図4 k/ϕ vs L_f ($F_t=12.2$ cm/sec)

□: 塔径 4", ○: 塔径 3", △: 塔径 2"

モデルに基づいて F_{cv} の実験値を提出したが、Harrison ら⁸⁾ は、気泡径 D_b と F_{cv} との関係を理論的に解明して、Mathis らのデータの実験条件における D_b を算出した。(26) 式の中の D_b , F_{cv} にこれらの値を代入して、未知定数 k/ϕ を算出した結果を図4に示す。実験値は塔径 2~4 in, $L_f=2.53\sim30.5$ cm, $F_{cv}=3.68\sim74.2$ cm³/cm³・sec とかなり、広範囲な流動化状態の変化にもかかわらず、 k/ϕ の値はほぼ良好な一定値をとることがわかり、 $k/\phi=0.052$ ($F_t=12.2$ cm/sec) という値を得た。 k/ϕ の F_t に対する依存性の検討は、まだおこなっていないが、 F_t の依存性を小さいとすると、 F_{cv} は F_M に比例する。しかるに (8), (9) 両式によって示されるように、 F_M , 従って F_{cv} は F_t の変化によって最大値をもつことが予想されるが、Mathis ら⁷⁾ の反応実験による F_{cv} vs F_t の相関図も同様な傾向を示している。従っ

- 8) J. F. Davidson, D. Harrison, "Fluidised Particles", Cambridge University Press (1963) p. 111.

て、ここに展開された分割モデルが、より正確に流動層反応装置の挙動を解明するための有用な層模型であることがほぼ明らかになった。

使用記号

- a : 層単位体積当りの相の界面積 [cm²/cm³]
 A_T : 流動層の断面積 [cm²]
 C_b, C_e : 気泡相および濃厚相中の着目反応体濃度 [g-mol/cm³]
 C_0, C_1 : 入口および出口濃度 [g-mol/cm³]
 D_b : 気泡径 [cm]
 D_p : 粒子径 [cm]
 $(E_2)_b, (E_2)_e$: 気泡相および濃厚相中の軸方向混合拡散係数 [cm²/sec]
 F_b, F_e, F_t : 層単位断面積当りの気泡中、濃厚相中および空管の流量 [cm³/cm²・sec]
 F_c, F_{cv} : 拡散モデルにおける単位界面積当りおよび層単位体積当りのガス交換速度係数 [cm³/cm²・sec], [cm³/cm³・sec]
 F_M : 層単位断面積当りの逆混合の流量 [cm³/cm²・sec]
 K : 分割モデルにおける層単位体積当りのガス交換速度係数 [cm³/cm²・sec]
 k : 定数 [—]
 k_r : 反応速度定数 [cm³/g(cat)sec]
 k_r' : 反応速度定数 [1/sec]
 l : セルの高さ [cm]
 L_f : 流動層高さ [cm]
 $(P_e)_e$: 濃厚相におけるペクレ数 $= F_e L_f / (E_2)_e$ [—]
 $(P_e)_p$: 充填層におけるペクレ数 $= F_t L_f / E_z$ [—]
 u_{mf} : 流動化開始速度 [cm/sec]
 W_s : 触媒充填量 [g]
 Z : 軸方向距離 [cm]
 ρ_s : 触媒粒子の密度 [g/cm³]
 ε : 流動層の平均空隙率 (断面平均または層平均) [—]
 ε_{mf} : 流動化開始時の空隙率 [—]
 ϕ : 気泡の形状係数 [—]
 $d_s^* = l/L_f$ [—]
 サフィックス
 i : 任意の中間段
 n : 最上段

流動床によるタールピッチの連続式コークス化法

(昭和 39 年 8 月 31 日 受理)

上 牧 修・久 郷 昌 夫*

本方式は連続的で処理能力も大きい流動床法を応用して重質油のコークス化を行なうための基礎資料を得ようとするものである。装置はコークス化室と燃焼室の二つの流動床室からなり、燃焼室ではコークス化に必要な熱量を供給するため、コークスの一部が燃焼される。コークス化室の流動化ガスは炭酸ガス、窒素の混合物で 35~65 メッシュの種コークスを流動化させる。また燃焼室のそれは空気であり、この空気は燃焼用とコークス化室からコークスを燃焼室に運搬する他の二つの役目を持っている。

