流動接触分解に関する研究(第7報)

—触媒の流動性について—*

山口 隆 章** 山 本 二 郎**

Investigations on Fluid Catalytic Cracking (Part 7)*

by Takaaki Yamaguchi** and Jiro Yamamoto**

Summary : Although the particle size distributions and shapes of catalysts used in the fluid catalytic cracking process greatly affects the flow, catalysts with a wide range of particle size distribution are actually being used. Therefore, the authors have made studies on the characteristics of micro spherical catalyst particles in various particle size range as a start to determine the effects which particle size distributions and density changes bear upon the flow. These studies have indicated that;

- (1) In the past it was very difficult to determine the coefficient to express the density and shapes in relation with the flow. However, it was possible to obtain a value to express the physical characteristics, through the formula for the pressure drop of the fixed bed.
- (2) Catalysts now being used in the units were segregated into several groups in accordance with particle sizes, and it was discovered that the individual apparent bulk density will decrease as the particle size increases.
- (3) The minute particles of catalysts have a tendency to abnormally expand to resemble channeling, and the coarse particles resemble slugging. However, by utilizing the expansion curves of the layers the relation of these tendencies were studied in respect to the particle size and types of catalysts, and it was discovered that the particle size of 40 micron is the limit between channeling and abnormal expansion.

1 結 言

流動接触分解用触媒は化学的接触作用および化学工学的な流動上多くの問題を有している。特に触媒の粒径、形状などの物理的性状は分解反応作用はもちろん、触媒の再生や輸送などに対して大きい影響を有するので、これらを十分考慮して装置の適正な運転や設計を行なわなければならない。細粒子の流動についての理論的な研究は数多く行なわれているが、流動接触分解用触媒のような微粒子(10~100 μ)で特に粒径分布範囲の広い粉体群についてはあまり多くの報文を見かけない。本論文では現に工業装置で使用されている流動接触分解用触媒を使用して2,3の実験を行ない、その特性を調査するとともに、工業装置の運転状況と比較して、触媒粒子の物理的性状が工業装置に与える影響を検討した。

2 実 験

2.1 試 料

試料は流動接触分解装置(FCC)に使用されている新触媒、装置内の平衡触媒および粉状活性白土とし、これらの試料を次のようにフルイ分けして使用した。

のようにフルイ分けして使用した。

- ① FCC 用新触媒 (Al_2O_3 25%, SiO_2 75%) (10~150 μ)
- ② " " (325 メッシュフルイ下)
- ③ " " (270 メッシュフルイ下)
- ④ " " (270~150 メッシュ)
- ⑤ " " (150 メッシュフルイ上)
- ⑥ FCC 用再生平衡触媒(触媒上のカーボンを燃焼させた
いわゆる再生触媒)
- ⑦ " " (270 メッシュフルイ下)
- ⑧ FCC 用再生平衡触媒 (270~150 メッシュ)
- ⑨ " " (150 メッシュフルイ上)
- ⑩ FCC 用廃平衡触媒(触媒上のカーボンを燃焼させてな
いいわゆる廃触媒)
- ⑪ " " (270 メッシュフルイ下)
- ⑫ " " (270~150 メッシュ)
- ⑬ " " (150 メッシュフルイ上)
- ⑭ 粉状活性白土

2.2 実験方法

図1に示すような装置により試料 50g を正確に比重量し、ガラス管に入れ、下から脱湿した空気をガラスフィルターを通して送り、空気流量と触媒層における圧力降下および触媒

* 昭和 37 年 11 月 28 日受理

** 日本石油精製株式会社 Nippon Petroleum Refining Co., Ltd.

図1 実験装置の概略図

層の高さを測定した。ガラスフィルタ自体の圧力降下は最初に予備実験により求め、全体の圧力降下からこの分だけ差し引いた。ガラスフィルタの圧力降下は空筒基準の線速度10 cm/min, 20 cm/min に対しそれぞれ 0.2, 0.3 g/cm² 程度である。実験は最初の触媒層の密度を層に振動を与えることにより、種々変えて行ない、固定層から流動層に至る過程について測定を行なった。

