

81.17
348

流動化法

東京大学工学部 国井大蔵 著

日刊工業新聞社

流動化法

N. 757-1962

昭和37年10月25日 初版発行

定価 1,600 円

◎ 著 者 国 井 大 蔵

発 行 者 増 田 顕 邦

印 刷 所 新日本印刷株式会社
東京都新宿区市ヶ谷本村町 27



発 行 所 日 刊 工 業 新 聞 社

東京都千代田区飯田町 1 の 1

電話東京 (301) 3111 (大代表)

振替口座東京 186076

落丁・乱丁本はお取替えいたします

製本・三和製本所

まえがき

本書の執筆を依頼されたのは1957年 新化学工学講座中に高木・秋山両氏と共に“流動化法”の1冊を加えたためであろうが、最近基礎的および開発を目的とする研究が数多く発表されたばかりではなく、本邦および米国において数冊の著書が出版されたこともあり改訂の必要を感じていた折だったので一応引受けた次第であった。

書きはじめてみると、この方面に関する諸問題には意外に大きな発展があり、しばしば執筆を中止して文献の調査、理論の計算に目を費したこともあったが、1年有余の時間を経てようやく出版の運びになった。

はじめて流動化の技術が化学工業に大規模に応用されたのは Winkler ガス発生炉であるが、第2次大戦中に米国において灯軽油接触分解装置が開発されて大きな成功を収めたので、その後は主として実験の積上げによる実際への応用研究が陸続として行なわれ、現象の探求や理論的解明ははるかその後に追隨しているの感があったようである。

我国においても流動化法の応用は戦後早くから進められており、著者も1950年以来各種反応装置の開発研究に接触する機会を得たが、直接に装置設計に必要な諸実測はきわめて広汎に行なわれているのにもかかわらず、まだまだ流動層の基本的性質については未解決の点が多いようであった。

つまり流動層の外面的な性質をあらわす諸現象、たとえば粒子のとび出し、混合状態とか、伝熱速度あるいはガス・粉粒体間の接触効率などは、すべて流動化粉粒体の特異な運動状態をいろいろな角度から眺めた場合であるにもかかわらず、おのおの別個の考え方で独立に取扱われて来たきらいがある。

まえにはそのように漸進的段階を経て工業化した流動化装置も、時代の進展とともにベンチスケールからできるだけ少ない段階と短い時間で開発することが要求されるようになるにつれて、流動層内の諸現象を確実に把握することを目的とする研究が進められるようになった。実際「小型流動層における実測値は大型装置には応用できない」とする以前の考え方を打破するには探求すべき多くの問題があったわけである。

米国においては、1953年ごろから流動層を粒子の密集する濃厚相（エマルジョン相）

06305

と気泡相から成るとする2相説が現象の解析に応用されているが、今では気泡中の粒子分散をも加え欧州各国および本邦の諸研究者の定説となっている。本書においては、できるだけこの考えを中心にして、表面上は別個の現象に見える流動層の諸現象を統一的に説明し、ことに最近発展してきた諸研究の成果を要約するとともに、工業的応用の場合の指針を与えたいと考えながら執筆を進めてきた。

得難い文献や雑誌などもあって、記述は必ずしも流動化法の全体を尽している自信はないが、少なくとも本書は著者の現在における全理解を傾注しているものであり、著者は自らこの不備を知っているにもかかわらず、あえて世に送るゆえんである。

さて本書の構成は全8章より成っているが、流動化法およびその応用の大要を知るにはまず第1～3章を読みたい。とくに第2章は単に工業的応用例を示すに止まらず、流動化法の本質として重要な諸特性を指摘し、第4章以下への序論として書いたつもりである。第4章以後は流動化法を応用する場合に必要な基礎的問題について体系的に述べており、とくに理論式や実験式の応用を明らかにするために多くの例題をつけた。したがって本書は流動化法の応用研究や開発に従事せんとする技術者の方がたのみならず、理工科系の学部・大学院で本法に興味を持つ学生にも参考となるであろう。

さらに本書を出版するにあたり、終始かわらぬ御鞭撻を賜った矢木栄教授、研究活動を通じて啓発をうけた白井隆教授および Levenspiel 教授に深甚なる敬意をささげる。また高木香住氏、秋山忠明氏には旧“流動化法”を通じて多くの教えられるところがあったが、本書の第2章にはそのある部分を参照させていただいた。