実験は 600~900°C の範囲で小型ベンチスケールの装置で行ない、大体、コークス 65%、分解油 27%、ガス 8% の結果を得た。コークスの収率はコークス化温度によりほとんど影響を受けず、品質は灰分 1%、揮発分 4% 程度のもので粒度も 35~200 メッシュと種コークスより細いものが生成されており、大体、電極その他の炭素材として十分使用可能と考えられる。分解生成油は比重 0.926、初留 98°C、乾点 238°C 等の性状を持ち、一方、分解ガスは流動化ガスで希釈されているため燃料としての価値は望めない。

以上の結果、並びにコークスの装置内滞留時間分布を検討した結果等と、バッチ式小型レトルトによる結果と比較し、装置のスケールアップの場合についての若干の考察を加えた。

1 緒 言

流動化法は操作の連続化や温度の均一性など多くの利点がある。本研究ではこの流動化法を応用して高純度の炭素原料であるタールピッチを高温で熱分解して、各種の炭素材の原料として需

要が年々急速に増加している粉コークスを連続的に製造するとともに、芳香族成分より成るピッチオイルと水素およびメタンを主成分とする分解ガスを回収する連続式ピッチコークス製造装置の開発を目的としている。もっとも、本法は石油工業において既に工業化されているのであるが、その基礎データ、運転諸条件については全く発表されていない。

本研究のために作成した反応装置は、ピッチ熱分解塔とコーク

* Osamu UEMAKI, Masao KUGO, 北海道大学工学部応用化学科教室：札幌市北 12 条西 8 丁目。

ス燃焼塔の2つの塔からなっており、コークスが熱媒体として2つの塔間を循環する方式であり、流動化ガスとして空気を使用した。本法は流動化の技術を最大限に利用したもので、従来の回分式装置に比較して処理能力が大きいこと、得られる製品コークスが均質でかつ35~100メッシュのほぼ球形のものであるため、輸送に便利なこと、粉碎の必要がないことなど多くの利点を持っている。以下にガラス管流動層装置による種コークスの流動化の基礎実験結果および小型実装置による結果を述べる。

2 ガラス管装置による流動化基礎実験

流動層反応装置でタールピッチを熱分解する装置を作成するためには、流動層の諸性質を知る必要がある。そこで実験の第1段階としてガラス管で小型の流動層装置をつくり、種コークスを流動粒子とし、これを常温常圧下で空気によって流動化させ、その流動状態を観察すると同時に流動化開始速度 (u_{mf})、流速と圧損失 (ΔP) の関係、整流器の流動状態におよぼす影響、粒子の滞留時間などを測定した。また整流器を使用しない拡散形流動層の性質を調べ、実装置への応用を検討した。

2.1 流動化および循環実験装置と方法

ガラス管装置による種コークスの流動化実験のフローシートを図1に示す。

図1 流動化実験装置

1: A塔, 2: B塔, 3: サイクロン, 4: 塔圧計, 5: 差圧計, 6: 排出管, 7: 循環パイプ, 8: 輸送管, 9: ガスノズル, 10: オリフィス, 11: 整流層, 12: 脱水剤, 13: 空気タンク, 14: ブローア: 15: コークスタンク

装置の大きさはウォールエフェクトが現われないように考えて塔の直径を55mmとし、これを装置の設計基準とした。計算による本装置の最大流動コークス量は150g、コークス循環量は毎秒7.5gである。なお流動粒子である石油コークスは粒径が35~65メッシュ、密度が1.658、形状係数が0.690である。

ブローアでタンクに貯蔵された空気は流量を調節されてシリカゲルの脱水管に入り、水分を除去されてオリフィス計を通る。オリフィス計で流量を測定された空気はA塔へ送られる。A塔の底部には整流層として小石が2cmの高さに充填されており、その上に鉄製の多孔板が支持されてある。空気はこの整流層と多孔板で流れの分布を均一にされ、多孔板上のコークスを流動化の状態

に保つ。A塔の溢流管から降下したコークスは輸送管に送られ、輸送管の途中にあるガスノズルから吹きこまれる空気によってB塔へ運ばれる。B塔には整流器はなく、底部は拡散形流動層となっており、コークスはノズルより吹き込まれた空気により流動化状態を保つ。このようにA塔よりB塔に運ばれてきた種コークスはB塔で流動化しつつ、A-B両塔間の圧力差により循環パイプを通してA塔に戻される。なお連続的にコークスの排出をおこなう場合はB塔の排出管よりコークスを取り出す。

