流動層の高速操作

堀 尾 正 毅*
Masayuki HORIO

1. はじめに

昨 1985 年 11 月、カナダ、ノバスコシア州での第 1 回循環流動層国際会議開催が象徴するように、最近、流動層の高速操作、とくに高速・循環流動層に対する関心が高まっている。ガス空塔速度 $2 \sim 10 \text{ m/s}$ の領域で操作する高速流動層は、従来のバブリング流動層とは全く異なった性質をもつ。高速・循環流動層の特長は、第一に、バブリング流動層に固有の気泡は全く姿を消し(図 1 参照)、クラスターと呼ばれる濃厚粒子集団と希薄粒子相とに粒子側が分かれることである。固気接触は良好で、そのメカニズムはバブリングの場合ほどには複雑でない。第二に、粒子の終末速度よりもガス流速が十分高い領域で操作するため、高濃度用サイクロンを装備して粒子を高速で循環させる必要があるが、このため逆に、バブリング流動層の泣き所である微粉の飛び出しや粒子の粉化への対応能力が高いこと、第三に、ガス流速が高いので処理能力が高いこと、また、これに関連して、原料固体のフィード数も低減できること、第四にバブリング流動層よりも操作範囲が広く、多成分粒子や付着性粒子にも適用できることである。

高速・循環流動層の応用は、特に固体燃料用ボイラ

図 1 各種の流動化状態

昭和 60 年 10 月 29 日受付

* 東京農工大学工学部資源応用化学科

(〒184 東京都小金井市中町 2-24)

TEL 0423-81-4221(内 477)

ーの分野で急進展している。各種反応プロセスへの応用も検討されている。技術開発と基礎研究の両面で、我が国は世界的に見て後発であるが、それだけに、高速操作の利点と欠点を見きわめた独創的な対応が望まれる。

2. 高速領域の流動層プロセスの歴史

2.1 アップフロー型 FCC

高速流動層の歴史は、1930 年代にはじまる。1942 年 5 月 25 日に、スタンダードオイル・ニュージャージー(現在の EXXON, 以下 SONJ と略す)の Baton Rouge 精油所(ルイジアナ)で操業を開始した流動接触分解(FCC)プロセスの一号機、および、ほぼ同時にベイウエイ(ニュージャージー)とベイトウン(テキサス)で稼動した 2, 3 号機は、アップフロー型と呼ばれ、高速・循環流動層に近いものであった(図 2 a)。

当時の状況は Enos²⁾や Squires³⁾により詳しく述べられている。

1938 年 10 月、固定層式の Houdry 法に対抗できる新プロセスを短期間に開発するために、SONJ の Murphree らは、インディアナ・スタンダード、ケロッグ、BP, IG, シェル、テキサコ、UOP の 8 社からなるグループ(Catalytic Research Associates)を組織し、翌年には研究者数 1,000 人を越す研究組織を発足させた。これは、マンハッタン計画以前には類例のない巨大プロジェクトであった²⁾。SONJ の顧問であった MIT の Lewis と共同研究者 Gilliland は、1938 年 10 月 Murphree らとの会議の帰途ボストンへの列車の中で垂直気流層の着想に到達し、ただちに実験にとりかかった。その結果、粒子・ガス間の相対速度(スリップ速度)は、終末速度 u_t に近いという彼らの予想に反して、条件によっては u_t の数百倍になり、逆に、好ましい触媒ホールドアップを実現できることがわかった^{3a)}。

FCC プロセスはこのような彼らの着想に基づいて実

図2 第1世代の循環流動層

現された。しかし、当時の技術レベルでは、循環流量や粒子ホールドアップの制御、サイクロンの性能などに多くのトラブルがあった。このため、流動化についての経験が急速に蓄積されるとともに、バブリングベットを形成するダウンフロー型(ダウンカマーを通して粒子を抜き出す)が、第二次大戦後の主流となる。FCCの反応塔が再び“アップフロー”になるには、1964年、ゼオライト触媒の使用開始を待たなければならなかった⁸⁾。ただし、SASOLではアップフロー式のFisher-Tropsch合成プラントが稼動している(図2(b))⁹⁾。

なお、流動層、空気輸送、粉体分散系の理論に巨大な足跡を残したZenzや、“高速流動層”を新たなパラダイムに仕上げたSquires、中国において高速流動層についても先端的研究を行ってきたKwaukらが、1940年代末から50年代初頭にハイドロカーボンリサーチ社で若い日々を共にしていたことは、興味深い。

2.2 循環流動層燃焼(CFBC)の登場

1960年代末、長い空白の後、Lewis-Gillilandの考えは、西独のルルギ社とVAW社が開発した $Al(OH)_3$ 仮焼炉の中に再登場した⁵⁾。アルミナ粒子の径は40~80 μm で、Yerushalmiら⁶⁾によれば、層底部は乱流流動層、2次空気吹込レベルから上は高速流動層である。我が国では三井アルミニウム社が導入している⁷⁾。

流動層燃焼(FBC)の開発は1970年代の流動層研究の大きな課題であったが、特に脱硫剤の利用率的な大幅低減が求められていた。従来型FBCでは、石灰石が流動媒体を兼ねるため粒径に下限があり、その利用率の向上が制約される一方、微粉化した石灰石の飛び出しに悩まされていた。1977年、バツテル・コロソバス研究所は、層底部に不活性の大粒子を入れて濃厚層

を形成し微粉の滞留時間の増加を図りつつ循環を行うバツテル式循環流動層燃焼ボイラーを提案した⁸⁾。同じ時期に、フィンランドのアールストローム社(米国法人はパイロパワー社)は、泥炭や製材廃棄物を手始めに循環流動層燃焼の開発を進め石炭のCFBCのパイオニアとしての地位を確立した⁹⁾。ただし、CFBCの重要な基本特許¹⁰⁾はルルギ社によって主張されている。現在、CFBCは建設ラッシュの時期を迎えている。図3は1986年運開予定のコロラド電力のCFBC(パイロパワー社)である。CFBCがこのように脚光を浴びるようになったのは、従来型のFBCの各種の限界が認識されたためである。すなわち、(1)上記の脱硫剤の低い利用率、(2)燃焼効率が微粒子の飛び出しのために頭打ちになること、(3)空気流速の上限から炉床負荷が制約され、層断面積が大きくなり、層内への石灰石供給管数

