二塔三室式噴流層による重質油の熱分解 (第1報)

二塔三室噴流層装置における粒子循環の流動特性*

上 牧 修**, 藤川 昌久**, 久 郷 昌 夫**

Cracking of Residual Oil by Use of Dual Spouted Bed Reactor with Three Chambers (Part 1)
Flow Characteristics of Circulation in Dual Spouted Bed Reactor with Three Chambers*

by Osamu Uemaki**, Masahisa Fujikawa** and Masao Kugo**

Summary : To develop a dual spouted bed reactor for cracking of residual oil, the flow characteristics of circulating solid particles were investigated experimentally by the use of a transparent model equipment. The reactor consisted of a thermal cracker of 150 mm I.D. and a combustion chamber of 150 mm I.D. for burning of deposited carbon, with solids circulating as the heat carrier. The cracker was divided into two chambers by a conical gas distributor; the upper chamber was of fluidized bed and the lower one was of spouted bed. In the present work, the effects of gas velocity, the opening area of the gas distributor and the bed depth on solids circulation rate as well as the pressure distribution in the reactor were studied. The sand of 1.01 mm diameter as the solids and the air as the spouting gas were used. The results showed that solids circulation rate was 17,000~20,000 (kg/m²·hr), varying considerably depending upon the opening area of the gas distributor as well as the gas velocity. Furthermore, it was confirmed that the reactor of spouted beds had an advantage of flexibility in easily controlling the solids circulation rate, not only by changing the bed depth but also by varying the diameter of orifice in addition to the gas velocity, and hence of the stability of the solids circulation.

1 緒 言

脱硫および軽質化を目的とした重質油の処理技術の発達に伴い、近年高硫黄の残油を効果的に処理する種々の方法が検討されはじめてきた。重質油の処理法としてはすでにいくつかの方法が開発されており、水素化脱硫法、ガス化脱硫法、溶剤抽出法、熱分解法などがその主なものである。しかし水素化脱硫法とガス化脱硫法は、重質成分を処理する場合には経済的に不利であるといわれている^{1)~3)}。また溶剤抽出法は最近経済的なDemex法などが開発されてきているが、抽出残さ分の処理に問題のあることが指摘されている⁴⁾。

これらの方法に対し重質油を温和な熱処理によって一度軽質油に転換後、水素化脱硫して低硫黄燃料とする熱分解法は触媒を用いないため原料油中の重金属によって操作条件が影響されず、あらゆる原料油に適用できる。さらに熱分解法は脱硫されにくい超重質成分をコークスに転換することによって反応の熱源として自家消費できること、反応条件の選択により液状生成物の収率を高くできることなどの利点を有している。このような理由から熱分解法は脱硫と軽質化のための経済的な重質油の前処理法であり、フレキシコーキング法⁵⁾にみられるように将来注目される方法と考えられる。

本研究はこのような観点から水蒸気存在下の温和な反応条件

下で減圧残油を熱処理し、液状生成物の収率をできるだけ高くしながら原料油の軽質化と低硫黄化を行い、さらに炭素化生成物を反応の熱源として利用する形式の装置の開発を試みた。本報ではこの目的のために開発された二塔三室式噴流層のモデル装置における粒子循環の流れ特性について報告する。

2 実験装置および実験方法

2.1 反応装置

当研究室ではこれまでにオレフィンガスの製造を目的とした二塔式の噴流層熱分解装置を開発し、原油などの熱分解を行ってきた。その結果噴流層方式の反応装置が石油類の熱分解装置として極めて適しており、種々の利点を有することを認めた^{6)~7)}。本研究ではすでに報告した熱分解装置⁷⁾に改良を加えた二塔三室式の噴流層装置を新たに開発し、重質油の熱分解実験に先立って、モデル装置による粒子循環の特性を調べた。

粒子循環の流れ特性を調べるために用いた実験装置のフローシートを Fig. 1 に示す。本熱分解装置では原料油の分解によって生成する析出炭素を熱源として利用する熱媒体循環法を採用しており、炭素の燃焼を行う燃焼塔と原料油の熱分解を行う反応塔より成っている。この二塔三室式の装置では未分解重質油による凝縮器やパイプラインの閉そくを防止するため反応塔を2段とし、上段に流動層を下段に噴流層を設け、上段の流動層においてコークス化の促進をはかり、重質生成油の減少を試みた。また燃焼塔には噴流層を採用し、熱媒体粒子を燃焼塔噴流層→反応塔上段流動層→反応塔下段噴流層→粒子輸送管→