2.2 流動化実験の結果とその解析

(1) 整流器の流動状態におよぼす影響 整流器として100メッシュ金網、65メッシュ金網および孔数の多い多孔板 (1.7mmφの孔, 0.24cm²につき1個以上のもの) を用いた場合、良好な流動状態は得られず、中心部の吹き抜けが目立つ。しかしあまり孔数が少な過ぎても流動しない粒子が多くなるので不适当であり、結局このコークスの流動実験では2.6cm²につき孔1個 (1.7mmφの孔) の多孔板が良好な結果を与えた。

なお、これまでに直径8.5cmφの流動層で平均粒径0.04mmのシリコン粉末を空気で流動化させた場合6.45cm²につき孔1個 (1.32mmφの孔) の多孔板を用いたときに、安定な流動層が得られた例¹⁾や直径5.0cmφの流動層で平均粒径0.43mmの砂を空気で流動化させた場合、1cm²につき孔1個 (1.0mmφの孔) 以下の多孔板を用いたときに安定な流動層が得られた例²⁾などが報告されており、本実験もほぼこれらの報告と似たような結果である。

(2) 流速と圧損失の関係 周知のように流速と差圧の関係は

図2 流動層の圧損失と流動化ガスの流速

A: 層高6cm, B: 層高5cm, C: 層高4cm, D: 層高3cm, E: 層高2cm

実線: 測定値, 破線: 理論値

- 1) E. W. Grohse, A. I. Ch. E. Journal 1, 358 (1955).
- 2) 竹田, 化学工学 21, 125 (1957).

内部を見ることのできない流動層反応装置を運転する場合には、非常に重要であって本実験では図2のような流速と圧損失の関係が得られた。

図2に示されるように流動層の圧損失はある特定の流速範囲ではほぼ理論値と一致するが、流速が小さい範囲やまた流速の大きい範囲では理論値より低いことが認められる。これは流動化開始初期においてはコークスは完全に流動化せず、その一部が整流器上に静止しているためであり、逆に流速が十分に大きい場合には小粒子の飛び出しが激しく、層内のコークス量が減少するためである。この図より流動化開始速度 (u_{mf}) が 3.5 cm/sec, 最適流速 (u_0) が 20~28 (cm/sec), 粒子の飛び出し始める流速 (u_c) が 32 (cm/sec) であることがわかる。これらの数値はこれまでに提出されている実験式³⁾で求めた計算値とかなりよく一致している。

(3) コークス循環実験 実験結果の一例をあげるとA塔内で 64 g, B塔内で 46 g のコークスが流動している場合、両塔間の圧力差を 1.5 (g/cm²) に保つと、毎分 27 g のコークスが循環することが確かめられた。このようにコークスの循環実験は両塔間の圧力差を適当に保つことにより行なわれることがわかった。ただし、コークスの循環量や両塔の滞留量をあまり自由に变化させることはできないようである。

(4) 粒子滞留時間の測定 図1に示したフローシートにより連続的にコークスを供給、排出している流動層中にトレーサとして硫酸アンモニウムをA塔のコークス供給槽から流入し、この硫酸アンモニウムがB塔の排出管から排出されるに要する時間を測定し、この流動層でのコークスの滞留時間とした。その実験結果を図3に示す。

なお、図中の実線はこの2塔式流動層で流動しているコークスの全量が単管流動層で完全混合の状態と仮定して、それから理論的に求めたコークスの滞留時間で次式を用いた。

$$\int_{\theta_p=0}^{\theta_p} (nd\theta) E_1(\theta_p) d\theta_p = (nd\theta) \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{\theta_p}{\bar{\theta}}\right) \right\}$$

縦軸には積算排出割合をとってある。

このように2管式装置での滞留時間の算出にも単管の場合の式を適用しても大して違いはないと考えられる。なお、流動層内の

図3 溢流粒子の積算排出割合

石油コークス 35~65 メッシュ 実線：理論値
平均滞留時間 $\bar{\theta}=9.3$ min 破線：実測値

粒子群分散状態の完全混合およびピストン流からのずれの程度を次式⁴⁾

SG = 完全混合からのずれ = 実測値 $F(\theta_p)$ と完全混合の場合の $F(\theta_p)$ 間の面積

$$HB = \text{ピストン流からのずれ} = \frac{1}{\bar{\theta}} \int_{\theta_p=0}^{\theta_p=\infty} F(\theta_p) d\theta_p$$