図3 コロラド電力の420 t/hr CFBC⁹⁾

が膨大になること、(4)部分負荷(ターンダウ)が難しいことである。これに対しCFBCは、高温サイクロンで微粉をリサイクルするので燃焼効率と脱硫剤利用率がともに高く、また、ガス流速が大きいため炉床負荷が大きく給炭管本数も従来型よりかなり少なくてすむなど、従来型の多くの問題点を解決する。しかし同時に、高濃度・高温用高性能サイクロンの開発や装置の摩耗対策、負荷変動法の確立など未解決の問題も多い。CFBCについての基礎研究は世界的にもまだ少ないが、わが国でも最近ようやく報告がみられるようになった¹¹⁻¹³⁾。

2.3 新しい高速・循環流動層プロセス

CFBCの成功に並行して、循環流動層の各種の可能性が探求されている。スウェーデンのASEA社は1976年以來、400 kg/hのパイロットプラントにより石炭ガス化と鉄鉱石の予備還元を同時に行う高速流動層・熔融還元結合システム(ELREDプロセス、ガス流速: 2 m/s, 5 atm, 970~990°C, 層内粒子濃度: 100~600 kg/m³)をルルギ社と共同で研究中である¹⁴⁾。1977~81年ハイドロカーボンリサーチ社(Trenton, NJ)は米国東部炭の高速流動層ガス化のPDU試験を行っている(石炭供給量: 600 lb/h, 層内粒子濃度: 110 kg/m³, ガス流速: 3 m/s, 10 atm, 930°C)¹⁵⁾。Berggrenら¹⁶⁾はオイルシェールのガス化に、同心円型の高速循環流動層を提案している。Mokら¹⁷⁾はセルロースの高速熱分解からオレフィンを得るために、ワンスルー型の高速流動層を研究している。Rickmanら¹⁸⁾はPCB含有スラッジなどの有害有機物や塩素、硫黄、燐含有物等の焼却処理へのCFBCが効率とコストの両面で優れていることを示している。また、石油の接触分解の分野では、重質油のアップグレーディング法としてFCCプロセスに新しい役割が与えられつつある¹⁹⁾。以上の他にも、種々の新プロセスへの応用が考えられる。

3. 流動層の高速操作の研究の現状

3.1 フローレジームの発見史

Lewis-Gillilandの時点では、スリップ速度が u_t の100倍以上になること以上には高速流動化状態についての認識は明確ではなかった。各流動化状態についての一応の経験が蓄積された1940年代末に、今なお価値を失わないフローレジームマップ(図4)をいち早く提唱したのはZenz^{20,21)}である。しかし、多くの研究者の関心は気泡流動層に向かったため、広域的な流動化特性が改めて学問的に問題になるには、気泡流

図4 Zenzの流動化状態図^{20,21)}

(G_s に付した矢印は粒子上昇(↑), および粒子下降(↓)を示す)

動層の領域から流速を徐々に上げていくという過程を経なければならなかった。

(1) 乱流流動層 静電容量プローブの応答を見ながら気泡流動層の流速を上げていくと、ある流速を境に気泡に対応する信号が消失し、全く乱れた状態になる。Lanneau²²⁾は気泡流動層の構造の不均一性がある流速で最大になり、それ以上では減少することを見出した。Massimilla²³⁾はスラギング流動層で流速を上げていき、ある流速を境にスラグが消滅し、Stewart-Davidson²⁴⁾のスラグ上昇速度から定まる層膨張特性が満足されなくなることを見出した。乱流流動層はこのようなして発見されたという(Yerushalmi⁶⁾)。ただし、Zenz²⁰⁾は既に1949年に、彼の状態図(図4)に乱流流動層の領域を示している。

Yerushalmiら²⁵⁾は圧力変動が最大になる流速を u_c で表わし、圧力変動が減少し、ほぼ均質な乱れの状態になる流速を乱流流動化遷移完了速度と定義し、 u_{tr} で表わした。Canadaら²⁶⁾は流動層ボイラーに関連する研究として、圧力変動測定(粒子: ガラスビーズ, $d_p=0.65$ mm および 2.6 mm, 塔断面: 0.305×0.305 m および 0.61×0.61 m)に基づくフローレジーム判定を行い粗粒系についても同様な結果を得ている。

(2) 高速流動層 乱流流動層の状態からさらに流速を上げると、輸送層の領域に入る。ここでは、粒子負荷を広範囲に変化させることができる。図5はガス・粒子スリップ速度と粒子分率($1-\epsilon$)との関係であるが、希薄輸送層の領域に入る前にスリップ速度が最大にな

図5 スリップ速度と $1-\epsilon$ (Yerushalmiら²⁵⁾)

る領域が現われる。Rehらについて高速領域の研究を開始していたYerushalmiら²⁷⁾は、1975年、この状態を高速流動層(fast fluidized bed)と呼んで希薄輸送層から区別することを主張した。当初、多くの研究者はこれに批判的であった。希薄輸送層との区別のためなら濃厚輸送層と呼べば十分で、特別の名前は不必要だからである。

Yerushalmiらは直径75 mmおよび150 mmのコールドモデル実験の結果に基づいて一連の高速流動層論文^{25,27-32)}を登場させ、彼らの主張の理論化を進めた。彼らは、図6のように圧力勾配($\Delta P/\Delta L$)を粒子質量速度 G_s に対してプロットし、従来知られていなかった状態が存在することを示した。まず、ガス空塔速度を一定にしたまま G_s を増加させるとき、通常、 G_s のある値でチョーキングが起こり、希薄輸送層と濃厚輸送層(多くの場合スラッキング)との間のスイッチングが起きる。これはZenzの図4のDH間に相当する。しかし、ある流速 u_0 (“transport velocity”)以上では、そのような明確なスイッチングはなく、連続的に希薄輸送層から濃厚輸送層への移行が行われる。Yerushalmiら²⁵⁾は $u_0 > u_{tr}$ かつ $\epsilon < [\text{スリップ速度が最大になるときの}]$

