管状炉によるナフサ、灯油、および軽油の 熱分解反応のシミュレーションについて*

平 戸 瑞 穂**, 吉 岡 進**

Pyrolysis of Naphtha, Kerosene, and Gas Oil by Tubular Reactor and Its Simulation Model*

by Mizuho Hirato** and Susumu Yoshioka**

Summary : Pyrolysis of naphtha, kerosene, and gas oil in the presence of steam was performed in an experimental tubular reactor, and the effect of reaction temperatures and residence time on the product yields was observed. It was found that the corrected product yields, excluding aromatic fractions from the observed composition, are almost the same in all cases.

An assumption was made that pyrolysis mechanism can be expressed by two stage reactions, primary and secondary. Primary gas of the constant composition is produced in the first stage, and the recombinations of those members of the gas follow in the second stage.

Based on the experimental results and the above assumption, the authors made a kinetic simulation model of pyrolysis process, universally applicable to naphtha, kerosene, and gas oil, and obtained the calculated composition of products, which agreed well with the observed results.

1 緒 言

石油化学工業の基礎原料である低級オレフィンとは主として管状炉を用いたナフサの熱分解により製造されているが、石油製品得率の均衡上最近では灯油、軽油を原料とした熱分解も計画されるようになった。

オレフィンを目的にしたこれらの各種原料に対する管状熱分解炉の設計には、各原料の熱分解過程を明らかにし、原料の性状、反応条件の変化等による分解生成物の変動を推定し、反応管に沿った生成物の分布を求める必要がある。

しかしナフサ、灯油、軽油等は多数の炭化水素の混合物であり、このような原料を対象にした場合の熱分解反応の理論的解析はまだ行なわれておらず、したがって分解生成物の推定は実験に頼っているのが現状である。

そこで典型的性状のナフサ、灯油、軽油を用いて管状炉による一連の熱分解実験を行ない、原料の性状および各種の反応条件と分解生成物との関係を明らかにした。

次にこれらの結果を基礎にして、上記した各原料に共通に適用できる熱分解反応のシミュレーションモデルを作成し、実験値と計算値との比較を行なった。

本研究の結果を用いれば管状熱分解炉の反応管に沿って逐次段階反応計算を行なうことにより、反応管各部の分解ガス組成および生成物の収率分布を求めることができる。したがってこれを基礎にして反応管の熱流束分布、管壁温度分布等分解炉の基

本計算が可能になり、管状炉の設計、原料および反応条件の選定、分解炉の計算制御等に有効に利用しうるものと考ええる。

2 ナフサ、灯油、軽油の熱分解

2.1 実験装置および実験方法

Fig. 1 に実験装置の系統図を示す^{1),2)}。反応管は 25 Cr-20 Ni の不銹鋼管を用いた流通式二重管構造で、外管寸法は外径 34 mmφ、肉厚 3 mm であり、内管寸法は外径 14 mmφ、肉厚

Fig. 1 Flow Sheet of Experimental Apparatus

* 昭和 47 年 5 月 25 日受理

昭和 46 年 12 月石油学会「加熱炉に関する討論会」で発表

** 株式会社日立製作所日立研究所 日立市久慈町 4026 Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd. (Kuji-cho, Hitachi-shi, Ibaragi)

Table 1 Feed Stocks Specifications

Feed Stock	Naphtha	Kerosene	Gas Oil
Density (15/4)	0.676	0.793	0.838
Boiling Range			
IBP, °C	35.4	165.0	193.0
10%, °C	49.1	176.0	242.0
50%, °C	67.9	192.0	270.5
90%, °C	102.2	215.5	320.2
FBP, °C	135.5	228.0	316.5
Hydrocarbon Type Analysis			
Paraffins	93.8	56.5	48.5
Olefins	0.2	—	0.1
Cyclic Paraffins	3.7	23.5	25.1
Aromatics	3.0	20.0	26.3
Carbon Hydrogen Ratio	5.33	6.00	6.35
Mean Molecular Weight	91.0	155.5	215.0
Mean Molecular Formula	C _{8.8} H _{14.57}	C _{11.11} H _{22.21}	C _{15.46} H _{29.02}
UOP Characterization Factor	12.6	11.9	11.8