で定量化し、グラフの面積比よりその大きさを比較してみると、 $SG=1$ に対して $HB=12$ となり、本流動層では完全混合に近いことがわかる。

(5) 拡散形流動層の性状の検討 タールピッチを流動層反応装置で熱分解させるために、本実験ではノズルを用いて反応塔内のコークス上にピッチを噴射する。この場合最も懸念されるのは、燃焼室流動床の形成にあたって、反応塔で噴射されたピッチ中の未分解のピッチが、燃焼室流動床の整流器上に付着して、整流器の働きを阻害することである。

そのため燃焼室には整流器を持たない拡散形流動層の応用を考え、その性状を調べた。すなわち拡散角 ϕ をいろいろと変えたいくつかの拡散形流動層容器を作り、その流動特性を調べた。拡散角は 20 度、25 度、30 度、35 度、40 度、60 度と 6 種類を選んだ。実験結果によると 30 度以下のものでは層中心部と管壁付近

図4 円筒形流動層と拡散形流動層の圧損失の比較

—：円筒形，○—○：拡散形
(a) : $W_s=100$ g, (b) : $W_s=200$ g, (c) : $W_s=300$ g

3) 国井, “流動化法” 日刊工業新聞社 (1962) p. 104.

4) 国井, “流動化法” 日刊工業新聞社 (1962) p. 152.

との流動状態がはっきり異なり、良い流動状態は得られなかった。35 度以上の拡散角では良好な流動状態が得られた。しかし、拡散角が 50 度以上になると流動コークス量に対して層高が比較的小さくなるために、中心部でのガスの吹き抜けが目立ち不適当である。結局最良拡散角として 40 度を得た。

なお、拡散型流動層容器の最良拡散角についての竹田²⁾の報告では、47 度の拡散角を最適としている。また 40 度の拡散角をもつ拡散形容器での流動層の圧損失とガス流速（空塔基準）の関係を図 4 に円筒形流動層での値と比較して示す。

このように同じ重さのコークスを流動させる場合、拡散形流動層の方が円筒形流動層に比べてその圧損失はかなり小さいことが認められる。拡散形流動層の特徴は粒子の混合が良好であること、比較的少ないガス量で、良好な流動層が得られること、圧損失が円筒形のものより小さいことなどであり、整流器を用いた流動層と同じ程度に良好な流動状態が得られるが、一面その最適操作範囲が非常に制限される欠点がある。

3 コークス化実験装置と方法

これまでに述べてきたガラス管装置によるコークスの流動化基礎実験と、レトルトによるピッチの熱分解反応の基礎データに基づいて連続式ピッチコークス製造装置を作成して実験を行なった。出来るだけ少量のガスで流動化を行なわせたいので反応塔、燃焼塔共に拡散形容器を採用し、拡散角は 40 度とした。塔径はノズルの噴射角を基準にして決定した。反応塔の直径は 14.3 cm である。ピッチを噴射するノズルはジーゼル機器(株)製の NDN 30 S1 型で噴射角は 30 度、噴油圧力は 60~120(kg/cm²) である。この 2 塔式反応装置のフローシートを図 5 に示す。

この 2 塔式反応装置は反応塔と燃焼塔からなっており、反応塔内の種コークスは窒素 80%、炭酸ガス 20% の混合ガスにより流動化の状態に保たれている。この流動化状態の種コークス上に原料ピッチをノズルより噴射して、コークス化をおこなう。生成したコークスはロータリーバルブによって燃焼塔へ送られる。燃焼塔では底部より空気を吹き込んで生成コークスを流動化させながら、その一部を燃焼させ反応に必要な熱量を得る。燃焼塔で高温

図 5 2 塔式反応装置のフローシート

1: ナフサタンク, 2: ピッチタンク, 3: 循環ポンプ, 4: 噴射ポンプ, 5: コークスタンク, 6: ノズル, 7: 反応塔, 8: 燃焼塔, 9: ロータリーバルブ, 10: 空気予熱器, 11: 循環ガス予熱器, 12: オリフィス, 13: ブローア, 14: 循環ポンプ, 15: 循環ガスホルダー, 16: 受器, 17: サイクロン, 18: スクラバー, 19: 油タンク, 20: 循環ポンプ, 21: 凝縮器