図6 塔底部の圧力勾配と粒子循環質量速度²⁵⁾

空間率(図6参照)]のふたつの条件を満足する領域を高速流動層の領域と呼んでいる。

この定義の是非は別として、今日、上記のような現象が存在すること、および、その重要性は多くの研究者によって認められている。なお、この“高速流動化現象”が粒子分散系の“超臨界状態”に相当すると指摘したのはMatsen³³⁾が最初である。

3.2 フローレジームマップ

(1) これまでのフローレジームマップ ガス流速の広い範囲で流動化状態(フローレジーム)の相違を表示する状態図をフローレジームマップとよぶ。これまでの表示法としては、Zenz²⁰⁾の図4やYerushalmiの図5, 6のほか、Liら³⁴⁾の図7やReh⁵⁾の図がある。Rehの図では、次式で定義される抵抗係数とレイノルズ数の作る平面上に領域が表示されている。

$$\frac{1}{C_D} = \frac{3}{4} F_r \equiv \frac{3}{4} \frac{\rho_g}{\rho_p - \rho_g} \frac{u_0^2}{g d_p} \quad (1)$$

図7では、輸送層領域を別にして、領域ではなく曲線が意味を持っている。図4~7は、粒子毎に異なる曲線($P-V-T$ 曲線に相当)を与えるため、一般的なフローレジーム表示には向かない。

以下、各領域間の境界についてのこれまでの研究成果を総括し、新しいフローレジームマップを提案する。

(2) 乱流流動化遷移開始速度 u_c 、および、遷移完了速度 u_k u_c および u_k についての実用的な推算式は報告されていないので、著者は、 $d_p = 0.54 \sim 2.6$ mmの広い範囲にわたって、Lanneau²²⁾、Yerushalmiら²⁵⁾、Canadaら³⁶⁾、および、Liら³⁴⁻³⁶⁾のデータを検討した。その結果、 u_c について次式のような簡単な相関式が得られた。

$$Re_c \equiv \frac{d_p \rho_g u_c}{\mu} = 0.936 Ar^{0.472} \quad (2)$$

u_k については、Canadaらのデータは式(3a)で、また、Yerushalmiらのデータは式(3b)で表わされる。

図7 Liら³⁴⁾の ϵ 対 u_0 線図

$$Re_k \equiv \frac{d_p \rho_k u_k}{\mu} = \begin{cases} 1.46 Ar^{0.472} & (3a) \\ 1.41 Ar^{0.56} & (3b) \end{cases}$$

乱流流動化への遷移は $u_0 = u_k$ で突然起こるのではなくむしろ連続的である。また、層高によっても u_c , u_k の値は違っている。式(2), (3) では層高の一番大きなデータに基づいてパラメータを決定してある。

Yang³⁷⁾ は, Wallis³⁸⁾ による混相流の連続波 (continuity wave) の速度が最大になるときに気泡流動化から乱流流動化への遷移が起きるとして, 遷移の条件式を導いた。

Wallis によれば, 連続波の速度 V_w は次式で表わされる。

$$V_w = u_0 + v_0 + \partial(j_{gs}) / \partial \epsilon_e \quad (4)$$

ただし, ϵ_e はクラスターを除いた有効空間率 (3.3 (2) に後述), また, j_{gs} はクラスター粒子に対するガスのドリフトフラックスで次式で表わされる。

$$j_{gs} = (1 - \epsilon_e) u_0 - \epsilon_e v_0 \quad (5)$$

クラスターの終末速度を u_i で表わすとき, $v_0 = v(1 - \epsilon) = (u_0 / \epsilon - u_i)(1 - \epsilon)$ であるから, これと式(4), (5)より, 式(6)が導かれる。

$$V_w = u_0 / \epsilon_e - u_i \epsilon_e \quad (6)$$

いま, クラスターについて Richardson-Zaki³⁹⁾ の式と同形の式が書けるものとする。すなわち,

$$u_0 / u_i = \epsilon_e^m \quad (7)$$

$V_w = V_{w, max}$ の条件より式(6)を微分して 0 と置けば乱流流動化への遷移の条件下で式(8)が書ける。

$$\epsilon_e = (m - 1) / m \quad (8)$$

m について Yang は次の相関式を提出している。

$$m = 2.31 Re^{-0.0547} \quad (9)$$

このようなアプローチは後述するチョーキングにも適用でき, 理論的基礎の明確な方法として有望である。

なお, 乱流流動層からの飛び出し粒子の循環流量は Zenz-Weil⁴⁰⁾ の saturation carrying capacity に近いものと考えられる。

(3) チョーキングと高速流動層 チョーキングとは, 希薄輸送層でガス流速を下げるか粒子負荷を上げていったとき輸送ラインの圧力勾配 ($\Delta P / \Delta L$) が極大になり濃厚輸送層への移行が起きることである。Zenz の図 4 の区間 DH の場合チョーキングは乱流またはスラッキング流動層と高速流動層との境界となる。しかし, チョーキングの定量的定義はまちまちである。Capes-Nakamura⁴¹⁾ が述べているように, チョーキングはシャープな変化ではなく何段階もの不安定現象を含んでいる。また, チョーキング時の空間率も 0.8 ~ 0.9994 にわたっている。最近では Satija ら⁴²⁾ が $\epsilon = 0.98$ での