* 昭和51年10月21日受理

** 北海道大学工学部 (060 札幌市北区北13条西8丁目)
Faculty of Engineering, Hokkaido University (Kita 13, Nishi 8, Kita-ku, Sapporo 060)

Fig. 1 Flowsheet of Experimental Equipment

燃焼塔と循環させた。なお粒子の円滑なる循環および両塔間のガスの混合防止のため、反応塔および燃焼塔の上部の圧力を等しくするよう調節した。

実験装置は透明塩ビ製で、反応塔は直径 150 mm、高さ 1,100 mm、燃焼塔は直径 150 mm、高さ 600 mm、粒子輸送管および連結管は直径 27.6 mm であり、常温の空気を流動化媒体として実験を行い、本循環系の粒子の流れの特性を調べた。

2.2 反応塔流動層のガス分配器

流動層のガス分配器には様々な条件が必要とされるが、本装置のように上段での流動化状態の粒子を分配器を通して下段に多量に落下させることが要求される場合には特に次の2点が重要となる。

- (1) 流動層の分配器自身の圧力損失はできるだけ小さいこと。
- (2) 分配器開口部の閉そくを避けるためガスに同伴する粒子の分配器孔への付着を防止すること。

本装置ではこのような理由から Fig. 1 に示すような新形式のガス分配器を使用した。この形式の分配器では従来の分配器 (開口率 0.5~10%)^{9),10)} に比べて大きな開口率 (15~25%) を適用できるため、分配器自身の圧損が小さいうえ、粒子落下量の増加と分配器の閉そくの防止が期待できる。

ガス分配器のみによる圧力損失は理想的には面積の急激に変化する流路の圧損とみなし、流速の2乗に比例するものと考えられる。しかし Rodrigo ら¹⁰⁾ が報告している式 (1)

$$\Delta P_d = 0.05 u_d^{1.7} \quad (1)$$

のように実際には流速のべき数が2以下となることが多く、本分配器に関しても実験結果より式 (2) で表されることを認めた。

$$\Delta P_d = 0.03 u_d^{1.6} \quad (2)$$

したがって式 (2) を用いて本方式のガス分配器の開口率と圧力損失の関係を求め、これを最も良好な流動化状態を与える開口率 20% の分配器における圧損を基準にとって比較すると Fig. 2 を得る。Fig. 2 から 1~5% の開口率を有する通常の分配器は、20% の開口率の本分配器に比較して 10~200 倍の大きな圧損を有することがわかる。

これは通常の流動層では分配器の圧損と粒子層の圧損を同一オーダーのものとして、層内粒子の偏積によるガスの偏流を防止しようとするためである。本方式の分配器は大きな開口率を

Fig. 2 Effect of Opening Area on Pressure Drop Across Distributor

有するが多量の粒子 [$(\Delta P_f/\Delta P_d)=30$] を安定に流動化できるうえ、粒子の片寄りによって分配器に閉そくが生じても開口部が大きいので、たい積した粒子が容易に落下して閉そくが回復し、再びガスが通過できるという特徴を有している。

Fig. 1 に示される分配器のガス吹き出し口の S 部と D 部の面積は等しく、開口率はこれらガス吹き出し部の面積と塔断面積の比で表してあり、開口率と分配器の寸法の関係は Fig. 1 に示すとおりである。

2.3 実験方法

本装置の粒子循環系における粒子運動すなわち粒子の循環量に影響を与える因子としては

- (1) 反応塔における上段の流動層から下段の噴流層への粒子落下速度
- (2) 反応塔下段の噴流層から燃焼塔噴流層への粒子の輸送速度

の二つが主要なものと考えられる。従って本実験では主にこの2点について検討した。本方式の熱分解装置では反応塔内の流動層と噴流層を同じガス流速で流動化させながら上段より下段へなるべく多くの粒子を落下させる必要がある。そこで上段の流動層より下段の噴流層へ粒子を落下させる実験を行い、粒子の落下速度に及ぼす操作条件の影響を調べた。

Fig. 1 に示す装置において反応塔のみを独立に運転し、4種類の分配器 (開口率 10, 15, 20, 25%) および粒子径の異なるオリビン砂 ($d_p=0.563, 0.762, 1.01, 1.41$ mm) に関し、上段流動層の滞留量を 2~5 kg ($L_f/D_c=1\sim2$)、下段噴流層の滞留量を 2~5 kg ($L_{sR}/D_c=1\sim2$) に変化させ、粒子の落下状態についての実験を行った。