3 実験結果

全試料のうちから下記の代表的4例について ΔP (流動床の

図2 ΔP と u_0 のチャート, 新触媒 325 メッシュフルイ下 図3 ΔP と u_0 のチャート, 新触媒 150 メッシュフルイ上 図4 ΔP と u_0 のチャート, 廃触媒 150~270 メッシュ 図5 ΔP と u_0 のチャート, 白土 図6 ρ_b と u_0 のチャート

圧力降下)と u_0 (空気の間隙速度) の相関関係を示した。

また図6には u_0 と ρ_b (触媒層のカサ密度) の関係を全試料について示した。ここで ρ_b は触媒試料の重量がわかっているため、触媒層の高さを測定することにより求められる。そしてこの ρ_b の変化は触媒層の膨張の割合を示している。これらの結果については後に説明するが、特に図2の圧力降下の激しい変動はチャンネリングの影響であって観察の上からも確認できた。

4 触媒粒子の各物理性状の算出

4.1 ρ_s (粒子の流動に対して有効な密度)

触媒のように孔ゲキのある粒子の密度は複雑であって、内部にある小さい孔ゲキは化学反応にはあずかるが、化学工学的な流動の立場より見たときには無視しうるようなものが多い。どこまでこれらの孔ゲキが流動に対して影響を与えるかを決定すること、すなわち流動に対する有効な粒子の密度を求めることは困難である。そのため孔ゲキのない粒子による固定層の圧力降下を求める式を、孔ゲキのある粒子に適用して、圧力降下の測定から逆に ρ_s を求めるようにした。かくして求めた ρ_s は触媒粒子の全孔ゲキを考えたときの真密度 (Skeletal Density) ではなく、化学工学的に有効な密度といえる。

小粒子の固定層の圧力降下の式は Ergun^{(1),(2)} によると、

$$\frac{\Delta P \cdot g_c}{L} = 150 \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} \frac{\mu u_0}{D_p^2} + 1.75 \frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} \frac{G_0 u_0}{D_p} \dots (1)$$

ΔP : 固定層の圧力降下

u_0 : 流体の線速度 (空筒基準)

L : " 高さ

G_0 : " 質量速度 (空筒基準)

ϵ : " 空間率

μ : " 粘度

D_p : 粒子の径

g_c : 重力定数

 図7 ΔP と u_0 のチャート, 新触媒 150 メッシュフルイ上

式(1)で ϵ , D_p , μ は一つの固定層では一定なため, a および b を定数として式(1)より式(2)が得られる。

$$\frac{\Delta P}{Lu_0} = a + bG_0 \quad (2)$$

また上式で $G_0 = \rho_g u_0$ より

$$\frac{\Delta P}{L} = au_0 + b'u_0^2 \quad (3)$$

実験の測定値より式(3)を求めてみる。一例として新触媒の 150 メッシュフルイ上の u_0 と ΔP (L は固定層で一定) の関係図を求めたところ, 図7を得た。式(3)よりみるとこの関係は2次曲線になるはずであるが, 図7よりわかるように直線関係となった。

これは他の試料についても同様であったが, この原因としては Ergun の式(1)の右辺の第2項は渦流等による Kinetic Loss を表わすものであって, 流動接触分解用触媒の固定層を流体が流れる場合には (R_s) が 10^{-3} 程度で層流範囲にあり, この第2項が無視されるためである。これ以上の流速になると触媒層は流動状態になる。

そこで層流の場合の固定層の式を適用して求めることにした。すなわち

$$\frac{\Delta P}{Lu_0} = 200 \frac{\mu}{D_p^2 \phi_s^2 g_c} \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} = a \quad (4)$$

ϕ_s : 粒子の形状係数 a : 定数

式(4)に $200 \mu / D_p^2 \phi_s^2 g_c = c$ (定数) を代入すると

$$\frac{\Delta P}{Lu_0} = c \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} = a$$

$\epsilon = 1 - (\rho_b / \rho_s)$ より

$$\frac{\Delta P}{Lu_0} = \frac{c \rho_b^2 / \rho_s^2}{(1 - \rho_b / \rho_s)^3} = \frac{c \rho_s \rho_b^2}{(\rho_s - \rho_b)^3}$$