具体的な問題に関しては永野健氏、池田米一氏はじめ多くの方がたとの共同研究成果を応用させていただき、また校正については吉田邦夫氏、影山正一氏の協力を得た。ここに併せて感謝の意をのべる次第である。

1962年10月

国 井 大 蔵

目 次

まえがき

第1章 流動化法・その発展の歴史

1.1 流動層と流動化法	1
1.2 流動化法発展の歴史	6
1.2.1 Winkler ガス発生炉の出現	6
1.2.2 灯軽油接触分解装置の開発と発展	7
1.2.3 石油を原料とする各装置の開発	10
1.2.4 触媒反応への応用	11
1.2.5 焙焼および金属精錬への応用	12
1.2.6 応用分野の拡大	12

第2章 流動化法の工業的応用

2.1 流動化装置の長短と分類方法	15
2.1.1 長 短	15
2.1.1 分 類 方 法	18
2.2 物理操作への応用	20
2.2.1 輸 送	20
2.2.2 分 級	22
2.2.3 熱 交 換	23
2.2.4 固体表面へのプラスチック被覆	25
2.2.5 微 粒 子 の 捕 集	25
2.2.6 乾 燥	25
2.2.7 吸 着	31
2.3 反応装置への応用	35
2.3.1 接 触 合 成 反 応	35
2.3.2 炭化水素類の分解および改質反応	41
2.3.3 蒸留・乾留・ガス化および活性炭の製造	58
2.3.4 硫化鉱の焙焼	67
2.3.5 石灰石、ドロマイトおよびセメントの焼成	80

2.3.6 鉄鉱石の還元	83
2.3.7 原子力産業への応用	86
2.3.8 新プロセスの開発	90
2.4 流動化法応用における諸問題	95
2.4.1 流動層に適する操作と反応	95
2.4.2 ガス流動層の“溶結”またはシンタリング	95
2.4.3 ガスと粉粒体との接触	96
2.4.4 流動層よりの粒子とび出し現象	98
2.4.5 摩耗の問題	98
2.4.6 熱経済の問題	99
2.4.7 現象の把握と将来の問題	99

第3章 粉粒体層の流動化

3.1 流動化開始速度	103
3.1.1 均一粒径の場合	103
3.1.2 分布粒径の場合	111
3.2 流動層の膨張	115
3.3 流動層の圧損失と整流器	119
3.4 ガス系流動層の概要	125
3.5 ガス系の流動状態検知方法と気泡の挙動	130
3.6 高さ方向の粒子密度分布	143

第4章 流動層における粒子の挙動と滞留時間

4.1 とび出しがない場合の粒子滞留時間	147
4.1.1 単一流動層	147
4.1.2 多段流動層における粒子の排出頻度分布について	154
4.2 粒子混合速度	157
4.3 流動層からの粒子とび出し	161
4.3.1 とび出し粒子群の挙動	161
4.3.2 輸送出口高さと粉粒子の最大とび出し質量速度	162
4.3.3 輸送高さに関する理論的考察	170
4.4 とび出し速度係数	175

4.4.1 基礎式の考察	175
4.4.2 とび出し速度係数の実測値	178
4.5 連続定常流動層の計算	188
4.5.1 溢流およびとび出し粒子の割合と粒径分布	188
4.5.2 粒径分布がある場合の粒子滞留時間	189

第5章 粉粒体の循環

5.1 循環系の概要	199
5.1.1 循環系の組み立て	199
5.1.2 固気混相流に対する状態図	204
5.1.3 循環系諸設備の概要	207
5.1.4 多段流動層における溢流管	210
5.2 移動速度と差圧	211
5.2.1 移動層	211
5.2.2 希薄相の粉粒体輸送能力	215
5.2.3 希薄輸送相圧損失の概要	220
5.3 粉粒体循環速度と反応塔温度	224
5.4 粒径分布の制御	227