図 8 高速流動層における“相変化”現象

チョーキングやスラッキングについて報告している。また, 図 7 の Li らのデータを図 6 のようにプロットしなおすと図 8 が得られる。すなわち, Li らのデータは, “高速流動層”においてもチョーキングに類似の現象が起きることを示唆している。さらに Li ら³⁶⁾ は, 3.3 (3) に後述するように高速流動層にも層表面に類似の遷移領域が存在することを示している。このことは同一の操作条件下に二つの分散状態が存在することを示唆するものである。一方 Yerushalmi ら²⁵⁾ は, チョーキングなしに希薄輸送層から濃厚輸送層への移行が行われる領域が高速流動層であると定義しているから, Li らの高速流動層データは Yerushalmi の高速流動層の概念と矛盾することになる。なお, 最近 Yang³⁷⁾ も, チョーキング速度を高速流動層と希薄輸送層との境界の速度とみなす考えを提案している。

チョーキングなしに希薄輸送層から濃厚輸送層への移行が行われる条件については Yousfi-Gau⁴³⁾ に始まる研究がある。Yousfi-Gau はチョーキングを起こす粉体の条件式として次式を提出した。

$$u_i^2 / g d_p > 140 \quad (10)$$

Yang⁴⁴⁾ はチョーキングには塔径の方が支配的であるとし, Davidson-Harrison⁴⁵⁾ の最大安定気泡の理論 (著者ら⁴⁶⁾ は正しくないと考えている) を適用して, チョーキングが起ころうするための判定条件を次のように提案している。

$$u_i / \sqrt{g D_t} > 0.35 \quad (11)$$

Smith⁴⁷⁾ は, Wallis の連続波の速度 V_w (式(6)) が気泡の上昇速度に等しくなったときチョーキングが起これるとし, さらに $u_b = 0.41 \sqrt{g D_t}$ を仮定して次式を誘導している。

$$n \varepsilon^{n-1} (1 - \varepsilon) u_t / \sqrt{g D_t} > 0.41 \quad (12)$$

(4) チョーキング速度 u_{ch} これまでに提出されているガスおよび粒子の摩擦係数やチョーキング速度の比較については Leung^{48,49} のレビューにゆずり、ここでは Yang⁵⁰ による推算式に限定して述べる。

Yang⁵⁰ は粒子ガス間スリップ速度の式として次式を提案した。

$$v = u - u_t \left[\left(1 + \frac{f_p v^2}{2g D_t} \right) \varepsilon^{4.7} \right]^{0.5} \quad (13)$$

チョーキングの条件下では式 (14) の近似が許されるとして式 (13) を変形すると式 (15) が得られる。

$$u_{ch} - v = u_t \quad (14)$$

$$\frac{2g D_t (\varepsilon_{ch}^{-4.7} - 1)}{(u_{ch} - u_t)^2} = f_{p, ch} \equiv 6.81 \times 10^5 \left(\frac{\rho_g}{\rho_p} \right)^{2.20} \quad (15)$$

一方、Yang⁵¹ は連続波の速度が 0 になることがチョーキング(またはフラッディング)に対応しているという考えに基づいて、より簡単な次式を提出している。

$$(u_{ch} / u_t) = \varepsilon^m \quad (16)$$

$$m = -33.2 + 1.18 Re_t \quad (1 < Re_t < 23) \quad (17)$$

しかし、式 (15) と式 (16) の整合性は不十分である。

(5) フローレジームマップ u_{mf} ⁵², u_t , u_{mb} ⁵³ それぞれの推算式、および式 (2), (3) に基づいて各領域の境界を決定し Ar 対 Re 平面上に図示すると、図 9 が得られる。 Ar 対 Re プロットは van Deemter⁵⁴ の d_p 対 u_0 プロットを一般化したもので、 Re_h ⁵ の C_D 対 Re プロットよりも便利である。濃厚流動層と希薄輸送層の境界は $\varepsilon = 0.98$ の場合のチョーキングの条件式 (14), (15) から推定した。著者ら⁸² はさらに Zenz²⁰ のマップ (図 4) を発展させた状態図を提案する予定である。

3.3 輸送層と高速流動層の構造について

高速流動層の問題についてより本質的な理解を実現するために、粒子分散系の特性や高速流動層の構造に

図 9 新しい流動化状態図

ついて種々の知見が蓄積されてきている。

(1) 粒子分散系の安定性 Grace-Tuot⁵⁵ は Anderson-Jackson⁵⁶ と同様の局所線形化法により均一分散系の安定性を調べ、(i) どんなに希薄な分散系も不安定であること、(ii) 波動の振幅が初期の振幅の 2.718 倍になるのに必要な距離を growth distance と呼び Δx で表わすとき、 Δx が粒径、空間率、温度、圧力によって表 1 のように大きく変わること、(iii) しかし、 Δx の順位は $\varepsilon = \varepsilon_{mf}$ の系についての結果と同じになることを明らかにしている。

さらに Larouere⁵⁷ は、Liapunov の安定判別法を

表 1 粒径 100 μm の粒子分散系の "growth distance"⁵⁵

流 体	温度 [K]	圧力 (kPa)	ρ_p [kg/m ³]	ε_0 : u_0 :	Δx (m)				
					0.70 6 m/s	0.80 6 m/s	0.90 6 m/s	0.98 6 m/s	0.43 u_{mf}
水 素	300	101	2600		0.138	0.143	0.175	0.38	0.0078
空 気	300	101	7800		0.144	0.152	0.190	0.43	0.0048
"	300	101	2600		0.21	0.20	0.26	0.73	0.031
"	1300	101	2600		0.53	0.35	0.39	1.55	0.22
"	300	101	480		3.4	1.62	1.62	12.4	0.90
"	300	3040	2600		9.5	4.8	5.0	45	1.59
水	300	101	7800		201	104	110	820	10.8
水	300	101	2600		8300	3700	3300	17100	126