1.5 mm である。加熱炉は全長 2,400 mm の二つ割管状電気炉で、反応温度を任意に制御するため 400 mm 間隔に 6 分割し、個々の回路について自動温度調節を行なった。反応温度は内管内に 200 mm 間隔でそう入した Pt-PtRh 熱電対により測定した。

実験に使用したナフサ, 灯油, 軽油の性状を Table 1 に示す。炭素水素比 C/H は微量元素分析計により測定し、平均分子量は API ノモグラムを用いて比重および平均沸点より計算した³⁾。また C/H と平均分子量より各原料に対する平均分子式を求め、Table 1 中に示した。

分解ガスおよび分解油の組成はいずれもガスクロマトグラフを用い、絶対検量線法により分析した。

熱分解実験は原料, 反応圧力, 水蒸気希釈率等をそれぞれ一定に保ち、反応温度および滞留時間を変化させて行なった。滞留時間は原料の供給量を変化させて調整したものである。

実験の結果は反応温度を 650~900°C の間で 50°C 間隔で一定に保ち、滞留時間と分解生成物収率との関係求めた。

Table 2 に実験条件および実験の範囲を表示する。

Table 2 Experimental Conditions

	Naphtha	Kerosene	Gas Oil
Pyrolysis Temperature, °C	650~900	650~900	650~900
Residence Time, sec	0.03~6	0.06~3.16	0.04~7.74
Pyrolysis Pressure, atm	1	1	1
Preheating Temperature, °C	350~400	350~400	400~450
Steam Dilution Rate, kg/kg	0.6	0.7	0.7
Feed Stock Flow Rate, kg/hr	0.06~3.88	0.06~3.16	0.04~7.74

反応温度は全管長にわたりできるだけ均一に保持したが、反応管出入口部の温度こう配の影響を除き、すべての実験の反応温度と滞留時間を同一基準で取り扱うよう Watson らの方法により有効反応管長 L_e を求め、これを基準にして滞留時間を計算した⁴⁾。有効反応管長および滞留時間はそれぞれ次式で示される。

$$L_e = \frac{1}{k_e} \int_0^L k \cdot dL = e^{\frac{E}{RT_e}} \int_0^L e^{-\frac{E}{RT}} \cdot dL \quad (1)$$

$$\theta = \frac{L_e \cdot S}{(M_g + M_o + M_s) RT_e P} \quad (2)$$

実際の計算では $L=200$ mm として反応管を 12 等分し、活性化エネルギーは $E=60$ kcal/mol 一定と仮定して行なった。

次に、各成分の収率は、いずれも供給原料に対する生成量の wt% で示した。一例としてガス状成分の C_2H_4 , 液状成分の C_6H_6 の収率計算式を示すと次のようになる。

$$Y_{C_2H_4} = V_g \cdot C_{C_2H_4} \cdot \gamma_{C_2H_4} / W_F \quad (3)$$

$$Y_{C_6H_6} = W_o \cdot C_{C_6H_6} / W_F \quad (4)$$

2.2 実験結果とその検討

低級オレフィンの製造を目的にしたナフサ, 灯油, 軽油等の熱分解は従来から行なわれているが³⁾⁻⁶⁾, 原料が多数の炭化水素混合物であり、その組成は一義的に決められないため、系統的な熱分解に関する研究はきわめて少ない。

そこで本研究ではまず原料の組成, 性状を解明し、原料と熱分解生成物との関係, および反応温度, 滞留時間と分解生成物との関係を系統的に究明した。

Fig. 2 は反応温度 800°C でナフサを熱分解した場合の滞留時間と分解生成物収率の変化を示したものである。ナフサの代表成分と考えられる $n-C_6H_{14}$ に注目すると、滞留時間が長くなるにつれて急速に分解されて減少し、代って C_2H_4 , C_3H_6 等のオレフィンや熱的に安定な CH_4 が生成する。したがって C_4 以下の分解ガス収率は急激に増加するが、これらの収率は滞留時間に対して最大値をもち、これより滞留時間が長くなるとオレフィン等の再分解, あるいは重合反応等により低級オレフィンは減少しはじめる。なおオレフィンは高級になるほど熱的に不安定なため、収率の最大値は C_4 , C_3 , C_2 オレフィンの順に短い滞留時間, すなわち low severity の分解であらわれた。