第6章 熱と物質の移動

6.1 管壁と流動層間の伝熱	237
6.1.1 流動層の温度と伝熱の重要性	237
6.1.2 流動層と管壁間の伝熱係数実測値	238
6.1.3 伝熱係数の整理例	246
6.1.4 伝熱機構に関する考察	248
6.2 粒子とガス体間の伝熱	252
6.2.1 伝熱係数	252
6.2.2 伝熱機構の考察	258
6.3 多段流動層による熱量回収	260
6.4 粒子-流体間の物質移動	267
6.4.1 単一粒子および固定層における物質移動係数	267
6.4.2 流動層における物質移動係数	268

6.5 流動層内の流体混合	274
6.5.1 混合現象の解析方法	274
6.5.2 ガス系流動層における乱流拡散	275
6.5.3 液系流動層	281

第7章 ガスと粉粒体との接触

7.1 ガス側反応率と接触効率 δ	287
7.2 逆混合模型とガス側反応率	296
7.3 流動触媒の接触効果に関する研究の経過	298
7.4 接触効率の向上について	314

第8章 粒子の反応率

8.1 流動層内で反応する粒子模型	317
8.1.1 触媒活性の時間的变化	317
8.1.2 反応によって粒径を減少する粒子	318
8.1.3 反応後に固体膜を残す粒子	320
8.1.4 律速段階の転移	323
8.2 連続操作流動層における触媒活性	327
8.2.1 定常状態	327
8.2.2 流動触媒平均活性の時間的变化	328
8.3 反応に伴って粒径が減少する場合の定常連続流動層	329
8.3.1 粒子群の反応進行と滞留現象	329
8.3.2 ピッチコークスガス化実測値の解析例	332
8.4 反応後に固体相を残す粒子の定常連続流動層の粒子反応率	336
8.4.1 均一粒径の場合	336
8.4.2 分布粒径の場合	338
8.4.3 粒子反応完結時間に対する有効濃度差	342
8.4.4 流動層による粒子反応率の解析例	344
8.4.5 多段流動層における反応率の向上	356
記号表	361
索引	367

第1章 流動化法・その発展の歴史

1.1 流動層と流動化法

図 1.1 (a) のように容器内に粉粒体を充填し、多孔板または多孔質金属板などの整流器を経て流体を流入させると、流速が比較的小さい間は粒子充填層の空隙内を流れるだけであって、粒子層は静止状態を保っている。ところが流速をさらに増加し、粒子層内の圧力降下がちょうど整流器上の粒子全重量をささえることのできる値になると、粒子層はもはや静止状態を保つことができなくなって、部分的に流体に伴われて運動をはじめ、さらに流速を増加してゆくと粒子群の運動はだんだん活発となり、図 1.1 (b) に示したように、あたかも液体が沸騰しているように激しく各方向に混合しながら運動し、粒子層は静止時の高さの 1.2~1.6 倍程度に膨張するが、流動状態の良好な場合には比較的に明確な界面を認めることができる。

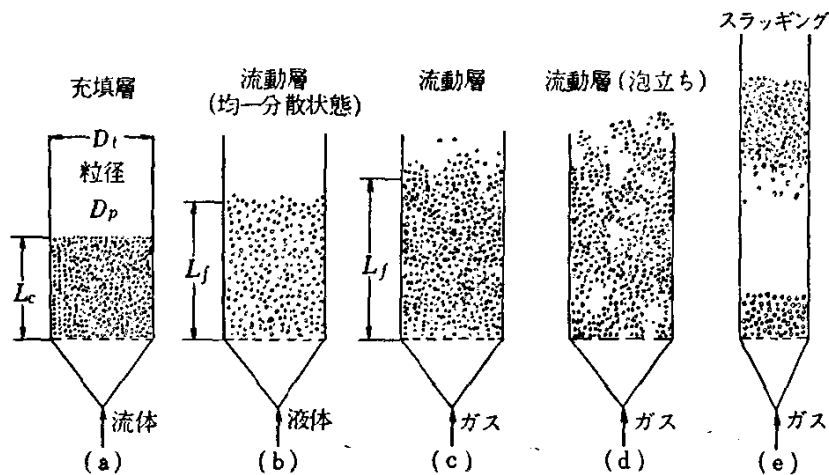


図 1.1 流動層の状態模型

このような状態の粒子層は流動層 (fluidized bed; Wirbelschicht) とよばれ、粉粒体は流動化されたと称される。粉粒体の流動層は流体の性質、流速、粒径、整流器の種類、層の充填高さなどによってそれぞれ異なる状態を示すが、大別すると流体相中に各粒子が分散し、それぞれ同じ程度の間隔を保って運動している流動状態、すなわち particulate fluidization と、粒子群が集団として運動し、層内が時間的・空間的に変動しながら不均

