る熱量の他に H/C の効果も考慮しなければならないことがわかった。

(昭和 45 年 4 月 6 日, 日本化学会第 23 年会発表)

本研究中, 炭素の構造について御助言を下さいました九州大学

工学部大石行理教授ならびに同加藤昭助教授, 実験に協力された千崎好道氏に感謝申し上げます。また, 本研究の費用は文部省科学研究費補助金(昭和 42 年度試験研究費)によった。深く感謝の意を表する。

二塔式噴流層による石油類(灯油, 重油, 原油)の熱分解

(昭和 45 年 12 月 12 日 受理)

上 牧 修・藤 川 昌 久・久 郷 昌 夫^{*1}

噴流層を応用した内熱方式の重質油分解炉を開発する目的で, 二種類の分解炉を作成して灯油, 重油, 原油の熱分解実験を行った。実験条件は反応温度 $600\sim 850^{\circ}\text{C}$, 接触時間 $0.2\sim 0.5$ 秒であり, 噴流化ガスとして熱分解を行なう反応塔には水蒸気を, 析出炭素の燃焼を行なう燃焼塔には空気を用いた。

実験結果より燃焼塔に流動層を応用した分解炉では, 燃焼ガスの反応塔への混入量は吹き込み空気量の $5\sim 15\%$ であるが, 噴流層を二塔用いた分解炉では, 混入量を 5% 以下に保ちつつ粒子を円滑に循環できることを認めた。また二塔式噴流層分解炉の運転操作は, 循環粒子量がガス流速, 粒子層高などによって調節できるので比較的容易であるなど, 噴流層分解炉の特徴を明らかにした。この方式によればエチレンの最大収率は原油で 32% , 灯油で 41% , 重油で 33% であった。さらに熱収支計算より原油を分解原料とした場合には, 内熱方式が可能であることを確かめ, 非常に短い反応時間が要求される重質油の熱分解に二塔式の噴流層分解炉が応用できることを示した。

1 緒 言

近年エチレンプラントの普及と大型化による原料としてのナフサの不足のため, 灯油や原油がエチレン製造の原料として注目されるようになってきた。しかし沸点の高いこれらの留分や原油を直接熱分解の原料として使用するためには, 従来の管式炉に代る新形式の分解炉の開発が必要であり, 現在固体粒子を熱媒体とする流動層, および移動層方式の熱分解炉の開発が進められている。

著者らはさきに噴流層を応用した外熱式の分解炉を開発して, ナフサ, 重油, 原油の熱分解実験を行ない, 生成物の収率に及ぼす反応温度や接触時間などの影響を詳細に調べ, 非常に短い反応時間が要求されるエチレンを目的とする重質油の熱分解反応に噴流層の応用は極めて有効であることを認めた¹⁾。

本研究では工業装置として要求される内熱方式を採用した分解炉を作成して灯油, 重油, 原油の熱分解実験を行ない, 噴流層を応用した分解炉の特性を明らかにするとともに, 内熱方式の熱分解炉における粒子循環および熱収支についての検討を行なった。

2 分解炉および粒子循環運動の基礎実験

分解炉内に直接反応熱を供給する内熱法には, 部分燃焼法と熱媒体循環法があり, 部分燃焼法としては BASF の流動層プロセスが, 熱媒体法としてはルルギのサンドクラッカーなどが知られている²⁾。本研究では熱分解によって生成する析出炭素を熱源として利用すること, および分解生成ガスの希釈を防ぐため生成ガスと燃焼ガスの混合を最小限に抑えることに重点をおき, 以下に示す二つの分解炉を作成した。

2.1 分解炉 A (単塔式)