適用して大域的な特性を検討している。

(2) クラスター形成とスリップ速度 濃厚輸送層においては粒子は均一分散しておらず、粒子集団として挙動している。この粒子集団はクラスター^{29,58)}、ストランド(房)^{35,59)}、ストリーク(縞)⁵⁸⁾などと呼ばれてきたが、その実態はほとんど明らかになっていない。Scott⁶⁰⁾は固液分散系についてクラスターに占拠されていない空間の割合 ϵ_e を有効空間率と名付け、Richardson-Zaki³⁹⁾の式を修正した次式が有用であることを示した。

$$(u_0/u_i) = \epsilon_e^n = (1 - K \epsilon_p)^n \quad (18)$$

ただし、 ϵ_p は粒子の容積分率、 K はクラスターの容積と粒子の全容積との比である。Capes⁶¹⁾ははじめて上式を固・気系に適用した。Yerushalmi ら³⁰⁾はこの考えを踏襲し、次の二つの式を等置してクラスター径を推定した。

$$\begin{aligned} (\Delta P / \Delta L) &= (1 - \epsilon) \rho_p g \\ &= (1 - \epsilon_e)(1 - \epsilon_{mf}) \rho_p g \end{aligned} \quad (19)$$

$$(\Delta P / \Delta L) = N \rho_g u_s^2 C_D \pi d_c^2 / 8 \quad (20)$$

ただし、 N は単位体積中のクラスター数で、

$$N = (1 - \epsilon_e) / (\pi d_c^3 / 6) \quad (21)$$

また、抵抗係数 C_D はRichardson-Zakiの式より、 $\epsilon_e = 1$ の場合の抵抗係数 C_{Ds} と次式で関係づけられる。

$$C_D = C_{Ds}(u_i/u_{sl}) = C_{Ds} \epsilon_e^{-2n} \quad (22)$$

式(19)～(22)から、クラスター径について次式が得られる。

$$d_c = (3/4)(\rho_g/\rho_p)(u_{sl}^2 C_{Ds} \epsilon_e^{-2n}) / [(1 - \epsilon_{mf})g] \quad (23)$$

Yerushalmi ら³⁰⁾が式(23)に基づいて推定したクラスター径を図10に示す。この方法ではクラスター内の空間率を過小評価しているため、実際のクラスター径はもっと大きくなる可能性がある。同様の方法でYang³⁷⁾は乱流流動層についてクラスターの大きさを求めている。

ただし、クラスターは必ずしも通常考えられているような大きな粒子集団である必要はない。Matsen³³⁾は、2,3個の粒子の集まりでもスリップ速度が大きく変化することを紹介しつつ、クラスター形成が前述(3.1(2))の“超臨界現象”の原因であることを明快に示した。まず、Wen-Hashinger⁶²⁾のデータからスリップ速度と粒子分率の関係が次式で表わされる。

$$(u_s/u_t) = \begin{cases} 1 & (1 - \epsilon) < 0.0003 \quad (24b) \\ 10.8(1 - \epsilon)^{0.293} & (1 - \epsilon) > 0.0003 \quad (24a) \end{cases}$$

また、気泡流動層の層膨張については、Matsen⁶³⁾の式(25)がある。

図10 形式的に推定されたクラスターの相当直径³⁰⁾

$$\frac{G_s}{\rho_p} = \frac{1 - \epsilon}{\epsilon} \left[u_0 - u_{mf} - u_b \left(\frac{\epsilon - \epsilon_{mf}}{1 - \epsilon} \right) \right] \quad (25)$$

いま、近似的に $u_b = 1.0u_t$ 、 $u_{mf} = u_t/60$ とした後、式(24)、(25)それぞれに対応する $G_s/\rho_p u_t$ を求めると図11(a)が得られる。図11(a)を書き換えたものがYerushalmiの図6に対応する図11(b)である。

最近、Chen-Kwauk⁷⁸⁾は、固気系についてRichardson-Zakiの式の右辺を $\epsilon^n [1 + b\{(1 - \epsilon)(\epsilon - \epsilon_{mf})^4\}^\beta]$ の形に修正し、 u_0 対 ϵ の関係を、 u_0 の広い範囲で数式表現してみせている。しかし、Chenらの式の λ や β は ϵ_{mf} 、 n 、 v_0 など6個のパラメータを含む極度に複雑な関数で表わされているにもかかわらず、その導出過程は不明であり、その評価は今後の課題である。

(3) 高速流動層の構造とスケール効果 高速流動層の内部構造に関する知見は高速流動層を反応器として利用していく場合に大変重要である。層の構造に関係する因子はクラスターのほかに軸方向の粒子濃度分布および粒子のダウンフローがある。とくに、のこりの二つはスケール効果と深く係わるものと考えられる。

軸方向の粒子濃度分布はYerushalmi ら[文献25)の図7]にも明瞭に表われていた。しかし、系統的なデータを提出したのLi-Kwauk³⁶⁾が最初である。彼らの結果の一例を図12に示す。一見してわかるように上部は希薄輸送層となんら違いがない。また、S字曲線の変曲点付近を除き、粒子濃度はほぼ一定である。最近、武内ら⁴⁴⁾も同様な結果を報告している。

図 11 Matsen³³⁾のダイアグラム

図 12 高速流動層内の軸方向空間率分布 (\$D_t = 0.09\$ m)³⁵⁾

希薄部分の粒子の容積分率 ϵ^* と濃厚部分の粒子の容積分率 ϵ_a それぞれについて、Kwaukら⁷⁹⁾は次の推算式を提出している。

$$1 - \epsilon^* = 0.05547 \left[(18 Re_{s0} + 2.7 Re_{s0}^{1.687}) / Ar \right]^{-0.6222} \quad (26)$$

$$1 - \epsilon_a = 0.2513 \left[(18 Re_{s0} + 2.7 Re_{s0}^{1.687}) / Ar \right]^{-0.4037} \quad (27)$$

ただし、 $Re_{s0} \equiv (d_p \rho_g / \mu) \{u_0 - v_0(\epsilon / (1 - \epsilon))\}$
変曲点の高さ z_i について Liら³⁴⁾は次の相関式を提出したがこの式は正しくない可能性が強い。

$$z_i = 175.4 \left[(\rho_p - \rho_g) d_p g / \rho_g \right]^{1.922} v / (u - v)^{3.844} \quad (28)$$