CH_4 , C_6H_6 等は熱的に安定であり、生成物の再反応やオレフィンの重合によっても生成されるので収率は増加し続けるが、トルエン, キシレンは脱アルキル反応を併発するため、収率は最大値を示したのち減少する。

分解油の収率は $n-C_6H_{14}$ と同様分解反応の開始とともに減

Fig. 2 Residence Time vs. Yields of Products from Naphtha (800°C)

Fig. 3 Residence Time vs. Yields of Products from Kerosene (800°C)

Fig. 4 Residence Time vs. Yields of Products from Gas Oil (800°C)

少しはじめ、分解ガス収率の最大値付近で最小になり、その後わずかながら増加し続ける。なおこの場合、収率が最小値に到達する前の状態で得られる分解油は大部分が未分解ナフサであるのに対し、最小値到達以後得られる分解油の大部分は熱的に安定している芳香族であった。

Fig. 3 および **Fig. 4** は灯油および軽油を 800°C で熱分解した場合の、滞留時間と分解生成物収率との関係である。オレフィン収率の絶対値および分解油の生成に関し多少の違いはみられたが、全体としてはナフサの場合と同様の傾向であるので詳細な説明は省略する。

2.3 実験結果に対する考察

実験により得られたオレフィン収率は **Fig. 2~4** より明ら

Table 3 Yields and Composition of Pyrolysis Gases from Some Feed Stocks (800°C)

	Naphtha	Kerosene	Gas Oil
Pyrolysis Gas Yield, wt%	74	62	55
Corrected Pyrolysis Gas Yield, wt%	76	78	75
Pyrolysis Gas Composition			
H ₂ , vol%	18	19	18
CH ₄ , "	31	32	31
C ₂ H ₄ , "	33	34	34.5
C ₃ H ₆ , "	7	6	8

かなように各原料により大幅に違っている。

Fig. 5 は反応温度 700 ~ 850°C の熱分解におけるナフサ、灯油、軽油からのオレフィン収率の最大値と、その点における C₂H₄、C₃H₆ の収率を示したものである。反応温度が高くなるとすべての原料の場合 C₂H₄ 収率は増大し、反対に C₃H₆ 収率はわずかながら減少する。

各原料に対するオレフィン収率の差を考えると、熱分解により生成する分解ガス組成はナフサ、灯油、軽油の場合とほとんど変化していない。たとえば 800°C の熱分解で得られた分解ガス組成は **Table 3** に示すとおりであり、したがって各原料に対するオレフィン収率の差は、分解ガス収率の違いによるものと考えることができる。そこで分解ガス収率に大きな影響を与える因

Fig. 5 Maximum Yield of Olefins

Fig. 6 Corrected Maximum Yield of Olefins

子として原料中に含まれている芳香族分に注目し、ナフサ、灯油、軽油のオレフィン収率を修正した。芳香族は熱的にきわめて安定しており、同一条件の cracking severity ではパラフィン、オレフィン、ナフテン分よりも分解されにくいと考えたためである。すなわち原料中に含まれている芳香族は熱分解されないものと仮定し、**Fig. 5** に示した各収率を修正すると **Fig. 6** に示すようにほぼ同一の収率曲線になり、ナフサ、灯油、軽油よりのオレフィン収率の差はほとんどみられなくなる。したがって原料の違いを無視して熱分解を論じて大勢に影響を与えないことが明らかになった。

3 ナフサ, 灯油, 軽油の熱分解反応に関するシミュレーションモデル

3.1 基本的考え方

炭化水素の熱分解を反応機構に基づいて解析し, 分解生成物を推定しようとする試みは Rice の遊離基説以来数多く行なわれており, 最近では電子計算機を利用した系統的研究も行なわれている^{9), 10)}。

また工業上の利用を目的に熱分解をいくつかの化学反応式であらわし, これから分解反応のシミュレーションモデルを作成して種々の条件下における熱分解反応の解析を行なっている例もみられる^{11)~13)}。