分解炉 A は図 1 に示すように原料油の熱分解を行なう内塔(噴流層)と析出炭素の燃焼を行なう外塔(流動層)より成っており, 熱媒体粒子が, この両塔間を循環する方式である。図に示されているように, 内塔には中央部に傘と 2 個の粒子流出口が, また傘下には 2 個の粒子流入口がある。一方, 外塔は独立した二つの燃焼室からできていて, 各室には粒子の流入口と流出口が 1 個ずつあけられてある。粒子はこれらの粒子出入口を通して内-外塔間を循環している。分解炉 A では両塔の接続部の粒子出入口部に粒子の移動層をつくり, 循環する粒子で塔の連結部をシールして塔間のガスの混合を防止している。粒子の流れは図 1 の矢印で示すように, 噴流化ガスによって層上部の傘上に吹き上げられる内塔粒子は傘上で噴流化ガスと分離されたのち, 内塔の管壁にけられた排出口よりガスシール用の移動層を通して外塔の流動層に流れこむ。外塔内の粒子は流動化ガスにより流動化の状態に保たれつつ, 外塔内側の粒子戻り口まで運ばれ, ガスシール用の移動層を通して内塔の傘下へ戻されて, 再び循環を繰返す。

図 1 分解炉 A

本装置による熱分解実験に先立ち, 図 1 の分解炉と同じ大きさの透明アクリル製のモデル装置を作成して常温の空気による基礎

^{*1} Osamu UEMAKI, Masahisa FUJIKAWA, Masao KUGO
北海道大学工学部応用化学科: 札幌市北 12 西 8.

1) 上牧 修, 藤川昌久, 久郷昌夫, 工化, 73, 453 (1970).

2) 宮原儀男, 小沢篤二, 石油誌, 3, 317 (1960).

実験を行ない、粒子の循環運動に及ぼす粒子流出口とガスシール用移動層部の位置や構造、両塔を流れるガス速度、両塔間の圧力差などの実験条件の影響を詳細に調べた。

図2は実験結果の一例で、内塔および外塔の粒子滞留量に及ぼす噴流化ガス流速の影響を示したものである（図では粒子滞留量の変化を層上下の差圧の変化で示した）。図より明らかなように噴流化ガスの流速が低いときは（ $u_0 < 1.5 u_{ms}$ ），粒子の吹き上げ量が少いため、分解炉内の粒子の大部分は内塔内に存在したままで粒子の循環量は少く、外塔の粒子滞留量はあまり増加しない。一方、噴流化ガスの流速が大きすぎると（ $u_0 > 2.4 u_{ms}$ ），傘上に吹き上げられる粒子量が塔の連結部で処理できる量よりも多くなるため、傘上の粒子量は次第に増加してゆき、傘上にも噴流層が形成されるようになる。さらに流速が増加すると内塔傘下の粒子量が減少して層高が粒子戻り口より低くなるため、内塔より外塔へのガスの吹き抜けが起こり、粒子の循環運動は、非常に不安定となる。

図2 分解炉Aにおける粒子滞留量と内塔ガス流速の関係
(1): 内塔粒子滞留量 (2): 外塔粒子滞留量
ガラスビーズ (0.7 mm), 噴流層高 36 cm, 外塔ガス流速 2.5 m/sec
A: 循環量少量, B: 良好な循環状態, C: 二段噴流形成
D: 外塔より内塔への粒子の戻りが止る

このように噴流化用のガス流速が粒子の循環運動に大きな影響を及ぼすことが明らかになり、粒子の循環運動に最適なガス流速が存在することが示された。この最適噴流化ガス流速は傘の位置が一定の場合には、内塔に滞留する粒子量（層高）によって異なり、図3に示されるように、層高の増加とともにその範囲は狭くなっていく。また内塔と外塔の圧力差の粒子循環運動に及ぼす影響をしらべた実験によれば、本装置では循環粒子にヘッド差があるため外塔圧を内塔圧より 40~60 mm H₂O 程度高い状態に保たなければ、粒子の循環は円滑に行なわれず、それより低い圧力差の場合には外塔より内塔への粒子の戻りが困難となるため、外塔粒子の滞留量が次第に増加し、円滑な粒子循環が行なわれないことが観察された。