一になっている流動状態，すなわち aggregative fluidization に分けることができる．前者は図 1・1 (b) のような状態で，液体を用いる流動層の場合に多く認められ，いわば理想的な流動状態であって，粒子と液体はほとんど完全に接触していると考えてもよい状態であらう．

一方，工業的に広く応用されているガス系流動層においては，特別な場合を除き，大体 aggregative fluidization の状態であり，整流器の性能がよい場合にも図 1・1 (c) のように，粒子密度が大きい部分と小さい部分とがあって場所的にまた時間的に変動し，比較的大きい尺度の渦動を行なっているものである．一般の整流器では図 1・1 (d) のようにガス流が気泡となって流動層中を立ち昇り，一方粒子群は密集して濃厚相をなし，この両相が激しく混合し合うことになる．この不均質な運動はむしろガス系流動層の本質ともいうべきものであって，流動層の工業的応用の場合には粒子とガスの接触効率とガス側・粒子側の反応率に大きく影響を及ぼす重要な現象である．

次に整流器がよくとも，粉粒体層の充填高さが管（塔）径にくらべて大きいガス系流動層の場合には，図 1・1 (e) のように粉粒体層はピストンのように全体として持ち上げられ，上昇して行くにつれて下方のものからくずれて整流器上に落ちる現象をくり返すことがある．この現象をスラギング (slugging) といい，均一な状態で行なう必要のある化学反応などに対しては絶対に避けなければならないものである．一般に液体系流動層ではこの現象は起らない．

以上のようにして流動化した粉粒体は，全体としてちょうど液体のような性質となり，穴

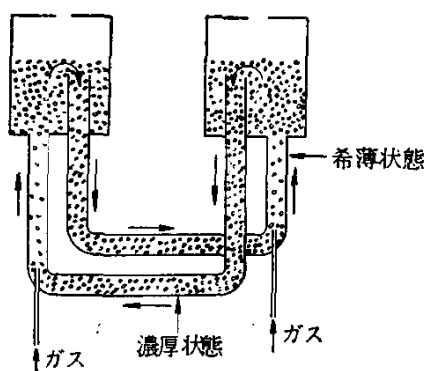


図 1-2 粒子循環の原理

があれば流れ出し，静圧の高いところから低いところに流動するようになる．すなわち連続的な取扱いが困難な固体を，流体と同様に安定で定常的な流動を行なわせることができることになる．実際的なことは後にゆずることにして原理だけを図 1・2 に示した．すなわち粉粒子群が完全にガス体によって流動化している場合を考えると，立上り管の下方からガスを送入することによって希薄な粒子相となるが，一方の下降管内

の粒子群は密度の大きい流動条件にあるので，液体の場合と同様に混相体に静圧の差が生じ，図 1・3 に示すような流動を行なって両流動層間を循環することになる．実際には後述するように，特に濃厚状態の輸送管内での粒子が凝集したり堆積したりしないように，