ここで $c \rho_s = c_1$ (定数), $c_1^{1/3} = c_2$ (定数) とすると

$$\frac{\Delta P}{Lu_0} = \frac{c_1 \rho_b^2}{(\rho_s - \rho_b)^3} = a$$

$$\therefore \rho_b = \rho_s - c_2 (\rho_b^2 / a)^{1/3} \quad (5)$$

式(5)の関係が得られる。そこで実験により求めた各試料のいろいろなかさ密度における触媒層の $\Delta P / Lu_0 = a$ を求め, ρ_b と $(\rho_b^2 / a)^{1/3}$ の関係を算出し, 点テツしたのが図8である。

ここで式(5)より $(\rho_b^2 / a) = 0$ すなわち図8の各線の縦軸との交点の $\rho_b = \rho_s$ となり, ρ_s が求められる。このようにして求めた各試料の ρ_s を表1に記したが, 前述のようにこれはあくまで化学工学的に有効な触媒密度である。

4.2 D_p (粒径), ϕ_s (形状係数)

 図8 ρ_b と $(\rho_b^2/a)^{1/3}$ のチャート

前述の式(4)中に示される $\Delta P / Lu_0$ の項は実験により求められた。また ϵ は ρ_s および ρ_b よりわかり, μ , g_c も既知であるため $D_p \times \phi_s$ の値が求まる。一つの試料について前記のように固定層の密度を4種類ぐらいに変化させて測定を行なったので, これらのおおのについて $D_p \times \phi_s$ を求めたところ, $\pm 3\%$ の誤差範囲内で大略一致した。つぎに求められた $D_p \times \phi_s$ からそれぞれ D_p および ϕ_s を求めなければならない。

このためには固定層の状態からガス速度を漸次増加して, 流動が開始される点の状態式を利用した。流動の開始は固定層の圧力降下が増加して, 触媒層の全重量に相当する ΔP_w に等しくなったときに始まる。ここで

$$\Delta P_w = L_{mf}(1 - \epsilon_{mf})(\rho_s - \rho_F) \quad (6)$$

ρ_F : 流体の密度

m_f : 流動開始点の状態

したがって流動開始点では $\Delta P = \Delta P_w$ より

$$L_{mf}(1 - \epsilon_{mf})(\rho_s - \rho_F) = 200 \frac{u_{0mf} L_{mf} \mu (1 - \epsilon_{mf})^2}{D_p^2 \phi_s^2 g_c \epsilon_{mf}^3}$$

$$\therefore \rho_F u_{0mf} = \frac{0.005 D_p^2 \phi_s^2 g_c \rho_F (\rho_s - \rho_F) \epsilon_{mf}^3}{\mu (1 - \epsilon_{mf})} = G_{mf} \quad (7)$$

となる。また Leva は G_{mf} を求める実験式(8)を得ている。

この実験に使用した触媒粒子で式(8)の追試を行なったが, 実験誤差範囲内でよく合致することを認めた。

$$G_{mf} = \frac{0.0007 (R_s)^{-0.063} D_p^2 g_c \rho_F (\rho_s - \rho_F)}{\mu} \quad (8)$$

ここで目的は ϕ_s と D_p の関係を求めることにあるから, 式

表1 各種触媒の性状

触媒の種類		u_{0mf}^{*1} (計算より) cm/min	$(\Delta P - u_0)$ グラフより cm/min	D_p (計算より) μ	ϕ_s' (計算より)	ρ_s (計算より) g/cc	ϵ_{mf} (Apparent Bulk Density より)	$\Delta P_{obs}/\Delta P_w^{*2}$ ($\Delta P - u_0$ より) g/cm ²	$\Delta P_{obs}/\Delta P_w^{*2}$
新触媒	325 メッシュフルイ下	0.74	0.8	14.2	0.76	0.93	0.569	3.2	1.05
	270 メッシュ	1.13	1.1	17.4	0.85	0.94	0.536	3.0	0.99
	150~270 メッシュ	4.70	5.0	40.1	0.91	0.90	0.502	2.9	0.95
	150 メッシュフルイ上	10.70	11.0	67.5	1.15	0.75	0.430	2.9	0.95
	自体 混合されたもの	3.45	3.2	34.0	1.21	0.81	0.434	2.85	0.94
再生触媒	270 メッシュフルイ下	3.20	3.5	27.6	0.91	1.17	0.509	2.7	0.89
	150~270 メッシュ	7.51	6.3	45.3	1.00	1.14	0.455	2.6	0.85
	150 メッシュフルイ上	17.50	16.0	77.0	1.23	1.05	0.413	2.45	0.81
	自体 混合されたもの	6.05	5.6	37.7	0.88	1.24	0.508	2.6	0.85
廃触媒	270 メッシュフルイ下	3.90	3.5	32.9	1.23	1.07	0.430	2.5	0.82
	150~270 メッシュ	6.40	6.0	40.5	1.02	1.24	0.470	2.45	0.81
	150 メッシュフルイ上	15.5	12.5	67.5	1.20	1.135	0.422	2.4	0.79
	自体 混合されたもの	6.55	6.2	42.1	0.98	1.17	0.479	2.55	0.84
白土	活性粉状白土	1.43	1.5	19.1	0.95	1.12	0.505	3.4	1.12