また反応塔より燃焼塔への粒子輸送量の測定実験では燃焼塔と反応塔流動層間の連結管は全閉にして、反応塔上部のホッパーより粒子を供給し、反応器内の各流子層の高さを一定に保ちながら反応塔の排出管より粒子を輸送管に吸引落下せしめ、燃焼塔へ輸送し、その量を測定した。すなわち反応塔より燃焼塔へ送られてきた粒子を燃焼塔の排出管より系外へ取り出してひょう量し、輸送量を求めた。この実験では粒子の輸送量を所定

の値に保ちながら燃焼塔内の噴流層と粒子輸送層と同じ空気流量で操作する条件を検討した。

実験に使用したオリビン砂の性状を Table 1 に示す。

Table 1 Properties of Olivine Sand

Density (g/cm ³)	3.04
ϕ_s (—)	0.51
SiO ₂ (wt%)	38.0
MgO (wt%)	39.0
Fe ₂ O ₃ (wt%)	8.83

3 実験および考察

3.1 反応塔における粒子の落下速度

流動層における最小流動化速度 (u_{mf}) と噴流層における最小噴流化速度 (u_{ms}) は各々式 (3), (4) で表される^{(11), (12)}。

$$u_{mf} = \frac{7.306 \times 10^{-4} (\rho_s - \rho_f) g d_p^2}{\mu_f} \quad (3)$$

$$u_{ms} = \left(\frac{d_p}{D_c} \right) \left(\frac{D_i}{D_c} \right)^{1/3} \left[\frac{2 g L_s (\rho_s - \rho_f)}{\rho_f} \right]^{1/2} \quad (4)$$

式 (3) および式 (4) から明らかなように最小流動化速度は粒子およびガスの性状にのみ依存するのに対し、最小噴流化速度は粒子とガスの性状のほか装置の形状や粒子層高にも依存する。従って噴流層のノズル径や層高を適切に選ぶことにより、同じガス流速で両層を安定に流動化できる。

さて流動化状態にある反応塔のガス流速を次第に減少させたのち粒子の運動を観察し、上段の粒子が下段に落下し始める時

Fig. 3 Effect of Opening Area on Gas Velocity at Onset of Particles Flowdown

Fig. 4 Effect of System Variables on Gas Velocity in Reactor

のガス流速を測定した結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3 の縦軸は粒子落下開始時の分配器 (S 部) におけるガス流速 (u_d^*) を粒子の終端速度で除して無次元化した u_d^*/u_t の値を示しており、この u_d^*/u_t の値と分配器の開口率の関係を粒子径をパラメーターとして図に示した。

Fig. 3 から明らかなように粒子が落下し始める時の分配器スリットにおけるガス流速は分配器の開口率にほとんど依存せず、ほぼ粒子の終端速度に等しいが、粒子径が小さくなるに従って終端速度より大きいガス流速でも落下することが認められる。これは粒子径の小さいものほど粒子が集団となって動きやすく、十分に流動化されない不活な粒子が落下するためと考えられる。

このように粒子を流動化させつつ下段へ落下させるためにはガス流速 (u_d) を粒子の終端速度以下にする必要があることがわかる。なお上段の粒子滞留量のこれに及ぼす影響については滞留量を 2~5 kg に変化させて u_d^* を測定したが、その影響はほとんど認められなかった。なお本方式では流動層における空塔基準のガス流速は小さいが、分配器の構造上、粒子の運動は激しいものとなっている。

反応塔における流動化の観察結果および後に示す計算結果 (Fig. 4) より、同じガス流速で流動層と噴流層を形成するための本実験試料の最適粒子径として 1~1.5 mm を得た。従って以後の実験では 16~20 メッシュ (平均径 1.01 mm) のオリビン砂のみを使用した。

次いで反応塔で上段流動層と下段噴流層を同時に形成させ、両層の層高を一定に保ちながら粒子の落下速度を測定し、粒子落下速度に及ぼすガス流速、分配器の開口率、下段噴流層の層高の影響を調べた。その結果を Fig. 5 と Fig. 6 に示す。これらの図から粒子を落下させつつ安定な流動層を形成するためのガス流速 (u_d) は $0.6 \sim 0.9 u_t$ であり、分配器のスリットの単位断面積当りの粒子落下速度はガス流速の減少とともに急速に増加することが認められた。しかしガス流速が $0.62 u_t$ 以下では流動化状態は悪く、粒子の落下速度も大きくなりすぎて良好な流動層を形成することが困難であった。また、開口率が 25% の場合にはガスの流れに片寄りが生ずる結果、流動状態が不均一になり、良い流動層は得られなかった。