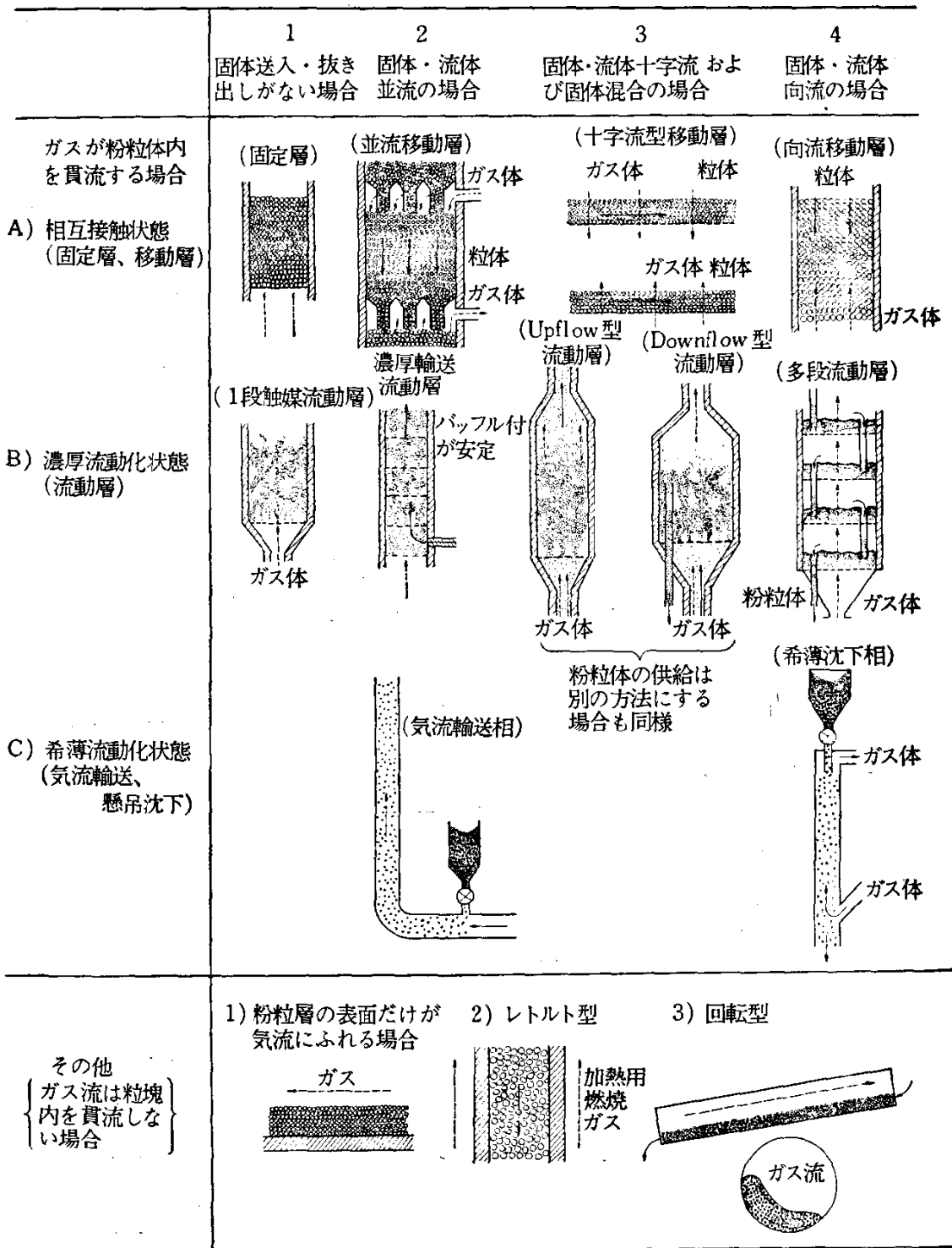


図 1.3 粉粒体とガス体の相対運動形式

A. 固体が反応によって変化するもの

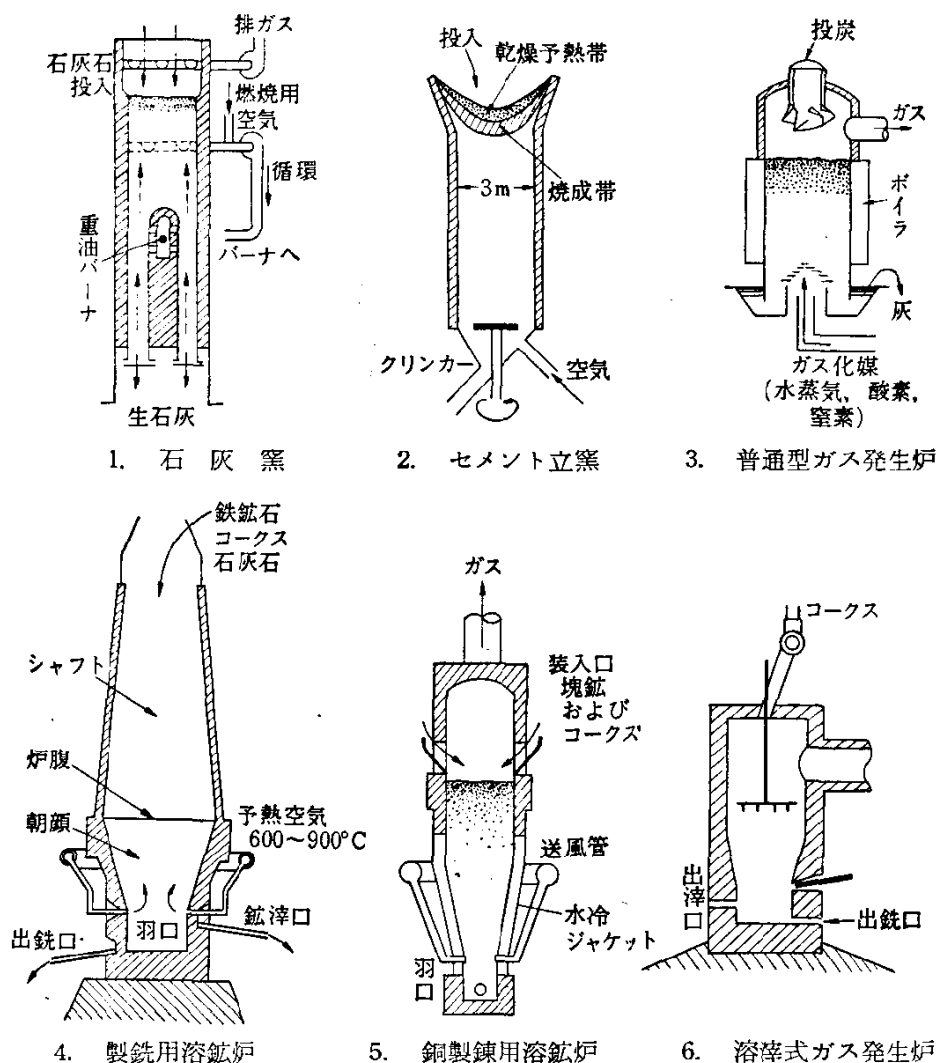


図 1-4 移動層反応装置の例 (1)

各部分からガス体を少しずつ送入したりしてガス体中に粉粒子群が懸吊しているように相当の苦心が払われている。以上のような循環は、たとえば触媒の被毒が速やかな触媒反応装置、あるいは粉粒体を変化して取り出す処理反応装置における連続操作などに必要であるばかりでなく、再生によって発生した熱量を粉粒体の顕熱にかえて反応塔内に持ちこむなど、装置全体の熱量収支を合理的にするためにも、きわめて有利なものである。

以上粉粒体の流動化について概説したが、流動層は次項でのべるように粉粒体と流体間の伝熱物質移動または化学反応を行なうのに好適である場合が多いので、多くの物理的・化学的な処理・操作に応用され、確立された技術として工業的生産に広く貢献している。そこで本書においては流動化法として“粉粒体を流動化して、粉粒体-流体系の熱・物質移動ま