しかしこれらの解析はいずれも純粋な炭化水素成分に限定され, ナフサ, 灯油, 軽油のような炭化水素の混合物を取り扱った例は見当たらない。

そこで前述したナフサ, 灯油, 軽油の熱分解実験結果およびその考察を基礎にして, これらの原料に共通に使用できる熱分解反応のシミュレーションモデルの作成を試みた。

まずナフサ, 灯油, 軽油等のような炭化水素混合物の熱分解を第一段および第二段反応領域に分けて考える。第一段反応領域の熱分解とは分解ガス収率が 30 wt% 以下の初期段階の分解反応であり, 分解生成物は C_4 以下の軽質分がほとんどで, 各生成物は原料から一定の比率で生成するものと仮定した。

第二段反応領域の熱分解とは分解反応がかなり進行し, 初期の分解生成物が再分解, 重合等の再反応をはじめめる状態の熱分解で, この領域にはいと芳香族を主にした分解油の生成がみとめられる。

Fig. 7 はこれらの反応過程を図示したもので, 第一段反応領域における各生成物は原料から一定の選択率 $a, b, \dots$ で生成するものと仮定した。またこれらの生成物は次の第二段の反応領域で矢印の経路を経て再反応し, 最終生成物に変化して行くと考えた。

Fig. 7 Simulation Model of Pyrolysis Reaction

このように考えると, 第一段反応領域における各成分の選択率, および分解反応の速度定数は各原料によって変化するが, 第二段反応領域にはいと原料の影響は無視され, ナフサ, 灯油, 軽油の熱分解を共通に考えることが可能になる。

3.2 第一段反応領域における熱分解

第一段反応領域における各原料の分解反応速度定数は一次の反応次数をもつと仮定し, 分解ガス収率 30 wt% 以下の各実験

結果より次式を用いて計算した。

$$k_1 = \frac{1}{\theta} \ln \frac{1}{1-X} \quad (5)$$

各原料の分解反応速度定数 k_1 を温度の関数としてアレニウスプロットすると, それぞれ次式が得られる。

$$\text{ナフサ: } k_1 = 1.779 \times 10^{13} \exp(-58,670/RT_e) \quad (6)$$

$$\text{灯油: } k_1 = 4.859 \times 10^{12} \exp(-55,240/RT_e) \quad (7)$$

$$\text{軽油: } k_1 = 2.179 \times 10^{12} \exp(-53,670/RT_e) \quad (8)$$

なおこれらの計算では原料中の芳香族は熱分解反応にあずからないものとして除外した。

次に選択率はガス化した原料 1 mol 当り生成した各成分の mol 数と定義し, ナフサ, 灯油, 軽油を用いた各実験より分解ガス収率 30 wt% 以下の値を選んで決定した。各成分の選択率は分解ガス収率が 30 wt% 以下の第一段反応領域では反応温度に関係なくほぼ一定値に収れんする。これらの値を Table 4 に示す。原料によってそれぞれ異なる値を示すが, 平均分子量あるいは平均沸点等の性状から推定することも可能である。しかし本研究ではいずれも実験より求められた Table 4 の値を使用して以後の諸計算を行なった。

Table 4 Selectivity Coefficients of Primary Reactions

Feed Stock	r_1	$aH_2 + bCH_4 + cC_2H_6$	$+dC_2H_4 + eC_3H_8 + fC_3H_6$	$+gC_4H_{10} + hC_4H_8$
$(C_{6.38}H_{14.38})$				
$(C_{11.11}H_{22.21})$				
$(C_{15.46}H_{29.02})$				
	Selectivity	Naphtha	Kerosene	Gas Oil
H_2	a	0.59	0.86	0.94
CH_4	b	0.82	1.27	1.59
C_2H_6	c	0.11	0.20	0.29
C_2H_4	d	1.12	1.95	2.52
C_3H_8	e	0.011	0.014	0.04
C_3H_6	f	0.59	0.99	1.22
C_4H_{10}	g	0.18	0.28	0.49
C_4H_8	h	0.05	0.15	0.20