となったコークスは燃焼塔と反応塔間の圧力差によって、反応塔へ戻され、反応塔内に熱を供給して反応温度を維持する。

このようにコークスは反応塔および燃焼塔内で流動化しつつ熱媒体として両塔間を循環している。製品となるコークスは燃焼塔の排出管より取り出す。またピッチの熱分解により生成したピッチオイルとピッチガスは流動化ガスに伴われて反応塔の外へ導かれ、ピッチオイルは凝縮器で凝縮し受器に集められる。一方、ピッチガスはスクラバーで洗浄された後、循環ガスホルダーに貯蔵され、循環ポンプで反応塔の流動化ガスとして再び反応塔へ送られる。なお装置の能力は流動コークス量が 400 g、循環コークス量が毎時 12.6 kg、ピッチの処理量が毎時 1 kg である。

4 実験結果とその解析

4.1 試料

(1) タールピッチ 本実験に用いたタールピッチは富士鉄室蘭製鉄所で製造された中ピッチで、その性状を表 1 に示す。

表 1 原料ピッチの性状

軟化点	68.5℃
密度(測定温度 100℃)	1.29
粘土(測定温度 130℃)	638 cp
工業分析値	
固定炭	46.44%
揮発分	53.44%
灰分	0.12%

(2) ソルベントナフサ 原料のピッチは軟化点が 68.5℃ の中ピッチであるため、パイプ中を輸送することが非常に困難であった。それでピッチの粘度を下げるために、ピッチにソルベントナフサを加えてみた。その結果は満足すべきもので、ピッチを単独で用いた場合よりも噴射操作が非常に容易になった。実験に用いた原料はすべてピッチが 70%、ナフサが 30% のピッチ-ナフサ混合物である。なお、このソルベントナフサを窒素と炭酸ガスの混合気体中で約 800℃ で熱処理を行なってみたが、その結果によるとソルベントナフサは単なる熱処理では分解を受けないことが認められた。ソルベントナフサの組成は、ベンゼン 3%、トルエン 28%、キシレン類 69% で、比重は 0.855 である。

(3) 種コークス 実験のスタート時に用いた種コークスは 35~65 メッシュの石油コークスで真比重が 1.662、工業分析値は揮発分 0.4%、灰分 0.5% である。

4.2 2 塔式反応装置の実験結果

運転条件と実験結果の数例を表 2 に示す。

4.3 熱分解温度とピッチのコークス化率

熱分解温度とピッチのコークス化率の関係を図 6 に示す。なおピッチのコークス化率は反応塔内に吹き込まれたピッチのうち熱分解を受けてコークスになったものの割合(製品コークス+燃焼コークス)で表わした。コークス化率は 65% 前後で分解温度が高くなると減少していく傾向がみられる。

4.4 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コークス、ガス、オイルの収率の関係を図 7 に示す。この図に示されているように、本装置での製品コークスの収率は 35% 前後であり、燃焼に使われるコークスの量は約 30% である。一方ピッチオイルは 700℃ で 27%、900℃ では 29% と温度と共にやや増加の傾向がある。ピッチガスの収率は 5~9% であって、その収量は

表2 2塔式反応装置での実験結果の数例

		No. 26	No. 24	No. 28
運転条件	反応塔温度 (°C)	903	845	752
	燃焼塔温度 (°C)	910	910	812
	反応塔圧力 (mmH ₂ O G)	90	140	165
	燃焼塔圧力 (mmH ₂ O G)	100	160	280
	反応塔内ガス流速 (cm/sec)	13.3	12.8	19.2
	燃焼塔内ガス流速 (cm/sec)	29.8	28.3	25.8
	反応塔内流動コークス量 (g)	300	300	300
	燃焼塔内流動コークス量 (g)	200	200	200
	循環コークス量 (kg/hr)	9.0	9.0	9.0
	原料処理量 (g/hr)	1080	1080	1080
実験結果	製品コークス量 (g/hr)	243	255	268
	燃焼コークス量 (g/hr)	230	230	230
	ピッチオイル量 (g/hr)	216	208	209
	ピッチガス量 (g/hr)	66	62	48
	損失 (l/hr)	228	220	185
物質収支	入量			
	中ピッチ (g)	100	100	100
	ソルベントナフサ (g)	43	43	43
	製品コークス量 (g)	32.2	33.8	35.6
	ピッチオイル量 (g)	28.7	27.5	27.5
	ピッチガス量 (g)	8.5	8.2	6.4
	燃焼コークス量 (g)	30.6	30.5	30.5
	ソルベントナフサ量 (g)	39.4	39.7	40.7
	損失 (g)	3.6	3.3	2.3
	出量			
収率	製品コークス (%)	32.2	33.8	35.6
	ピッチオイル (%)	28.7	27.5	27.5
	ピッチガス (%)	8.5	8.2	6.4
	燃焼コークス (%)	30.6	30.5	30.5