さらに炭酸ガスをトレーサーとして塔間のガスの混入状態を調べたが、最適条件下での外塔より内塔へ流入するガス量は外塔へ吹き込まれた空気量の約 10% 程度であった。

分解炉Aでは粒子の吹き上げ高さおよび吹き上げ量を規定する内塔ガス流速とガスの混入量および循環粒子のヘッド差を調節する両塔間の圧力差が粒子の循環運動に大きな影響を及ぼすが、外塔の流動化ガスの流速の影響はあまり大きくないことが明らかになった。このように粒子の出入口部とガスシール用の移動層部の

図3 分解炉Aにおける内塔の粒子層高と最適内塔ガス流速の関係

A: 循環量少量, B: 良好な循環状態, C: 二段噴流形成
D: 外塔より内塔への粒子の戻りが止る

位置と大きさを適切に設計し、実験条件を最適値に保つことにより、分解炉Aでは粒子循環量を 5~8 [kg/min], 混入ガス量を吹き込みガス量の約 10% に抑えつつ、粒子を円滑に循環できることを認めた。

2.2 分解炉B（二塔式）

分解炉Bは後の図6の実験装置フローシート中に示されるように、原料油の熱分解を行なう反応塔と析出炭素の燃焼を行なう燃焼塔が完全に分離された形式で、熱媒体粒子は連結管を通して両塔間を循環する。分解炉B（両塔とも直径 180 mm, 高さ 1000 mm, 連結管直径 36 mm）では反応塔と燃焼塔の両塔に噴流層を応用した。反応塔と燃焼塔の中央部には、傘と粒子の流出口があり、傘上に吹き上げられた粒子はこれら粒子出入口を通して循環している。本分解炉では両塔をつなぐ連結管に粒子の移動層をつくり、循環する粒子でガスの混入を防止している。分解炉Bでは連結管を分解炉Aより長くできるのでガスの混入量をさらに減少させ得ること、連結管の径をある程度大きくできるので粒子の循環量の増加が期待できること、おのおのの塔をほぼ独立に運転できるので操作条件に余裕があることなどの利点を有している。

分解炉Bの場合にもさきの場合と同様に本装置と同じ大きさの透明アクリル製のモデル装置を作成して粒子の運動を調べる基礎実験を行なった。基礎実験では粒子の循環量およびガスの混入量に及ぼす傘の位置、ノズル径、ガス流速、連結管径の大きさなどの影響を調べた。

粒径 0.92 mm のオリビン砂による基礎実験によれば、本方式の装置での粒子循環量は傘の位置が低いほど多く、またガス流速に比例して増加するが、ノズル径（ $D_1 = 0.09 \sim 0.18 D_0$ ）や連結管の管径（ $D = 28, 36, 42$ mm）の影響はあまり大きくないことが認められた。したがって傘の位置は粒子循環量より考えて低いほど有利であるが、連結管の傾斜角や安定な噴流層を形成するのに要する粒子層高などの諸条件の制約より、本装置の傘の位置はノズル上 3.5 D_0 （約 64 cm）の高さとした。

アクリル製装置による粒子の吹き上げ量とガス流速の関係の一例を図4に示す。

図から明らかなように流速とともに粒子の循環量は増加していくが、流速が大きすぎると、粒子の分散が激しくなると傘に衝突し、層に戻る粒子量が増加するようになる。また流速が 1.6 u_{ms} 以上になると塔より飛び出す粒子量も増加するので、装置の幾何

図4 分解炉Bにおけるガス流速と粒子吹き上げ量の関係
オリビン砂 (0.92 mm) $D_c=18$ cm, $L=39$ cm,
 $D_c/D_i=9$, $u_{ms}=60.2$ [cm/sec]

学的因子や粒子の性状によって異なるが流速にも限界値があり，したがって粒子循環量もある範囲内に制限される。本装置での適当な循環量は毎分 15～23 kg とみられた。