Fig. 5 からガス流速 (u_d) が $0.65 u_t$ では粒子落下

Fig. 5 Effect of Gas Velocity on Rate of Particles Flowdown

Fig. 6 Effect of Bed Depth of Spouted Bed on Rate of Particles Flowdown

速度は約 200 [g/cm²·min] であるが, u_t が $0.75 u_t$ と増加すると粒子落下速度は約 100 [g/cm²·min] と減少することがわかる。以上の結果より使用した粒子径範囲では広いガス流速域で良好な流動化状態が得られ, しかも大きな粒子落下量を与える開口率 20% のガス分配器が適当であることを認めた。

Fig. 6 は開口率 20% の分配器に対し, 粒子落下速度とガス流速の関係を下段の噴流層層高をパラメーターとして示したものである。図からガス流速, 分配器の開口率が一定の場合でも, 下段の噴流層層高の増加とともに粒子落下速度は減少することが認められる。同様の傾向は開口率が 25% のときにも認められた。これは同じガス流速では噴流層層高の大きいときほど噴流化された粒子が層頂部で分散せず, 直接分配器に到達する結果, 下段から上段へ飛び上る粒子量が増加し, その状態で落下粒子と動的平衡を保つためと考えられる。このようにガス流速, 噴流層層高, 分配器開口率が粒子の落下速度に影響を及ぼすのに対し, 上段の流動層の層高はほとんど影響を及ぼさないことが認められた。なお本装置におけるオリビン砂の落下量は開口率 20% の分配器に関しては 5~6 [kg/min] であった。

反応塔下段の噴流層に関しては, 良好な層を形成するためのガス流速範囲 ($u_0 = 1.2 \sim 1.6 u_{ms}$) と粒子径の関係を層高をパラメーター ($L_s/D_c = 1.5, 3.0$) として示し, 一方流動層に関しては要求されるガス流速範囲 ($u_d = 0.65 \sim 0.75 u_t$ を空塔基準流速に換算した値) と粒子径の関係を分配器の開口率 (15, 20, 25%) をパラメーターとして示した

Fig. 4 から上記の結果を総括すると, 流動層からなるべく粒子を多量に落下させつつ二つの粒子層を安定に流動化させるためには, 小粒子に対しては開口率の小さい分配器を, また大粒子に対しては開口率の大きい分配器を適用することが必要であるが, 粒子径が大きすぎると流動化のためのガス流速に比べ噴流化のためのガス流速が大きくなり, 二つの層を同時に流動化させることが困難となることが示され, 最適な粒子径が存在することがわかる。

なお先に述べた粒子落下の測定実験か

ら本実験装置では分配器の開口率は約 20% が適当であるとの結果が得られているので, 操作条件を示す Fig. 4 より流動化粒子としては 1~1.5 mm の大きさのものが適当であることがわかる。またこの粒径範囲では小粒子に対しては層高の大きい噴流層を, また大粒子に対しては層高の小さい噴流層を採用することによって, 流動層とのガス流速を調節するとよいことがわかる。

3.2 反応塔より燃焼塔への粒子輸送

Fig. 1 の装置を用いて反応塔と燃焼塔間に粒子を循環させ, 燃焼塔に良好な噴流層を形成するのに要するガス量が粒子輸送管に粒子の沈積を起こさないために必要とするガス量となっていることを調べる実験を行った。その結果良好な噴流層 ($L_s/D_c = 1 \sim 2$) を形成するために燃焼塔に要するガス流速 ($u_0 = 1.1 \sim 1.5 u_{ms}$) は本装置では粒子輸送管におけるガス流速 $u_0 = 2 \sim 3 u_t$ に相当し, この値は反応塔の下段から流出する粒子 5~6 [kg/min] を十分安全に燃焼塔へ輸送できるガス流速となっていることを実験的に確認した。また本実験条件下における粒子輸送の最大許容能力 (チョーキングまたは沈積を起こす限界値) を Zenz ら¹³⁾の線図より求め, 実測値との比較を試みた結果, 実測値は最大能力の 1/3~1/5 で, 輸送能力にはまだ十分な余裕があり, 粒子の沈積が生じない安全な条件で運転されていることが明らかとなった。