図6 ピッチのコークス化率

図7 分解生成物の収率

A: 製品コークス, B: 燃焼コークス, C: ピッチオイル, D: ピッチガス

8 ピッチ当り 250~300 ml である。

4.5 製品の性状

(1) ピッチコークスの性状 製品ピッチコークスの粒径分布状態を表3に示す。

このように製品コークスの粒径分布は熱分解温度にほとんど影響されず、種より大きくなるものはほとんどなく、種と同じ粒径のものが約48%、種より小さい粒径のものが、約52%となっている。製品コークスの工業分析値によると、その灰分は熱分解温度に関係なく約1%で一定であるが、揮発分は図8に示すように

表3 コークスの粒径分布

粒径 温度(°C)	35メッシュ より大きい もの	35~65メッシュ のもの	65~100メッシュ のもの	100メッシュ より小さい もの
655	0.3%	46.2%	43.7%	9.8%
752	0.4%	48.5%	45.8%	5.3%
830	0.6%	47.9%	43.7%	7.8%
903	0.2%	43.7%	44.7%	11.4%

図8 ピッチコークスの揮発分

A: 種より大きいピッチコークス
B: 種と同じ大きさのピッチコークス
C: 種より小さいピッチコークス

熱分解温度が高くなるにしたがって減少していく傾向があり、また粒径の小さい製品ほど揮発分は少ないことがわかる。

(2) 分解ガスの性状 2塔式装置ではピッチガスは循環ガスと混合するため、水素やメタンなどの有効成分が1%以下の濃度にまで希釈され、工業的に利用できない。例えば熱分解温度が800°Cの場合のガスの組成は窒素81%、炭酸ガス16%、水素1%である。

(3) ピッチオイルの性状 ピッチオイルには溶媒のソルベントナフサが多量に混ざるために、正確な性状を知ることはできなかった。ただその概略値として比重0.920~0.950、初留点98°C、乾点280°C、留出率85%を得た。

5 考察

タールピッチの熱分解反応の速度論的基礎データを得るために反応時間を簡単に定義することができる回分式反応装置でピッチの熱分解反応をおこなった。すなわち、鉄製レトルトでピッチを熱分解させ、分解生成物の収率や性状が反応温度、反応時間によって如何なる影響を受けるかを調べた。

なお、タールピッチの熱分解反応の反応量は正しくは原料ピッチに対して、未反応ピッチ量を測定して、その差から決定すべきであるが、この実験装置では未反応のタールピッチが反応生成物のピッチオイルと混合し、分離定量することが不可能なため、本実験では便宜的に原料ピッチ中の揮発分の量と製品コークス中の揮発分の量に注目し揮発分の減少量を反応系物質の反応量とした。実験結果は表4に示す通りである。

ピッチの熱分解反応にも一般の等温均一反応の速度式が適用できるものとする、反応速度式は

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^n = k(C_A - x_A)^n$$

とかけるから試算法により n を決定する。なお n を求める場合には、積分法を用いた。そして $n=2$ のとき、すなわち次式

表4 反応条件と揮発分の減少量

反応温度(℃)	800			900			1000		
	10	30	50	10	30	50	10	30	50
反応量 x_A	43.77	44.17	44.43	44.24	44.57	44.76	44.55	45.0	45.35
製品コークス中の揮発分(%)	4.80	4.56	4.36	4.05	3.70	3.66	3.12	2.94	2.40

$$\frac{1}{C_{A_0} - x_A} - \frac{1}{C_{A_0}} = kt$$

を用いて、 $1/(C_{A_0} - x_A)$ 対 t を点綴した時図9に示すように直線が得られたので、この反応は2次反応として取り扱うことができる。なお図9において測定値3点間に直線関係を適用することは非常に大胆なことであるが、一般に n 次反応を考えた場合、 $n \geq 4$ の反応例は今日まだ確認されていないことや、また零次反応は不均一触媒反応では例が多いが、均一非触媒反応では例がないこと⁵⁾等を考慮すると、この場合考えられる反応次数は1次、2次、3次であり、従ってこれらの3つの場合について比較検討してみると、2次と仮定した場合に最も良く直線関係を示すので $n=2$ と決定した。