なお傘の位置を決定するのに必要な粒子の飛び上り高さ h ，および循環粒子量と直接関係する粒子の吹き上げ量 w を与える式として，二，三の粒子に対して大体次の実験式を得た。

$$\frac{h}{D_c} \propto \left(\frac{u}{u_{ms}}\right)^{3.6} \left(\frac{L}{D_c}\right)^{0.9} \left(\frac{D_i}{D_c}\right)^{-0.3} \left(\frac{D_p}{D_c}\right)^{-0.2} \quad (1)$$

$$w \propto \left(\frac{u}{u_{ms}}\right)^{1.4} \left(\frac{L}{D_c}\right)^{1.0} \left(\frac{D_p}{D_c}\right)^{0.8} \quad (2)$$

これらの式より噴流層方式の装置では，流動層や移動方式と異なり，流速や粒子径のほかに層高やノズル径が装置の運転条件の重要な因子となることがわかる。

また燃焼塔と反応塔に滞留する粒子量と塔内を流れるガス流速との関係（図では粒子の滞留量の変化を層上下の差圧の変化で示した）を図5に示したが，図中の流速範囲内ではガスの流速の変化による粒子滞留量の変化および一方の塔への粒子の片寄りはいくく，両塔のガス流速に多少の変動が生じて粒子の滞留量はほぼ一定に保たれることが認められる。図2と図5を比較することにより分解炉Bが分解炉Aより安定な操作条件が得られやすいことがわかる。

図5 分解炉Bにおける粒子滞留量とガス流速の関係
(1): 反応塔 (2): 燃焼塔
オリビン砂 (0.92 mm), $D_c=18$ cm, $L=35$ cm, $D_c/D_i=9$

炭酸ガスをトレーサーとするガス混入量の測定実験によれば，両塔間の圧力差が 50～100 mmH₂O でかつ連結管内に粒子が充填された状態では一方の塔から他の塔への混入ガス量は吹き込み量の 3～5% 程度であった。

このように分解炉Bでは塔内の粒子層高が循環粒子の戻り口のレベルまで達していれば，両塔の層高は，常に一定に保たれており，両塔を流れるガスの流速に大きな差がない限り，粒子の循環は極めて円滑に行なわれることを認めた。

3 熱分解実験装置および実験方法

熱分解実験に用いた装置のフローシートを図6に示す。

圧力と流量を調節された水蒸気（分解炉Aでは 10～13 kg/hr，分解炉Bでは 20～25 kg/hr）は加熱炉で 750～850℃ に加熱されて反応塔に吹き込まれ，塔内の粒子（滞留量：分解炉Aでは 5～6 kg，分解炉Bでは 8～9 kg）を噴流化の状態に保つ。また電気炉で 400℃ に加熱された空気は燃焼塔へ送られ，塔内の粒子（滞留量：分解炉Aでは 0.5～1 kg，分解炉Bでは 8～9 kg）を噴流化（流動化）の状態に保ちつつ，炭素の燃焼を行なう。

図6 実験装置のフローシート

1: スチームヘッダー, 2: 加熱炉, 3: 燃焼塔, 4: 反応塔, 5: サイクロン,
6: 凝縮器, 7: スクラバー, 8: ストレナー, 9: 受器, 10: ガスメータ,
11: 原料油タンク, 12: ギヤポンプ, 13: 予熱器, 14: ブローア

一方，約 1 kg/hr の水蒸気を添加された原料油 (5～15 kg/hr) は約 200℃ に予熱されて，反応塔下端のノズル下で噴流化用水蒸気中に吹き込まれ，反応塔に入る。熱分解生成物および水蒸気は凝縮器で冷却され，凝縮水と液状生成油は受器に集められる。生成ガスはスクラバー，ストレーナで洗浄された後ガスメータで計量されて系外へ排出される。なお実験条件によっては外部よりコークスを供給し，これを燃焼させて反応に必要な熱量を得た。