*1 普通 G_{mf} (質量速度) で表わすが流体は一定の空気なのでこれを流速 u_0 (cm/min) に換算した。

*2 ΔP_w は 50 g の触媒を直径 4.56 cm 管につめたとき 3.05 g/cc となる。 $\Delta P_{obs}/\Delta P_w$ については (6.3) で述べる。

(7) と式 (8) を等しいとおいて簡便化し、式 (9) を得た。

$$5 \frac{\epsilon_{mf}^3}{1 - \epsilon_{mf}} \phi_s'^2 = 0.7 \left(\frac{D_p G_{mf}}{\mu} \right)^{-0.063} \dots \dots \dots (9)$$

式 (9) により得られた D_p と ϕ_s' の関係から、まず ϕ_s' を仮定し、先に求めた $D_p \phi_s'$ より D_p を求め、式 (8) より G_{mf} を計算して式 (9) が成り立つように ϕ_s' を変えて試行をくりかえし、 $D_p \phi_s'$ と同時に G_{mf} を算出した。これらの結果は表 1 に示した。

5 触媒粒子の物理的性状についての考察

表 1 の実験結果よりみて、流動開始点のガス速度は上述の計算値と ΔP と u_0 のチャートより求めた測定値が近似的に一致しているが、これは計算の妥当性を示すものである。次に ϕ_s' は形状係数の定義からみると 1 以上はありえないわけであるが、実験より計算した値は 1 以上のものがあり、これは計算式が主として孔ゲキのない粒子を対象としたものであるゆえ、この点に問題があると思われる。しかしここでは形状係数に 1 以上の値を示すものも粒子の形状の傾向を表わすものとして記載しておくことにした。したがって形状係数と呼ばずに、形状を表わす係数と記述することにした。

粒径 (D_p) と形状を表わす係数 (ϕ_s') と ϵ_{mf} (流動開始点の空間率) の関係を図 9 に示した。 ϵ_{mf} は D_p が大きく、 ϕ_s' が大、すなわち球形に近いほど小さくなっている。また D_p よ

図 9 D_p と ϕ_s' と ϵ_{mf} との関係

り ϕ_s' の与える影響が大きいことが了解しうる。

ϕ_s' と D_p の関係を図 10 に示したが、粒径が大きくなるとともに球形度 ϕ_s' は大きくなる傾向が認められる。これは大粒子ほど孔ゲキの形状におよぼす影響が小さいためと考えられ、また触媒別にみると新触媒に比較して再生、廃触媒のほうが球形度が大となっている。これは装置内で摩耗のために球形化し

図 10 D_p と ϕ_s' の関係

図 11 D_p と ρ_s の関係

たこと、コークスの付着のために孔ゲキの形状に及ぼす影響が少なくなったことの二つの原因が考えられる。白土は球形度が高いが、これは全体が球形化しているということではなく、孔ゲキが少ないためであると思われる、その形状は顕微鏡でみると触媒に比較して不規則である。廃触媒の小粒子のみは他の粒子の傾向と異なり球形度が高くなっており、この原因は後述する。