B. 触媒または熱媒体となる粒体が循環するもの

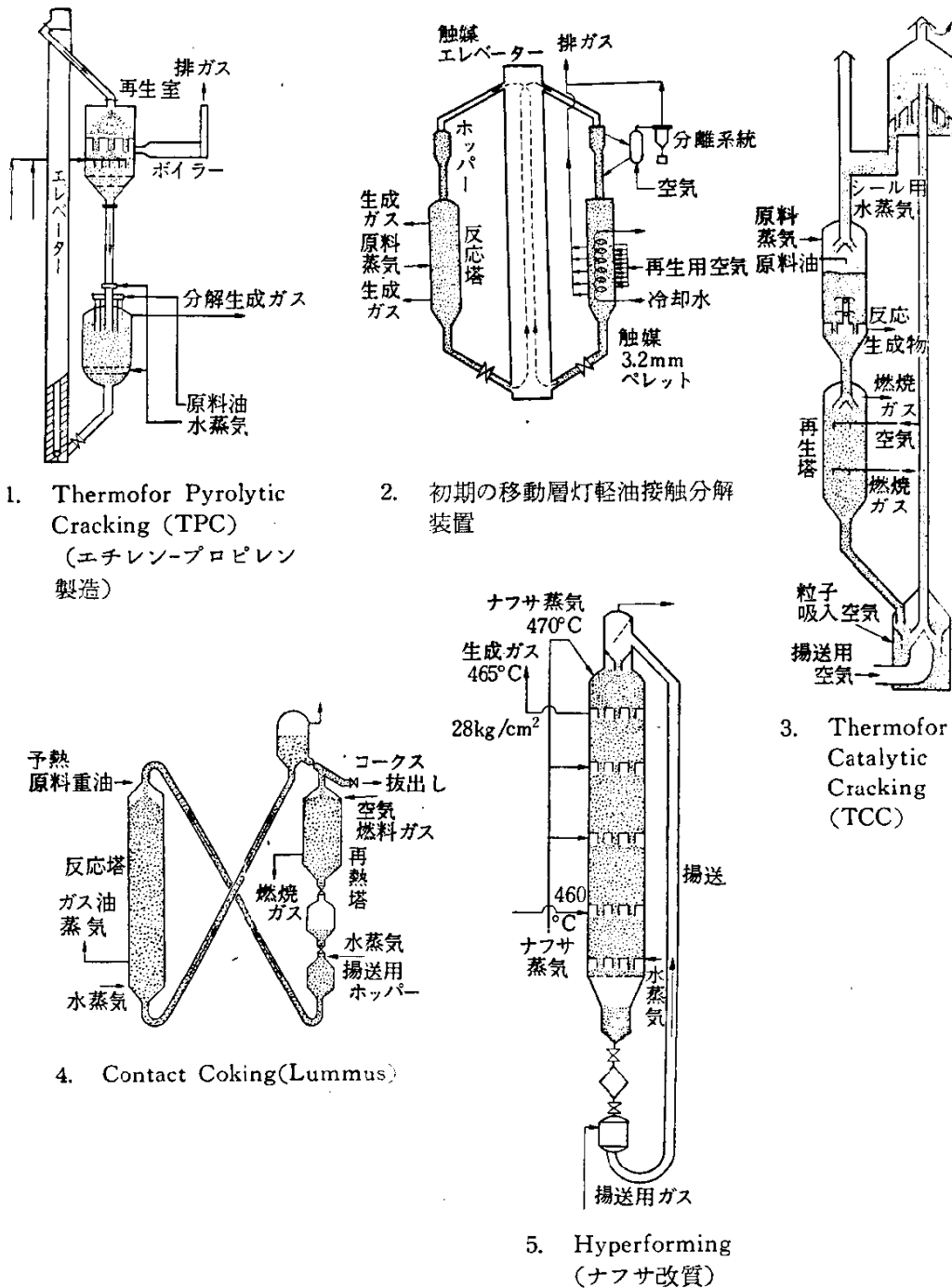


図 1.4 移動層反応装置の例 (2)

たは化学反応を遂行する方法”と定義し、その基礎と応用について記述することにしよう。

一般に粉粒体とガス体が直接接触する相対関係は 図 1.3 のような各場合が考えられ、流動層はその特殊な場合であることがわかる。しかし流動層を主要部分とする装置におい

でも、たとえば 図 1・2 のように循環輸送部分では気流輸送相を使用しているし、またシール部分などに移動層を使用することがある。

気流輸送相は粉粒体の用気輸送 (pneumatic conveying) として古くから実用化されていたばかりでなく、物理的操作としては気流乾燥、化学反応を伴うものとしては微粉炭の燃焼やガス化および硫化鉍の焙焼などとしての応用面も広い。

これに対し移動層は、比較的粗い粒子群が容器内に充填されたままゆっくりと移動し、その空隙間を向流または並流に流体が流れる形式であって、古くから溶鉍炉・石灰窯・ガス発生炉などに用いられたものであるが、最近さらにその有利性がみとめられ各種の物理的操作・化学反応装置として使用されるようになった。

この形式の装置は本質的にいって流動層とは相当の差があり、異なった利点や欠点を有するのであるが、近来主として石油工業方面で流動接触分解装置などと並行して発展してきたためか、流動化法に関する従来の著書、たとえば Othmer 編の “Fluidization”, Max Leva の “Fluidization”, Zenz and Othmer の “Fluidization and Fluid-Particle Systems” では相当数のページ数を移動層の説明にあてている。しかし、本書においては主眼を流動層におき、移動層およびその他の接触形式については流動層装置に関係のある部分のみに限って説明することにした。移動層はこれ自体きわめて重要な形式であるから、その詳細に関しては後日の機会にゆずりたい。移動層を用いる反応装置の代表的なものの略図を 図 1・4 に示す。