この報告での測定値はすべて炉温，反応塔温度，燃焼塔温度，原料油処理量などが一定となった定常状態のものである。運転条件は常温における測定値と実験式を高温の場合に適用して定めるとともに，反応時における塔内の温度分布や粒子層上下の差圧，傘上下の差圧，連結管両端の差圧，両塔間の差圧などを測定して高温時における粒子の噴流状態と粒子循環を確認した。

生成ガスの分析法および用いた原油の性状は前報¹⁾のとおりであり，また灯油，重油の性状は表2に示した。熱媒体粒子としては粒径 1.1 mm のオリビン砂 ($\rho_s=3.03$ g/cm³) を用いた。

4 実験結果および考察

著者らはすでに，外熱式の装置で生成物の収率に及ぼす反応温

度, 接触時間, 水蒸気量, 熱媒体の種類などの影響を詳細に調べて報告した¹⁾。

本研究は内熱法による分解炉の開発を目的として行なったもので, 装置の構造上接触時間や水蒸気量などを大きく変えることができないため, 主に反応温度と生成物の収率の関係を求め, さきの外熱式装置による結果との比較を行ない, さらに反応条件と炭素収支や所要粒子循環量の関係について検討した。

実験結果の数例を表 1 に, また生成物の収率と反応温度の関係を, 図 7, 8, 9 に示す。

灯油を原料とした場合には図 7 から明らかなように, ガス収率は反応温度の上昇とともに増加し, 800°C 付近で約 70% となるがそれ以上の温度ではガス収率の増加はゆるやかとなる。エチレン収率は反応温度が 750°C で 25%, 800°C で 40% であり, 最大収率は約 800°C で得られることが推定される。プロピレンの最大収率は約 18% で 780°C で得られている。熱分解反応の進行度を表わすメタン, 水素の生成は 650°C 付近よりはじまり, その生成量は反応温度とともに増加して 800°C ではメタン収率が 10%, 水素収率が 3% であった。これらの結果は管型分解炉による杉山ら³⁾の結果とほぼ同じ傾向で, 反応温度が生成物の収率に大きな影響を及ぼすことを認めた。

重油の熱分解においても図 8 から明らかなように, 分解生成物の収率は 700°C 付近までは灯油の場合とほぼ同じ傾向を示しているが, 750°C 以上の反応温度では各成分の収率は灯油の場合より低く, 850°C におけるガス収率は約 60%, エチレン収率は約 33

表 1 実験結果の数例

Run No.	40	44	85	83	3	33	37	31	40	68	65	63
分解炉	A	A	B	B	A	A	B	B	B	B	B	B
原料	原油	原油	原油	原油	灯油	灯油	灯油	灯油	重油	重油	重油	重油
反応温度 (°C)	700	760	790	850	660	725	788	827	689	770	810	840
原料処理量 [kg/hr]	6.2	6.8	8.0	6.7	7.1	5.7	7.1	3.6	14.2	5.3	7.3	5.3
水蒸気/原料油 [wt 比]	2.18	1.91	3.25	3.88	1.83	2.37	3.09	6.88	1.41	5.14	3.74	5.13
空 気 量 [mol/hr]	750	750	1320	1080	1000	775	1000	1000	1000	1300	1300	1300
接触時間 [sec]	0.42	0.41	0.29	0.27	0.46	0.46	0.34	0.30	0.42	0.28	0.27	0.26
生成ガス量 [mol/hr]	218	225	245	245	145	240	243	163	158	165	245	225
生成ガス 組成 [mol%]	C ₂ H ₄	13.7	26.8	30.0	30.4	18.8	12.8	36.6	31.7	28.9	31.6	30.9
	C ₃ H ₆	7.5	9.4	10.5	7.4	3.1	4.6	10.6	6.9	13.9	9.8	8.1
	CH ₄	16.4	18.2	15.4	17.3	10.6	17.6	17.3	17.2	20.2	17.6	17.7
	H ₂	22.2	15.9	24.8	34.5	11.7	23.5	30.6	35.6	27.3	25.6	25.4
	CO ₂	3.9	3.5	4.7	5.0	7.5	0.8	2.0	2.2	1.2	2.0	4.3
ガス収率 [wt%]	CO	4.5	2.2	0.8	2.0	6.6	3.1	0.8	1.8	0.4	0.8	1.8
	O ₂	2.1	1.2	0	0.4	2.4	1.6	0.6	1.8	1.0	0.8	0.4
	N ₂	29.7	22.8	13.8	3.0	39.3	36.0	1.5	2.8	7.1	11.8	11.4
	H ₂	35.5	48.7	48.4	55.2	17.4	37.1	61.8	69.9	19.8	50.8	51.9
C ₂ H ₄ "	C ₂ H ₄ "	13.5	24.9	25.8	31.2	10.8	15.1	35.0	40.7	9.0	27.6	29.2
	C ₃ H ₆ "	11.1	13.1	13.5	11.4	2.7	8.1	15.2	13.2	6.5	12.9	11.4
	CH ₄ "	9.3	9.7	7.6	10.1	3.5	11.9	9.5	12.6	3.6	8.8	9.6
	H ₂ "	1.6	1.0	1.5	2.5	0.5	2.0	2.1	3.3	0.6	1.6	1.7