流動に関する粒子の密度 ρ_s と粒径との関係は図 11 に示した。これによると粒径が大きくなるにしたがい、 ρ_s は小さくなり、同一粒径では新、再生、廃触媒の順に大きくなっている。これは大粒径の粒子内部には孔ゲキが多くあるためと考えられる。孔ゲキの径と同じ径にまで破碎した小粒子を仮定してみると、粒子の ρ_s は真密度となる。シリカ-アルミナ系の触媒の真密度 (Skeletal Density) は 2.2 g/cc 前後で非常に大きい。再生、廃触媒の ρ_s が大きいのは孔ゲキ中にカーボンが保有されているためと思われる。廃触媒の小粒子のみは他の粒子の傾向と異なり球形度が高く、また ρ_s は小さい。これは実験誤差によるものではないかと考え、念のため同一実験をくりかえし行なったが、同様な結果が得られた。廃触媒の小粒子にはコークスの付着が多く、孔ゲキがふさがれるだけでなく、触媒表面もコークスで被覆されているためではないかと思われる。またこのコークスは油分が多く、触媒に比して密度は小さいと推定される。この実験で使用した廃触媒の各試料の触媒上のコークス含有量を測定したところ表 2 のように、270 メッシュフルイ下の小粒子のコークス含有率は 270 メッシュフルイ上の粗粒子のそれに比し高率を示している。

触媒のカサ密度はその充填の状態により異なるので、通常見かけのカサ密度 (Apparent Bulk Density) を慣用している。これは流動開始直前の層の密度で、容器に静かに触媒をそそぎこんだときのカサ密度に等しく、このカサ密度は装置運転上の重要な一要素である。各触媒については粒径と A.B.D. (Apparent Bulk Density) の関係を図 12 に示した。

表 2 廃触媒上のコークス含量

触 媒 の 種 類	触媒上のコークス wt %
廃触媒 270 メッシュフルイ下	1.83
" 270~150 メ ッ シ ュ	1.62
" 150 メッシュフルイ上	1.56

図 12 D_p と A.B.D. の関係

図 13 運転中における触媒性状の変化

すなわち粒径が大きくなるにしたがい A.B.D. はしだいに増加し、その後減少する。A.B.D. に影響する因子は ρ_s と ϵ_{mf} であって、 ρ_s が大、 ϵ_{mf} が小なるほど大となる。 ϵ_{mf} は ϕ_s' に大きく影響されるが、粒径が小さいときは前述のように ϕ_s' は小さくなり、 ϵ_{mf} は大きく、A.B.D. も小さいが、粒径が大きくなるにつれて ϕ_s' は大きくなり、 ϵ_{mf} は漸次小さくなり、A.B.D. も増加してくる。同時に ρ_s は急激に小さくなり、A.B.D. はこの影響を受けて再び小さくなる。

普通 A.B.D. を考える場合、粒径が大きくなるときの ϵ_{mf} の影響のみを考えて、 ρ_s の減少を無視するため、粒径が大きくなれば A.B.D. は大きくなると考えがちである。もちろん孔ゲキのない粒子で粒径の大小により ρ_s に変化のないものはかかる予想が成立する。

実装置の触媒の粒径分布の変化と A.B.D. の変化の状態を図 13 に示したが、粒径が 80 μ 以上の粗粒子の増加は A.B.D. の減少を示し、上の実験結果と一致した傾向が認められる。

6 流動層の特性

6.1 チャンネリング (Channeling)

図 2 ないし図 5 に示した実験結果の $4P$ と u_0 の関係をみると、325 メッシュフルイ下の新触媒と白土は流動開始後にもときどき $4P$ が急減しているが、150 メッシュフルイ上の粗粒子には全然その傾向が認められない。他の試料から得た細粒子にもこの傾向が認められた。これはチャンネリングの状態であって、肉眼的にもはっきり識別できる。文献⁹⁾によるとこの低下の割合でチャンネリングの程度を表わしているが、この減少の割合は時により非常に異なるので、これでチャンネリングの程度を示すことは不可能である。そこで新しく触媒層の膨脹の状態図を作り、それによりチャンネリングの程度を求める方法を試みた。層の膨脹は ϵ (空間率) に比例するが、膨脹割合を表わす指数として、 $(1-\epsilon)/\epsilon^3$ を使用すれば、完全流動の場合には、 $\log[(1-\epsilon)/\epsilon^3]$ は $\log G$ (ガスの質量速度) と直線関係になるので、実験より求めた値から G と $(1-\epsilon)/\epsilon^3$ との相関関係を対数目盛で点テツした。図 14 ないし図 17 にその代表的