第一段反応領域における熱分解の反応式は次のようにあらわされる。

$$\begin{aligned} (\text{Feed Stock}) = & a \cdot H_2 + b \cdot CH_4 + c \cdot C_2H_6 + d \cdot C_2H_4 \\ & + e \cdot C_3H_8 + f \cdot C_3H_6 + g \cdot C_4H_{10} + h \cdot C_4H_8 \end{aligned} \quad (9)$$

原料の平均分子式は Table 1 に示したように次の値を使用した。

$$\text{ナフサの場合: } (\text{Feed Stock}) = C_{6.38}H_{14.37}$$

$$\text{灯油の場合: } (\text{Feed Stock}) = C_{11.11}H_{22.21}$$

$$\text{軽油の場合: } (\text{Feed Stock}) = C_{15.46}H_{29.02}$$

3.3 第二段反応領域における熱分解

次に第二段反応領域の熱分解としては, 第一段の反応領域で生成した次の 7 成分の再反応を考えた。各成分の反応式は次に示すとおりである。

- 1) C_mH_n は分解油を示す。計算上 $m=6$, $n=9$ と仮定した。
- 2) 原料中に C_4 留分を含むナフサの場合にのみ用いる。

これらの反応式より各成分の反応速度を求めると次のようになる。これらの式は計算値と実験値とが一致するよう試行錯誤法により求めたものである。

$$r_1 = k_1 \cdot n_f \quad (16)$$

$$r_2 = k_2 \cdot n_{\text{C}_2\text{H}_6} \cdot n_{\text{C}_4\text{H}_8} \cdot P/N \quad (17)$$

$$r_3 = k_3 \cdot n_{\text{C}_3\text{H}_6} \quad (18)$$

$$r_4 = k_4 \cdot n_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot n_{\text{C}_4\text{H}_8} \cdot P/N \quad (19)$$

$$r_5 = k_5 \cdot n_{\text{C}_3\text{H}_6} \cdot n_{\text{C}_4\text{H}_8} \cdot P/N \quad (20)$$

$$r_6 = k_6 \cdot n_{\text{C}_4\text{H}_8} \cdot P/N \quad (21)$$

$$r_7 = k_7 \cdot n_{\text{C}_4\text{H}_8} \cdot P/N \quad (22)$$

$$r_8 = k_8 \cdot n_{\text{C}_4\text{H}_{10}} \quad (23)$$

これらの反応速度式では C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_6 等の成分は反応の次数を変化させるのみでは実験値に合わせられなかったため、実験的修正項 $(\text{C}_4\text{H}_8)^*$ を導入して補正した。 $(\text{C}_4\text{H}_8)^*$ は反応の進行にはその分圧に比例して影響を与えるが、 C_4H_8 自体は反応により消滅しないものと考え、次に示す物質収支からは除外して取り扱った。

これらの反応式および反応速度式より各分解生成物の物質収支を求めると次のようになる。

$$\frac{dn_f}{d\theta} = -r_1 \quad (24)$$

$$\frac{dn_{\text{H}_2}}{d\theta} = ar_1 + r_2 + 0.10 r_4 \quad (25)$$

$$\frac{dn_{\text{C}_2\text{H}_4}}{d\theta} = br_1 + r_3 + 0.556 r_5 + 0.425 r_6 \quad (26)$$

$$\frac{dn_{\text{C}_2\text{H}_6}}{d\theta} = cr_1 - r_2 + 0.15 r_4 + 0.028 r_5 + 0.106 r_6 \quad (27)$$

$$\frac{dn_{\text{C}_3\text{H}_6}}{d\theta} = dr_1 + r_2 + r_3 - r_4 + 0.444 r_5 + 0.177 r_6 \quad (28)$$

$$\frac{dn_{\text{C}_3\text{H}_8}}{d\theta} = er_1 - r_3 \quad (29)$$

$$\frac{dn_{\text{C}_3\text{H}_8}}{d\theta} = f \cdot r_1 + 0.10 r_4 - r_5 + 0.301 r_6 \quad (30)$$

$$\frac{dn_{\text{C}_4\text{H}_8}}{d\theta} = gr_1 + 0.10 r_4 - r_6 \quad (31)$$

$$\frac{dn_{\text{C}_4\text{H}_{10}}}{d\theta} = hr_1 + 0.25 r_4 - r_7 \quad (32)$$

$$\frac{dn_{\text{C}_m\text{H}_n}}{d\theta} = -r_8 \quad (33)$$

$$\frac{dn_{\text{C}_m\text{H}_n}}{d\theta} = 0.25 r_5 + 0.35 r_6 + 0.67 r_7 \quad (34)$$