なぜならば、 z_i はライザーとダウンカマーに存在する全粒子滞留量、および、各部の圧力分布の調節によって任意に変えうるパラメータであり、図 12 で u_0 の増加とともに z_i が減少したのは、単に Liらの操作手順によるものと考えられるからである。

Li-Kwauk³⁵⁾は、変曲点の前後でクラスターの乱流拡散と重力沈降による偏析とのバランスが成り立っているという想定の下に、次の方程式を書いている。

$$\xi \frac{d}{dz} \left[\rho_p \frac{\epsilon^* - \epsilon}{\epsilon^* - \epsilon_a} (1 - \epsilon_a) \right] = \omega (\rho_p - \rho_g) (\epsilon - \epsilon_a) \times \frac{\epsilon^* - \epsilon}{\epsilon^* - \epsilon_a} (1 - \epsilon_a) \quad (29)$$

上式を積分すると粒子濃度分布の次式が得られる。

$$\frac{\epsilon - \epsilon_a}{\epsilon^* - \epsilon} = \exp \left[(z - z_i) / z_0 \right] \quad (30)$$

ここで、

$$z_0 \equiv \{ \xi \rho_p / \omega (\rho_p - \rho_g) \} / (\epsilon^* - \epsilon_a) = 500 \exp \{ -69 (\epsilon^* - \epsilon_a) \} \quad (31)$$

このような“層表面”に類似の変曲点の存在は、3.2(3)に述べたように、高速流動層をノンスラッキング濃厚輸送層とみなす Yang³⁷⁾や Leung⁴⁸⁾の考え方も、

Yerushalmi ら²⁵⁾の“超臨界状態”的な高速流動層の定義も合理であることを示唆している。“層表面”が存在しうことは、逆に、高速“流動層”の独自性とその用語の根拠にもなる。

流動層のフリーボードにおいては、壁面上の粒子ダウンフローが決定的な役割を果していることを、著者ら⁶⁵⁾は見出している。Nakamura-Capes⁶⁶⁾は希薄輸送層の場合について壁面上の粒子ダウンフローを考慮した環状流モデルを提出している。高速流動層においても、著者ら^{13, 67)}はダウンフローを観察している。にもかかわらず、これまで高速流動層におけるダウンフローの研究はほとんど見当たらない。Yerushalmi ら⁶⁾は、ダウンフローは塔径の小さな装置に固有の現象であり、塔径を増すにつれてダウンフローの効果は無視できるようになるとしている。しかし、塔径 300 mm のモデルによる Breugel ら⁶⁸⁾のデータ(図 13)、および、FCC 実機のライザーについての Saxton-Worley⁶⁹⁾のデータは共に塔径の大きな装置におけるダウンフローの重要性を教えている。粒子ダウンフローを想定する場合としない場合ではクラスター径の推定値もかなり異なるであろう。スケール効果に係わる本問題は今後の重要な研究課題であり、最近のデータ^{80, 81)}が注目される。

(4) 高速流動層内混合と伝熱 ライザー内の混合現象についても既にいくつかの研究がある。早い時期の研究としては、Hull-Rosenberg⁷⁰⁾が実機における粒子混合を測定している。その後は、deLasa-Gau⁷¹⁾($D_t = 2$ m)、Rues ら⁷²⁾($D_t = 155$ mm)の粒子混合データがある。Zoonen($D_t = 51$ mm)⁷³⁾、Cankurt-Yerushalmi³¹⁾($D_t = 150$ mm)、G. Yang ら⁷⁴⁾($D_t = 115$

図 13 ライザー中の粒子とガスの半径方向速度分布 ($D_t = 0.3$ m)⁶⁸⁾

mm)は半径方向のガス拡散データを報告している。

輸送層内の粒子流体間伝熱係数については、最近では Bandrowski-Kaczmarzyk^{75, 76)}が $\epsilon > 0.95$ の領域で次の相関式を提出している。

$$Nu = 0.00114 \epsilon_p^{-0.5984} Re_{st}^{0.8159} \quad (32)$$

層一壁面間伝熱係数については Kiang ら⁷⁷⁾の塔径 100 mm の装置による実験結果がある。

4. おわりに

以上、1930 年代末から今日までにわたる流動層の高速操作の技術と研究の流れをふり返った。研究の密度は今後加速度的に高まっていくものと思われる。

使用記号

Ar : アルキメデス数 $\equiv d_p^3 \rho_g (\rho_p - \rho_g) g / \mu^2$	(-)	L : 層高	[m]
C_D : 抵抗係数	(-)	m : 修正 Richardson-Zaki の式の指数	(-)
C_{DS} : 無限希釈時の抵抗係数	(-)	Nu : ヌッセルト数 $\equiv h_p d_p / k_g$	(-)
D_t : 塔径	[m]	n : Richardson-Zaki の式の指数	(-)
d_c : 有効クラスター径	[m]	Re : レイノルズ数 $\equiv d_p \rho_g u / \mu$	(-)
d_p : 粒子径	[m]	u : ガス速度 (interstitial)	[m · s ⁻¹]
Fr : 修正フルード数 $\equiv [\rho_g / (\rho_p - \rho_g)] (u_0^2 / g d_p)$	(-)	u_0 : ガス空塔速度	[m · s ⁻¹]
f_p : 粒子の摩擦係数	(-)	u_c : 乱流流動化への遷移開始空塔速度	[m · s ⁻¹]
G_s : 粒子質量速度	[kg · m ⁻² · s ⁻¹]	u_{ch} : チョーキング速度 (interstitial)	[m · s ⁻¹]
g : 重力加速度	[m · s ⁻²]	u_i : クラスターの終末速度	[m · s ⁻¹]
h_p : 粒子流体間伝熱係数	[W · m ⁻² · K ⁻¹]	u_h : 乱流流動化開始の空塔速度	[m · s ⁻¹]
j_{gs} : ドリフトフラックス	[m · s ⁻¹]	u_{mf} : 流動化開始空塔速度	[m · s ⁻¹]
K : クラスターの容積と粒子の全容積の比	(-)	u_{sl} : ガス・粒子スリップ速度	[m · s ⁻¹]
k_g : ガスの熱伝導率	[W · m ⁻¹ · K ⁻¹]	u_t : 終末速度	[m · s ⁻¹]