図 14 G と $(1-\epsilon)/\epsilon^3$ のチャート, 新触媒 325 メッシュフルイ下 図 15 G と $(1-\epsilon)/\epsilon^3$ のチャート, 新触媒 270 メッシュフルイ下 図 16 G と $(1-\epsilon)/\epsilon^3$ のチャート, 再生触媒 150 メッシュフルイ上 図 17 G と $(1-\epsilon)/\epsilon^3$ のチャート, 白土

図 18 層の膨張特性線図 (270 メッシュフルイ下の新触媒の例)

な4例について記載した。

いま図15の270メッシュフルイ下の新触媒についてみると、図18のような傾向になっている。各曲線の番号1, 2, 3, 4はそれぞれ異なる触媒の充填の程度を示し、1がもっとも密につめた場合で、4は見かけのカサ密度(A.B.D.)に相当するようにもっとも希薄につめた状態を示す。図中A点までは固定床で膨脹せず、 $(1-\epsilon)/\epsilon^3$ も一定で垂直の線をたどる。A点に至ると流動が開始し、膨脹を始める。1の場合を見ると、A'→B'までは曲線は垂直に近く、ほとんど膨脹せず、B'に至り突然膨脹を始め、2, 3, 4の線に近づく。この急膨脹の程度は1→2→3の順で弱くなり、4ではほとんどなくなる。A'→B'に至る間はチャンネルングの状態を示し、チャンネルングにより、ガスのもつエネルギーが失われ、膨脹にはあまりそのエネルギーが利用されないで、膨脹の曲線は垂直に近くなるものと思われる。そしてある流速をこえると粒子の動きが非常に活発となりチャンネルングは消失し、急膨脹を始める。

そこでB', B'', B'''のチャンネルングの消失するガスの質量速度を完全な流動化にはいる質量速度(G_{cf})と定義してみた。

表3 u_{ocf}/u_{omf} の値

触媒の種類	固定床時の ϵ	u_{omf} (ΔP と u_0 グラフより) cm/min	u_{ocf} ($(1-\epsilon)/\epsilon^3$ と G のグラフより) cm/min	u_{ocf}/u_{omf}
新触媒	325メッシュフルイ下	0.403	0.18	大
		0.471	0.32	17.6
		0.525	0.52	2.4
		0.569	0.80	2.4
	270メッシュフルイ下	0.364	0.26	6
		0.441	0.49	3.4
		0.493	0.84	1.8
		0.536	1.03	1.03
	自体混合されたもの	0.321	1.0	3.7
		0.378	2.1	3.2
		0.434	3.2	3.2
		—	—	—
再生触媒	270メッシュフルイ下	0.394	0.86	3.4
		0.445	1.9	1.9
		0.505	3.5	3.5
		—	—	—
	自体混合されたもの	0.414	2.7	4.4
		0.465	3.6	5.0
		0.508	5.6	5.6
		—	—	—
	150~270メッシュフルイ上	—	—	—
		—	—	—
		—	—	—
		—	—	—
廃触媒	270メッシュフルイ下	0.287	0.79	2.0
		0.365	1.1	1.1
		0.430	3.5	3.5
		—	—	—
	150~270メッシュフルイ上	0.369	2.5	3.4
		0.428	4.0	5.4
		0.470	6.0	6.0
		—	—	—
	自体混合されたもの	0.379	2.5	4.0
		0.443	4.5	4.5
		0.479	6.2	6.2
		—	—	—
白土	活性粉状白土	0.320	0.29	大
		0.395	0.61	22
		0.455	0.81	17
		0.505	1.43	5
	—	—	—	—
		—	—	—
		—	—	—
		—	—	—
	—	—	—	—
		—	—	—
		—	—	—
		—	—	—

注1 新触媒 150~270メッシュフルイ上
再生触媒 150~270メッシュフルイ上
廃触媒 150メッシュフルイ上
についてはチャンネルングの傾向はない。

図19 ϵ と u_{ocf}/u_{omf} の関係

図20 D_p と u_{ocf}/u_{omf} の関係 (ただし同一の ϵ に対して)

そして ΔP と u_0 の関係より求めた流動開始点の G_{mf} との比 G_{cf}/G_{mf} をチャンネルングの程度を表す指数と定めた。

この比は比較的明確にわかり、理論的にもチャンネルングの程度を表す指数として妥当であると考えられる。

G と u_0 は実験の場合には同一の空気を使用するので、比例するため、便宜上 G の代りに u_0 を使用し、各試料について u_{ocf}/u_{omf} を求め、表3に示した。