図 7 熱分解生成物の収率 (灯油)

△: 分解炉 A ○: 分解炉 B
a: ガス収率, b: エチレン, c: プロピレン, d: メタン

図 8 熱分解生成物の収率 (重油)

○: 分解炉 B a: ガス収率, b: エチレン, c: プロピレン, d: メタン

図 9 熱分解生成物の収率 (原油)

△: 分解炉 A ○: 分解炉 B
a: ガス収率, b: エチレン, c: プロピレン, d: メタン

3) 杉山, 架谷, 上村, 水野, 化学工学協会第 34 年会講演要旨集 (1) (1969).

% である。

原油を分解原料とした場合には、図9から明らかなように 750℃ 以下ではガス収率、エチレン収率とも灯油、重油を原料とした場合より 4~8% 高く、またメタン、水素の生成も灯油、重油の場合より低い反応温度ではじまっている。しかし 750℃ 以上の反応温度ではガス収率、エチレン収率とも灯油より低く、820℃ におけるガス収率は 58%、エチレン収率は 32% と重油の場合とはほぼ同じ値となっている。

なお図7, 8, 9から明らかなように、分解炉Aによる実験は装置の構造上反応温度が 750℃ 以下のデータであるが、両分解炉による生成物の収率はほぼ同じ値であり、装置の違いによる収率の差はないことがわかる。これら内熱式分解炉による実験結果をさきの外熱式の場合の結果と比較してみると、生成物の収率の反応温度に対する依存性は同じ傾向を示している。この内熱式の装置においても原油よりのエチレン収率は 800℃ で 32% であり、従来報告されている流動層や移動層方式の装置よりやや高い値である。

なお表1から明らかなように、生成ガス中の窒素の量は分解炉Aでは 25~40 mol%, 分解炉Bでは 2~10 mol% である。分解ガスの生成量と窒素ガスの分析値より、燃焼塔より反応塔への混入ガス量は分解炉Aでは吹き込み空気量の 5~15%, 分解炉Bでは 1~5% と求まり、分解炉Bでは両塔間のガスシールはほぼ満足すべき状態にあると思われる。

表2に分解生成油の蒸留試験結果の数例を示す。

表2 分解生成油の蒸留試験結果

原料油	反応温度 (℃)	留 出 温 度 (℃)						
		初留点	10%	20%	40%	50%	60%	80% 乾点
灯 油		138	174	183	194	198	203	216
"	650	50	164	174	187	193	198	213
"	750	48	117	147	177	184	193	213
"	775	44	98	135	174	186	196	230
"	820	67	87	93	168	186	202	260
重 油		160	223	246	279	294	309	340
"	650	40	148	207	254	273	292	324
"	700	43	109	170	211	253	272	314
"	720	42	100	147	230	241	270	305