本装置では反応塔における粒子落下速度が増加して下段の噴流層層高が増加した場合でも Fig. 6 に示されるように層高の増加によって粒子落下速度が減少するため, 増加した層高は短時間でもとの高さにもどる。これと逆に何らかの原因で上段よりの粒子落下速度が小さくなって噴流層層高が減少した場合には, 前述の理由により再び粒子落下速度が増加して層は再びもとの高さにもどる。反応塔上段の流動層層高は粒子が流入する連結管の高さに自動的に保たれる。このように本装置では粒子の輸送量を一定に保っておけば, 反応塔と燃焼塔の各粒子層の滞留量は自動的に一定になるという特徴を有する。

燃焼塔から反応塔へ粒子を戻すための連結管を流れるオリビン砂の量は Trees¹⁴⁾の式を用いた計算より, 最大 16 [kg/min] と得られ, 実測粒子循環量 6 [kg/min] に比較して十分余裕のあることがわかる。

3.3 粒子循環系の圧力分布

熱媒体循環法を採用している本装置では粒子の流動化方式と

Fig. 7 Pressure Distribution in Circulation System

して噴流層、流動層、輸送層、移動層の4種の粒子層の組合せを採用している。そしてこれらの粒子循環系では圧力の高いところから低いところへ粒子を流したり、圧力の低いところから高いところへ粒子を移動したりするため、循環の起動力を大きくとって安定した循環を行う必要がある。Fig. 7 は本装置の静圧分布の一例を示している。本装置では両塔の上部圧が等しくなるようコントローラーで調節している。図では循環の起動力をわかりやすくするため、両塔の上部圧を基準にして装置各部の差圧を示した。横軸の各層の高さは輸送管の水平部を基準に示した。Fig. 7 からこの系の各粒子層間の粒子循環の起動力は十分大きく、熱媒体粒子は極めて円滑に流れていることがわかる。

4 総 括

噴流層と流動層を応用した二塔三室の重質油熱分解装置の開発を目的としてモデル装置を作成し、粒子循環の流動特性を調べた。その結果本装置の反応塔内では流動層からの粒子の落下速度と下段の噴流層層高の変化とが自動的にバランスする結果、反応塔と燃焼塔間の粒子循環量を一定に保つことが容易なうえ、粒子の循環が極めて円滑に行われることを認めた。

また同一の反応器内に流動層と噴流層を同時に安定に形成させるための条件についての検討を行い、本装置は熱媒体粒子循環方式の重質油の熱分解炉に極めて適しているとの結論を得た。

おわりに本実験に御協力いただいた上田雅章君に感謝の意を表す。

Notation

- d_p : particle diameter (cm)
 D_c : column diameter of a spouted bed (cm)
 D_i : fluid inlet diameter of a spouted bed (cm)
 L_f : height of a fluidized bed (cm)
 L_s : height of a spouted bed (cm)
 ΔP_d : pressure drop across a distributor (g-wt/cm²)
 u_d : velocity of gas through a distributor (cm/sec)
 u_{mf} : superficial gas velocity at minimum fluidizing condition (cm/sec)
 u_{ms} : superficial gas velocity at minimum spouting condition (cm/sec)
 u_0 : superficial gas velocity (cm/sec)

引用文献

- 1) 藤井 洸, 石油誌, **16**, (10), 829 (1973).
- 2) 山口隆章, 同誌, **14**, (3), 166 (1971).
- 3) 森本良平, 化学装置, **16**, (12), 11 (1974).
- 4) 功刀泰碩, 石油誌, **17**, (9), 722 (1974).
- 5) 上野高尚, 同誌, **16**, (10), 844 (1973).
- 6) 久郷他, 工化誌, **73**, (3), 453 (1970).
- 7) 久郷他, 同誌, **74**, (5), 933 (1971).
- 8) Kunii, D., Levenspiel, O., "Fluidization Engineering", 87 (1969) John Wiley & Sons.
- 9) Davidson, J.F., Harrison, D., "Fluidization", 784 (1971) Academic Press.
- 10) Rodrigo, A., Cabello, R., *Powder Technology*, **9**, 279 (1974).
- 11) van Heerden, D. et al., *Chem. Eng. Sci.*, **1**, 37 (1951).
- 12) Mathur, K.B., Gishler, P.E., *A.I.Ch.E. Journal*, **1**, 157 (1955).
- 13) Zenz, F.A. et al., *A.I.Ch.E. Journal*, **4**, 472 (1958).
- 14) Trees, J., *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **40**, 286 (1962).