図19には各試料の u_{ocf}/u_{omf} を固定床のときの ϵ に対して示した。当然各触媒とも ϵ が大、すなわち最初の詰め方がゆるいほどチャンネルングの傾向は低くなっている。図19より同一の ϵ に対する各試料の u_{ocf}/u_{omf} を求め、各粒径について点テツしたのが図20である。これによるとチャンネルングの傾向は粒径が小さくなるにしたがい急激に増加する。しかし 40μ 以上になるとほとんどなくなることがわかる。文献⁹⁾によってもだいたい 40μ がチャンネルングの限界とされており、前述の実験結果と一致することがわかった。図14と図17に示す325メッシュフルイ下の細粒子および白土の膨脹曲線ではかたくつめた場合、本実験の流速範囲内では完全流動に達せず、最もゆるくつめたときでさえチャンネルングを起す傾向を有する。これらの細粒子は最もゆるい場合でも粒子同志が干渉しあっていると思われるので、実験結果のばらつきや運転状態の変動がかなり大となっている。

白土は270メッシュフルイ下の新触媒と比較して粒径はわずかに大きい。図19に示すようにチャンネルングの傾向は逆に大きくなっている。これは前述のごとく粒子に孔がきくがきくので ϕ_s' は比較的大きいが、実際の粒子の形状は触媒に比

な流動状態にまで至らず、一部に流動化されない部分が残っているためと考えられる。特に実験に使用したようなある粒径分布の範囲をもつ粒子では理想値との差があらわれる。 $\Delta P/\Delta P_w$ の比が本実験では何により影響されるかを検討してみたところ、触媒層の高さ L に関係することがわかった。図 23 には層の高さ L と径 D_t の比に対して $\Delta P/\Delta P_w$ を点テツした。 D_t は一定であるため、 L/D_t の増加はすなわち L の増加となる。図 23 より L/D_t が増加すると $\Delta P/\Delta P_w$ も増えていることがわかる。原因として L の増加による壁との摩擦力の増大が考えられるし、また L の増加は層の膨脹の大きいことを示すので、層の膨脹により理想的な流動状態に近づいたとも考えられるが、さらに検討する必要がある。

7 総 括

以上流動接触分解用触媒の化学工学的な流動性状について研究した結果を報告した。最終的には運転に最適な粒子の形状を見つけたことが目的であるが、本研究ではその第1段階としていろいろな触媒粒子のもつ特性を解明した。

(1) いろいろな触媒粒子の物理的性状を実験と理論式の修正適用によって求めた。すなわち従来は流動に関係する密度や形状を表わす係数は触媒のように孔ゲキの多い粒子では決定することが困難であったが、固定床の圧力降下の式からこれを算

出し、新しく定義したこれらの物理的性状の数値を求めることを可能にした。

(2) 現用の触媒を一定粒径範囲のものに分け、それらのグループの物理的性状の相関関係を見いだした。特に粒径が大きくなるほど A.B.D. (見掛けかさ密度) は大きくなるという一般の通念が触媒には必ずしも適用されないことがわかった。これは実装置の触媒の変化の傾向にも見られる。

(3) 触媒の細粒子はチャンネルリング、粗粒子はスラッシングに似た異状膨脹の傾向を有するが、層の膨脹曲線を利用して、粒径および触媒の種類に対するこれらの傾向の関係を検討したところ、粒径 40μ がチャンネルリングと異状膨脹の境界になっていることが判明した。

(4) 流動層の圧力降下は容器の壁面により大きく影響される。

文 献

- 1) Ergun, Sabri, *Chem. Engr. Progr.*, **48**, 89 (1952).
- 2) Ergun, Sabri, *Anal. Chem.*, **24**, (2), 338 (1952).
- 3) Leva, "Fluidization", 1st Ed., 63 (1959) McGraw Hill, New York.
- 4) 山口, 石油誌, **4**, (1), 39 (1961).
- 5) Leva, "Fluidization", 1st Ed., 22 (1959) McGraw Hill, New York.
- 6) Matheron, G.L., W.A. Herbst, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, (6), 1099 (1949).