表より明らかなように重油からの生成油は原料油より軽い成分へと変化しており、その割合は反応温度の高いほど大きくなる傾向を示している。また灯油の場合にも反応温度が高いほど生成油の軽質化が認められるが、留出率が 60% を越える重い成分に関しては逆に留出温度は上昇しており、原料油の一部の重合や縮合による重質化が認められる。

つぎに噴流層を二塔用いる内熱式の分解炉Bについて、原油を熱分解原料とした場合の熱収支と、圧力バランスの例を考えてみる。温度、圧力などの操作条件は図10に示すように、原油処理量 F [kg/hr], 原油の予熱温度 300℃, 噴流化用水蒸気の予熱温度 800℃, コークス燃焼用空気の流量 V [kg-mol/hr], その予熱温度 500℃, 燃焼排ガス温度 (燃焼塔温度) t ℃, 粒子循環量 W [kg/hr] とし、また、塔内の圧力と粒子層の密度を図のように、 $P_1, P_2, \dots, \rho_1, \rho_2, \dots$ とする。

この分解炉について熱損失を無視し、反応塔の噴流部頂点での粒子温度を 800℃ とすれば、

○反応塔の熱収支は

$$1100 F = C_s W (t - 800) \quad (3)$$

図10 内熱式熱分解装置

○燃焼塔の熱収支は

$$(0.21 V) (12 \times 8100) = C_p V (t - 500) + C_s W (t - 800) \quad (4)$$

となる。

ただし 300℃ に予熱された原油の分解熱は 1100 [kcal/kg]⁴⁾, コークスの発熱量は 8100 [kcal/kg] であり、また粒子の比熱を $C_s = 0.2$ [kcal/kg·°C], 排ガスの分子熱を $C_p = 8.4$ [kcal/kg-mol·°C] とする。

この (3) 式と (4) 式に C_s と C_p の値を代入し、さらに燃焼塔の温度 t をきめれば、 W/F , V/F , R/F 対 t の関係が求まる。なお R はコークスの燃焼量で $R = (0.21 V) \times 12$ [kg/hr] である。これら W/F , V/F , R/F の値を t に対して点綴したのが図11である。

図11 燃焼塔温度と粒子循環量、所要空気量、コークス燃焼量の関係
反応塔温度 800℃ 原料油：原油

図11から明らかなように、燃焼塔温度が 900℃ 以上では、熱媒体粒子の循環量は原油処理量の 30~50 倍であり、燃焼コークス量は原油処理量の 16~17%, 所要空気量は原油 1 kg 当り 0.65 [kg-mol] (16 nm³) となる。したがって、エチレン 1 万 t /

4) A. Steinhofner, O. Frey, H. Nonnenmacher, *Hydrocarbon Process. Petrol. Refiner*, 42, 119 (1963).

300 日の装置では、燃焼塔温度を 950°C、エチレン収率を 33% として粒子循環量は 155 [t/hr]、空気量は 278 [kg-mol/hr] となり、粒子径 1~2 mm の砂を噴流化させるとすれば所要空気流速は 1.5~2.0 [m/sec] であるから、上記の空気量より燃焼塔の直径は約 2.5 m となる。一方、噴流層における粒子の吹き上げ量は、塔径 30 cm、比重 1.0 の種子を用いて測定した Davidson ら⁵⁾の結果では約 7 [t/hr] であり、塔径 18 cm、比重 3.0 の砂を用いて測定した本実験では 1.5 [t/hr] であった。また Trees⁶⁾の 45 度傾斜管による粒子流量の測定結果より、約 0.8 m の直径の管を用いれば、140 [t/hr] の粒子を流すことが可能であり、直径 80 cm の輸送管による TCC 法での粒子循環量は 100~400 [t/hr] と報告されている⁷⁾。したがってこれらの概算値より、塔径 2~3 m の噴流層を用いれば毎時数百 t の粒子を循環できるものと考えられる。