また、各直線の勾配から速度定数 k を求めてみると、800℃では $k=0.0250$ 、900℃では $k=0.0433$ 、1000℃では $k=0.0550$ となる。またこの k を用いて図10に示すごとく、この反応のみかけの活性化エネルギーを求めると、 $\log k$ と $1/T$ のグラフより $E=10.7$ kcal を得る。

さて、連続式運転の場合の反応時間は流動層であるから、粒子排出頻度分布関数 $E(\theta_p)$

$$E(\theta_p) = \left(\frac{1}{\theta}\right) \exp\left(-\frac{\theta_p}{\theta}\right)$$

によって表わされるごとく、あらゆる滞留時間をもつ粒子が指数関数的な割合で混入しており、したがって、反応率の異なる粒子の混合体とみてよい。本装置で

はコークスは粒子が完全混合であると仮定して理論式を用いてその滞留時間を求めると次のような滞留時間分布を持っている。

表5 コークスの滞留時間と積算排出割合

θ_p	$F(\theta_p)$
10 (min)	7.69 (%)
25 (")	18.13 (%)
50 (")	32.97 (%)
75 (")	45.12 (%)
125 (")	63.20 (%)

ところで、先のガラス管装置での滞留時間実験結果より実装置での粒子滞留時間の完全混合からのずれを考えると、平均滞留時間より短かい時間で排出される粒子の割合が一般に理論値より小さく、流動粒子が完全混合の場合よりやや長く装置内に滞留する傾向があることが推察される。しかも、連続式装置での平均滞留時間が125分であるから、先の回分式反応装置の場合より一般に反応時間は長くなっており、製品コークス中の揮発分は連続式の方が回分式のものより小さくなるのが期待される。それで次表に回分式の揮発分と連続式での揮発分を比較して示す。

表6 製品コークスの揮発分の比較

装置別	粒 径	反応時間 (min)	揮発分1 (%)	揮発分2 (%)
回 分 式		50	4.36	3.66
連 続 式	65メッシュより小さいもの	125	3.20	2.80
連 続 式	65メッシュより大きいもの	125	4.20	3.80

揮発分1は反応温度が800℃の場合
揮発分2は反応温度が900℃の場合
連続式の反応時間は平均滞留時間をとる。

このように、コークスの揮発分は予想された値となり、実装置でも流動粒子はかなり完全混合に近い状態で流動化していると考えて良く、実装置の設計に際しても先の完全混合での滞留時間分布関数式を用いてもさしつかえないと考える。

なお、粒径の大きいものが揮発分が多いが、これは小さい粒径のものに比較して滞留時間が比較的短かいためと考えられる。

6 総 括

以上報告したように、流動層反応装置を用いて連続的に粉状ピッチコークスを製造することができたが、製品の性状や収率に関してはあまり満足すべき結果ではないと考える。

本装置では熱媒体として両塔間をコークスを循環させる方式を採用したが、この方式の最大の利点は塔内温度を均一に保つことができることである。この操作はロータリーバルブと両塔間の圧力差を利用することによって円滑に行なうことができた。また流動化状態のコークスは恰も液体の如き性状を示し、その供給、排出は容易に行ない得る。

なお、本装置の欠点は2つの塔を用いているため熱損失が大きく、またコークス燃焼反応に必要な空気量とコークスの輸送、およびその流動化に必要な空気量とが一致しなければならないため、操作条件がかなり限定されることである。従って、本実験では生成コークスの半分以上を熱源として消費してしまった。しかし、このような欠点は工業的規模の装置では解決され得ることである。なお、本研究室では現在これらの欠点を解決するために1つの塔でコークスの燃焼反応とピッチの熱分解反応を行なわせ、流動化ガスとして水蒸気を用いる単管式装置を開発中である。

(昭和39年3月、日本化学会第17年会講演；昭和39年4月、化学工学協会第29年会講演)

5) 井本, “反応工学計算法” 朝倉書店 (1962) p. 37.

図9 t 対 $1/(C_{A_0} - x_A)$ 図 図10 $1/T$ 対 $\log k$ 図