さいことを示めている。よつてつぎに各炉の頁岩反応面温度の差を考慮にいれないで反応量を求めてみる。

式(5)の水性ガス反応は、 $C + H_2O \rightarrow C + 2H_2O$ → との組合せであるが、Haslamらによれば一次反応と考えることができる。頁岩の発生炉においては未反応の水蒸気および不活性ガスの量が多いから恒容恒圧の反応と考え、つぎの反応速度式(13)を使用する。

$$\frac{-dn_A}{dt} = kn_A, \quad k\theta = 2.31 \log \frac{n_{A0}}{n_A} \dots \dots (13)$$

k は反応速度恒数[sec⁻¹]、 θ は時間[sec]、 n_{A0} は水蒸気の初めのモル数、 n_A は未反応水蒸気のモル数である。第16表の値を用いて $k\theta$ の値を求めれば第17表下段のごとくである。水蒸気の分解量は小さいから、 $n_{A0} - n_A = k\theta n_{A0}$ として近似的に計算すれば、分解量の計算値の比率と実測値の比率とはよく一致する。

式(13)の中には温度の因子を含んでいない。ただガスの通過時間 θ を求めるために、ガスの理論的燃焼

温度と出口温度との対数平均を用いているが、もし各炉における最高ガス温度を1,000°Cと仮定して改算しても、通過時間 θ の値はそれぞれ6.0、1.8および1.5 sec となり第17表の値と大差がない。

頁岩の発生炉においては内容の94%以上が灰分であつて、酸素は頁岩内部に拡散して燃焼するから、燃焼によつて発生する熱量の幾部は頁岩に伝つて蓄積され、頁岩外部の燃焼ガス温度は計算のように上昇しない。頁岩内に蓄積された熱は下方から上昇してくるプ

ラストの予熱に用いられるが、上部の水性ガス反応層の加熱には直接的には役立たない。燃焼ガスから水性ガス反応層の反応面に熱が伝わるには輻射や対流などの抵抗があり、また吸熱反応による反応面の温度低下も起る。このように考えれば各炉における反応層、ことに反応面の温度は実際に大差がないものと推定することができる。プラストの量を減少しても硫酸の収率がほとんど変化しなかつたこともこの理由によるものと思われる。

上の計算において各炉の水性ガス反応層の高さを一定(2.5m)とした点にも検討の余地がある。前節同様に50t炉および100t炉について酸素の拡散速度から燃焼層の高さを求めれば、水性ガス反応層の高さはそれぞれ2.8mおよび2.2mとなる。この層高の異なる影響が何故上の計算結果に現れなかつたかという原因としては、次のような点が考えられると思う。すなわちプラストの空気量が多い炉においては、燃焼ガスの温度が上昇し水性ガス反応の速度は速いが、一方において空気量の増加およびクリンカー発生によつて燃焼層高が増し、水性ガス反応層高が減じ、反応時間が短くなる。またプラストの水蒸気量を増加した炉においては、水蒸気の濃度が高いから反応量は増加するが、一方においてガスの温度が低下し反応速度が遅くなる。このような自動的調節作用があるために、各炉に反応層高の影響が現れないのであろう。

式(5)の關係と式(13)の反応速度とを用いて試算法を行うことによつて、近似的に発生炉の設計値をうることができる。

Ⅲ 緒 言

乾溜炉の熱精算、熱伝導、水性ガス反応速度などを検討し設計基礎に関する考察を述べた。

本報告は撫順式乾溜炉の創設者長谷川清治氏、大橋頼三氏の設計基礎、および多数の研究者技術者の永年

の努力の成果を基として生れたものであり、なお実施効果は撫順西製油工場日中技術者工員諸氏の協力の産物である。また執筆にあたり多大の鞭撻と援助を頂いた東京工大森川清氏、社長出光佐三氏に厚く謝意を表する次第です。

文 献

- 14) 白井隆：化学機械協会研究大会発表(昭28)
- 15) Kern: Process Heat Transfer, 657 (1950)
- 16) 藤田重文：化学機械, 15巻, 5号, 234 (昭26)

Analysis and Improvement of the Fushun Method of Oil Shale Carbonization (II)

by Kinji Kitawaki

(Idemitsu Kosan Co.,)

SYNOPSIS:—The fundamental data to design the 180t retort are required. The heat balance of the retort and the distribution of fixed carbon in shale, the function of the intermediate zone and brick arch between the distilling retort and producer, the capacity and heat transfer in the distilling chamber, the distribution of temperature and the height of combustion zone in the producer chamber etc were investigated.

1. The simplified equation derived from Haslam's experiments was explained by the actual operating data very well.

2. The amount of air blast should be reduced and the saturation temperature of the blast should be rised for the prevention of clinker formation and cracking of oil vapor distilled out.

3. Only one half of residual carbon in the distilled shale was gasified in the producer chamber and this carbon may be the effective source to replace the circlating hot gas from the regenerator.

4. The thermal conductivity of the shale decreased very much as the drying and distillation proceeded.

5. Water gas reactions in the producer chamber were found to follow approximately to the first order reaction kinetically.

(380 ページより続く) *FA* 16 (5) 177 9) Stewart, P. L. *Gas*, Los Angels 30 118, Mar. '54; *FA* 16 (5) 57; Kohl, J. *et al*, *Pet. Engr* '54 (3) D13; 影井, *ガス協* 7 (7) 35 '54; *GWF* 93 411 '52 10) AP, 朝日, 6.8 11) 技術研究報。エッセン: Vulkan Verlag, '54. 12*DM*; *FA* 16 (3) 40 12) Dyson, A. *et al*, *IP Prepr.* Apr. 22 '53. 24; *FA* 14 (5) 162 '53; 同, *Engr* 198 442 '54; *FA* 17 (2) 134 '55; Zaslavskii, Yu. S *et al* * Nov '53, 1598; *FA* 16 (1) 185; 同, Jan. '54, 54; *FA* 16 (3) 159; *SAEJ* '55 (5) 32 13) Batten, C. *et al* (NCB, C'l Res. Est.) *Res. Rep.* (163) 10pp. '53; *FA* 14 (6) 5 '53; *Coll. Eng.* 31 (1) 21 '54 14) 選鉱の進歩(浮選), I. M. M. Lond'. '53, 465~98; *FA* 16 (2) 23 '54 15) Orning, A. A. *et al*, *J. Phys. C.* 58 1044 '54; 本誌 34 156 16) Bradacs, L. K. *et al*, *Mikrochim. Acta* (3) 229 '53; *FA* 15 (6) 146 '54 17) Schwarz, K. *Mitt. Ver. Grosskesselsbe-sitz.* (23) 405 '53; *FA* 14 (3) 109 18) Esso 研究所 (N. J.) *Pet. Proc.* '55 (1) 43; Fendler, H. *et al* *VDI* 96 389 '54 19) Johnson, T. W. *et al*, *Res.* 7 (9) 356 '54 20) *Eng* 176 157; *FA* 14 (6) 114 21) 工業におけるラジオアイソトープ。(1953) 309 pp. \$8. N. Y.; *FA* 14 (3) 176 22) 日経, 5.28 23) 本誌 33 116