また熱量を得るのに必要なコークス量も原油の 16~17% であるから、反応温度 800°C で、接触時間を 0.3 秒程度にとれば、コークス量もバランスすると思われる。

粒子循環を調節するために必要な圧力バランスも図 10 に示されるように、

○反応塔より燃焼塔へ向かう粒子に対して

$$P_2 + \rho_2 H_3 + \rho_3 H_2 \geq P_3 - \rho_4 H_4 \quad (5)$$

○燃焼塔より反応塔へ向かう粒子に対して

$$P_4 + \rho_5 H_6 + \rho_6 H_5 \geq P_1 - \rho_1 H_1 \quad (6)$$

となり、したがって両塔の粒子吹き上げ量を等量とした場合、連結管を通して循環する粒子量が一方に片寄らず等しく釣合うためには、(5)、(6) 式から次式が成立しなければならない。

$$\begin{aligned} (P_2 - P_3) + (\rho_2 H_3 + \rho_3 H_2 + \rho_4 H_4) \\ = (P_4 - P_1) + (\rho_5 H_6 + \rho_6 H_5 + \rho_1 H_1) \end{aligned} \quad (7)$$

(7) 式において $H_1 = H_4$, $H_2 = H_5$, $H_3 = H_6$ でかつ $\rho_1 = \rho_4$, $\rho_2 = \rho_5$, $\rho_3 = \rho_6$ とすれば、

$$P_2 - P_4 = P_3 - P_1 \quad (8)$$

を得る。(8) 式より塔の下端における圧力差 ($P_3 - P_1$) と塔上

部の圧力差 ($P_2 - P_4$) を等しくすることによって循環粒子をバランスさせ得ることが示される。

5 総 括

噴流層を応用した二種類の内熱式熱分解炉を作成し、灯油、重油、原油の熱分解実験を行なった。その結果噴流層を二塔用いる分解炉 (二塔式) では、反応塔と燃焼塔のガス流速および両塔間の圧力差を適切に調節することにより、両塔間のガス混入を防ぎつつ粒子を円滑に循環にできること、また粒子の循環量はガス流速、粒子層高、粒子径の影響を大きく受けることなど噴流層分解炉の特性を明らかにした。

また内熱法による熱分解実験結果は外熱法による結果とガス収率、エチレン収率、プロピレン収率において同じ傾向を有することを確かめるとともに、さらに原油を分解原料とした場合の熱収支計算より、噴流層を応用した熱媒体法内熱式分解炉の可能性を示した。

記 号

C_p : ガスの分子熱	[kcal/kg-mol, °C]
C_s : 粒子の比熱	[kcal/kg·°C]
D_c : 塔内径	[m]
D_i : ノズル径	[m]
D_p : 粒子径	[m]
F : 原料油処理量	[kg/hr]
h : 粒子の飛び上り高さ	[m]
L : 粒子層高	[m]
P : 圧力	[kg/m ²]
u_0 : 空塔基準ガス流速	[m/sec]
u_{ms} : 噴流化開始速度 (空塔基準)	[m/sec]
V : 空気流量	[kg-mol/hr]
W : 熱媒体粒子循環量	[kg/hr]
w : 粒子吹き上げ量	[kg/m ² ·hr]
ρ : 粒子層の密度	[kg/m ³]

(昭和 44 年 4 月, 化学工学協会第 34 年会一部講演)

本報の実験に御助力いただいた北海道大学工学部応用化学科卒業生漆崎秀男および宮田和男の両氏に心より感謝の意を表わします。

5) G. A. Lefroy, J. F. Davidson, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 47, T 120 (1969).

6) J. Trees, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 40, 286 (1962).

7) J. M. Bourquet, R. D. Dew, S. Valentine, *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.* 57, 29 (1961).