u_{tr} : transport velocity	($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	ε_a : 濃厚輸送層の空間率	(-)
V_w : 連続波の進行速度	($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	ε_e : 有効空間率	(-)
V : 粒子速度	($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	ε_{mf} : $u_0 = u_{mf}$ のときの空間率	(-)
V_0 : 粒子空塔速度	($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	ε_p : 粒子分率	(-)
z : 高さ	(m)	ρ_g : ガス密度	($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
z_i : 粒子濃度の変曲点の高さ	(m)	ρ_p : 粒子密度	($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
z_0 : 特性高さ(式(37))	(m)	ξ : クラスターの拡散係数(式(29))	($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$)
ε : 空間率	(-)	ω : 偏析係数(式(29))	($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$)
ε^* : 希薄層の空間率	(-)		

引用文献

- Murphree, E. V., C. L. Brown, H. G. M. Fischer, E. J. Gohr, and W. J. Sweeney : *Ind. Eng. Chem.*, **35**, 768 (1943)
- Enos, J. L. : "Petroleum Progress and Profits - A History of Process Innovation", The M. I. T. Press (1962)
- Squires, A. M. : Proc. Joint Meeting of Chem. Ind. Eng. Soc. China and AIChE, Beijing, 3a; p.329, 3b; p.332, 3c; p.333 (Sep., 1982)
- 小杉政賢 : 化学装置, [12], p.34(1977)
- Reh, L. : *Chem. Eng. Prog.*, **67**, 58(1971)
- Yerushalmi, J. and A. Avidan : "Fluidization", J. F. Davidson, R. Clift and D. Harrison(eds): Academic Press, Chap. 7, p. 225(1985)
- Shimano, S. : "Fluidization", K. Kunii and R. Toei (eds.), Engineering Foundation, p. 599(1983)
- Nack, H., K. T. Liu and G. W. Felton : Proc. 5th. Int. FBC Conf. (Dec., 1977), MITRE Corp., vol. II, 223 (1978)
- Schwieger, B : *Power*, Feb., S1(1985)
- Reh, L., et al. : 特許公報(B2), 昭 57-28046(1982)
- 並木晃郎, 西村功, 大嶋一晃, 藤間幸久, 日野裕一, 森偉之輔, 佐藤進, 市村重勝, 中谷速水, 大沢耦夫 : 三菱重工技報, **22**, (1), 52(1985)
- 平間利昌, 武内洋 : 化学工学協会第19回秋季大会要旨集, p. 586(1985)
- Horio, M., A. Nonaka, M. Hoshiba, K. Morishita, Y. Kobukai, J. Naito, O. Tachibana, K. Watanabe and N. Yoshida : "Coal Combustion in A Transparent Circulating Fluidized Bed", Paper presented at 1st Intl. Conf. on Circulating Fluidized Beds(1985)
- Bengtsson, E., and B. Widell : *I & SM*, Oct., 30 (1981)
- U.S. Dept. of Energy : Fossil Energy Program Summary Document, DOE/ET-0087, p. 116(1976)
- Berggren, J. C., I. Bjerle, H. Eklund, H. Karlsson and O. Svensson : *Can. J. Chem. Eng.*, **59**, 614(1981)
- Mok, L. K., R. G. Graham, H. I. de Lasa, B. A. Feel and M. A. Bergougnou : *AIChE Symp. Ser.*, **80**, No. 234, 70(1984)
- Rickman, W. S., N. D. Holder and D. T. Young : *Chem. Eng. Prog.*, **81**, (3), 34(1985)
- 岩井龍太郎, 伊藤誠, 矢田部晃, 池田富明, 世良力 : ベトロテック, **8**, 702(1985)
- Zenz, F. A. : *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2801(1949)
- Zenz, F. A., and D. F. Othmer : "Fluidization and Fluid-Particle Systems", Reinhold Publishing Corp. (1960)
- Lanneau, K. P. : *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **38**, 125 (1960)
- Massimilla, L. : *AIChE Symp. Ser.*, **69**, No. 128, 11 (1973)
- Stewart, P. S. B., and J. F. Davidson : *Trans. Inst. Chem. Engrs*, **46**, 60(1968)
- Yerushalmi, J., and N. T. Cankurt : *Powd. Tech.*, **24**, 187(1979)
- Canada, G. S., M. H. McLaughlin and F. W. Staub : *AIChE Symp. Ser.*, **74**, No. 176, 14(1978)
- Yerushalmi, J., M. J. Gluckman, R. A. Graff, S. Dobner and A. M. Squires : "Fluidization Technology", D. L. Keairns(ed.) McGraw Hill, p. 437(1976)
- Yerushalmi, J., D. H. Turner and A. M. Squires : *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **15**, 47(1976)
- Yerushalmi, J., and A. M. Squires : *AIChE Symp. Ser.*, **73**, No. 161, 44(1977)
- Yerushalmi, J., N. T. Cankurt, D. Gerdart and B. Liss : *AIChE Symp. Ser.*, **74**, No. 176, 1(1978)
- Cankurt, N. T., and J. Yerushalmi : "Fluidization", Davidson, J. F. and D. L. Keairns(eds.), Cambridge Univ. Press, p. 387(1978)
- Yerushalmi, J. : *Fuel Processing Tech.*, **5**, 25(1981)
- Matsen, J. M. : *Powd. Tech.*, **32**, 21(1982)
- Li, Y., B. Chen and F. Wang, Y. Wang : "Fluidization-Science and Technology", Conf. Papers of China-Japan Symp. Hangzhou, China, (Apr. 1982), Kwauk, M. and D. Kunii (eds.), p. 124(1982)
- Li, Y., and M. Kwauk : "Fluidization", Grace, J. R. and J. M. Matsen(eds.), Plenum Press, p. 537(1980)
- Li, Y., B. Chen, F. Wang, Y. Wang and M. Guo : *Int. Chem. Eng.*, **21**, 670(1981)