1・2 流動化法発展の歴史

1・2・1 Winkler ガス発生炉の出現

流動化法を前述のように定義すれば、この方法がはじめて大規模な工業用装置として化学反応に使用されたのは Winkler ガス発生炉であって、その考え方はすでに 1922 年の特許 (D. R. P. 437970) にあらわれており、当時としては正に画期的なガス化方式であったわけである。

ドイツの IG 社が Leuna アンモニア合成工場に建設した高さ 13 m、断面積 12 m² の最初の装置が実際操業に入ったのは 1926 年であり、その後も改良が加えられ装置の建設が続けられたが、本邦においても低廉な粉炭をガス化することを目的としてこの方式が輸入

され、第2次大戦前すでに数基が各硫酸工場に建設され、現在に至るまで長い間合成用原料ガス製造に大きな役割りを果たしてきた(図1・5)。Winkler ガス発生炉は現在の発達した流動化技術から見ると完全とはいにくく、特に生成ガスに伴われて損失となる炭素が原炭中炭素の20%以上にもなる欠点がある。さらに1961年ごろの本邦燃料事情では石炭よりも重油のほうが経済的なので、現在における原料ガス製造用の主導権はTexaco式などの重油ガス化方式にゆずり、また使用されているものも溶滓式(スラッグタップ式)のものに改造されるなど、昔日のおもかげを失った。現状はともあれ、流動化の

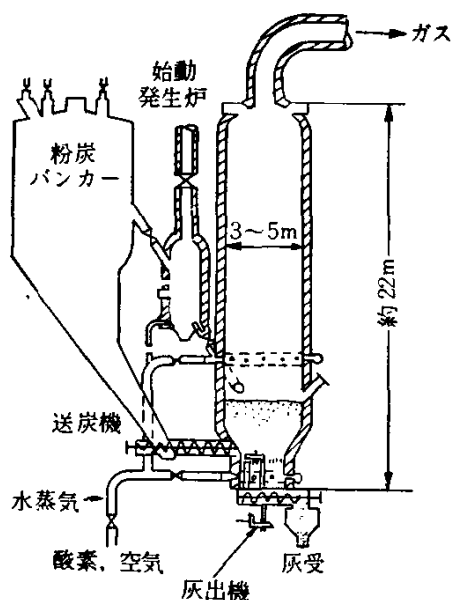


図1・5 Winkler ガス発生炉の略図

現象を発見するとともにこれをガス化に応用し、大規模な工業装置まで発展させて成功を収めたことは特筆すべきことであって、Fritz Winkler の名は流動化法の先覚者として残るであろう。

この方式に関する基礎的な研究成果がほとんど発表されていなかったためか、粉粒子流動層の重要性は明らかにされず、したがって第2次大戦ごろまでは流動層を用いるガス系反応装置としては唯一のものであった。

1・2・2 灯軽油接触分解装置の開発と発展

Houdry 法として1937年に工業化された灯軽油接触分解方法はアルミナ系統の触媒を充填する固定層のものであったが、分解反応に伴って触媒表面に析出する炭素分を再生するために間欠的な操業を行なうことが必要であり、かつ、この際の発生熱量を除去して反応温度を制御する方法に関していろいろの問題があった。

灯軽油から高オクタン価のガソリンを得ることは当時の情勢から焦眉の急であったので、簡単でしかも連続的に大量の灯軽油を処理する方法が要求された。その一つとして、図1・4 B-2, 3のような移動層が応用され、触媒粒を連続的に降下させて油蒸気と空気とを別々の反応器内で接触させる方法が開発された。これが Thermoform Catalytic Cracking (TCC) Process と称されるもので、現在も世界の各地において相当数のプラントが稼動中である。他方アメリカの Standard Oil Development Company の研究者たちは、

触媒輸送形式を開発したが、常温の触媒を空気によって循環させる高さ 31 m 程度の試験装置を使用するなど、精力的な研究を続けた。この装置はスケールアップの速度が大であったのにもかかわらず、最初の大規模パイロットプラントは始めから円滑に運転された由である。本方法すなわち Fluid Catalytic Cracking (FCC) 法の完成に当っては、ガス中に伴われる触媒捕集、下降管内のエアレ

[illegible]

図 1.7 最初の灯軽油流動接触分解装置