- 37) Yang, W. C.: *AIChE J.*, **30**, 1025(1984)
- 38) Wallis, G.B.: "One-Dimensional Two-Phase Flow," McGraw-Hill, New York, (1969)
- 39) Richardson, J. F., and W. N. Zaki: *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **32**, 35(1954)
- 40) Zenz, F. A., and N. A. Weil: *AIChE J.*, **4**, 472(1958)
- 41) Capes, C.E., and K. Nakamura: *Can. J. Chem. Eng.*, **51**, 31(1973)
- 42) Satija, S., J. B. Young and L. S. Fan: *Powd. Tech.*, **43**, 257(1985)
- 43) Yousfi, Y., and G. Gau: *Chem. Eng. Sci.*, **29**, 1939(1974)
- 44) Yang, W. C.: Proc. of Pneumotransport 3, BHRA Fluid Eng., E5(1976)
- 45) Davidson, J. F., and D. Harrison: "Fluidized Particles", Cambridge Univ. Press, London (1963)
- 46) Horio, M., and A. Nonaka, "A Generalized Bubble Diameter Correlation and Its Application to Fluidized Bed Reactor Modeling", Paper presented at AIChE San Francisco Annual Meeting, M1471(1984)
- 47) Smith, T. N.: *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 745(1978)
- 48) Leung, L. S.: "Fluidization", Grace, J. R. and J. M. Matsen (eds.), Plenum Press, p. 25(1980)
- 49) Teo, C. S., and L. S. Leung: "Hydrodynamics of Gas Solid Fluidization", Cheremisinoff, and P. N. Cheremisinoff (eds.), Gulf, Houston, Texas, p. 471-542(1984)
- 50) Yang, W. C.: *Can. J. Chem. Eng.*, **51**, 779(1973)
- 51) Yang, W. C.: *Powd. Tech.*, **35**, 143(1983)
- 52) Wen, C. Y., and Y. H. Yu: *AIChE J.*, **12**, 610(1966)
- 53) Abrahamsen, A. R., and D. Geldart: *Powder Tech.*, **26**, 35(1980)
- 54) Van Deemter, J. J.: "Fluidization", Grace, J. R., and J. M. Matsen (Eds.), Plenum Press, p. 69(1980)
- 55) Grace, J. R., and J. Tuot: *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **57**, 49(1979)
- 56) Anderson, T. B., and R. Jackson: *Ind. Eng. Chem., Fund.*, **6**, 527(1967); **7**, 12(1968)
- 57) Larouere, P. J., S. Joseph and G. E. Klinzing: *Powd. Tech.*, **38**, 1(1984)
- 58) Stemarding, S.: *Chem. Eng. Sci.*, **17**, 599(1962)
- 59) Molerus, O.: *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 1977(1981)
- 60) Scott, K. J.: *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **7**, 484(1968)
- 61) Capes, C. E.: *Powd. Tech.*, **10**, 303(1974)
- 62) Wen, C. Y., and Hashinger, R. F.: *AIChE J.*, **6**, 220(1960)
- 63) Matsen, J. F.: *Powd. Tech.*, **7**, 93(1973)
- 64) 武内洋, 平間利昌: 化学工学協会第50年会要旨集, p. 93(1985)
- 65) Horio, M., A. Taki, Y. S. Hsieh and I. Muchi: "Fluidization", Grace, J. R. and J. M. Matsen (eds.), p. 509, Plenum Press (1980)
- 66) Nakamura, K., and C. E. Capes: *Can. J. Chem. Eng.*, **51**, 39(1973)
- 67) 野中明, 森下健二, 堀尾正毅: 化学工学協会第50年会要旨集, p. 376(1985)
- 68) Van Brengel, J. W., J. J. M. Stein and R. J. de Vries: *Proc. Inst. Mech. Engrs.*, **184**, Pt. 3C, 18(1969-70)
- 69) Saxton, A. L., and A. C. Worley: *Oil Gas J.*, **68**, [20], 82(1970)
- 70) Hull, R. L., and A. E. Von Rosenberg: *Ind. Eng. Chem.*, **52**, 989(1960)
- 71) De Lasa, H., and G. Gau: *Chem. Eng. Sci.*, **28**, 1875(1973)
- 72) Rues, M., H. Kröger, H. Helmrich and K. Schügerl: *Chem. Ing. Tech.*, **56**, 644(1984)
- 73) Van Zoonen, D.: *Instn. Chem. Engrs*: "Interaction Between Fluid and Particles", p. 64(1962)
- 74) Yang, G., H. Zhe and Z. Lianzhong: "Fluidization", Kunii, T., and O. Toei (eds.), Eng. Foundation, p. 145(1983)
- 75) Bandrowski, J., and G. Kaczmarzyk: *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 1303(1978)
- 76) Kaczmarzyk, G., and J. Bandrowski: *Int. Chem. Eng.*, **20**, 98(1980)
- 77) Kiang, K. D., K. T. Liu, H. Nack, and J. H. Oxley: "Fluidization Technology", D. L. Kearns (ed.), Vol. II p. 471(1976)
- 78) Chen, B., and M. Kwauk, "Generalized Fluidization of Nonideal Systems", paper presented at 1st Intl. Conf. on Circulating Fluidized Beds (1985)
- 79) Kwauk, M., N. Wang, Y. Li, B. Chen and Z. Shen, "Fast Fluidization at ICM", (plenary lecture), 同上(1985)
- 80) Hartge, E. U., Y. Li, and J. Werther, "Analysis of the Local Structure of the Two-Phase Flow in a Fast Fluidized Bed", 同上(1985)
- 81) Weinstein, H., M. Shao and M. Schnitzlein, "Radial Variation in Solid Density in High Velocity Fluidization", 同上(1985)
- 82) 堀尾正毅, 森下健二: 化学工学協会第51年会講演要旨集C301, (1986)