これら 11 の物質収支を示す連立微分方程式を解けば、滞留時間に対する各分解生成物の mol 数の変化が求められ、これ

Table 5 Frequency Factors and Activation Energies

$$k_i = A_i \exp(-E_i/RT)$$

k_i	Naphtha		Kerosene		Gas Oil	
	A_i	E_i	A_i	E_i	A_i	E_i
k_1	1.779×10^{13}	58,670	4.859×10^{12}	55,240	2.179×10^{12}	53,670
k_2	1.030×10^{17}	59,770	1.756×10^{16}	66,160	1.637×10^{12}	47,100
k_3	1.195×10^{16}	75,480	7.125×10^{12}	60,440	8.143×10^{10}	50,540
k_4	1.814×10^{11}	44,860	4.972×10^{11}	46,720	1.010×10^7	24,440
k_5	4.987×10^{14}	58,960	1.353×10^{16}	65,340	1.540×10^{12}	47,170
k_6	2.620×10^{15}	61,050	7.963×10^{16}	62,820	1.875×10^{12}	46,080
k_7	4.265×10^7	22,580	5.443×10^{10}	39,420	3.080×10^7	23,670
k_8	1.806×10^{12}	54,840				

より mol 収率または wt 収率が得られる。本研究ではこれらの式を電子計算機 HITAC-5020 を使用し、Runge-Kutta-Gill 法を用いて解いた。

第二段反応領域における各反応速度式の反応速度定数は既往の文献値を参考にしうえて、ナフサ、灯油、軽油の熱分解で得られた収率分布の実験値と計算値とを比較し、試行錯誤法により最適値をみだして使用した。Table 5 に本研究により求められた反応速度定数のひん度因子および活性化エネルギーを示す。

3.4 計算値と実験値との比較

前述した熱分解反応のシミュレーションモデルを使用して分解生成物の収率分布を計算し、それらの結果を実験値と比較した。

Fig. 8~10 は反応温度 800°C で行なったナフサ、灯油、軽油の熱分解における収率分布の、計算値(実線)と実験値(点)との比較を示したものである。すべての場合に対し両者はよく一致しており、本熱分解反応のシミュレーションモデルはかなりよい精度で分解生成物の収率分布をあらわしていることがわかった。

これらの計算は 650°C, 700°C, 750°C, 850°C, 900°C についても行ない、実験値と比較したが、いずれの場合も例示した 800°C の場合と同様よく一致しており、本シミュレーションモデルは実験の範囲内で分解ガス各成分の収率分布計算に十分使用できることが明らかになった。

3.5 シミュレーションモデルに対する考察

Fig. 8 Calculated Results by Simulation Model (Naphtha, 800°C)

Fig. 9 Calculated Results by Simulation Model (Kerosene, 800°C)

Fig. 10 Calculated Results by Simulation Model (Gas oil, 800°C)

本反応モデルでは第二段反応は第一段反応領域における分解生成物の逐次分解反応と仮定した。したがって本質的には原料組成に関係なく、ナフサ, 灯油, 軽油等の異なった原料の熱分解反応に対し全く同一に取り扱うことができるはずである。

本反応モデルでは第一段および第二段反応領域における反応式, 反応速度式, 物質収支式等に関しては, 原料の種類に関係なく共通に考えることができた。しかし反応速度定数に関しては Table 5 に示すとおり, 各原料に対するひん度因子および活性化エネルギーがそれぞれ異なり, 三者に共通した値は得られなかった。

しかし原料による反応速度定数の違いがこの程度であれば, 本シミュレーションモデルを実際を使用する場合には, 実験に用いた原料と最も近い性状を示す反応速度定数を選ぶことにより, 分解生成物の収率分布を精度よく計算することができるものと考えられる。

4 結 言

以上オレフィンの製造を目的にしてナフサ, 灯油, 軽油の熱分解に関する一連の研究を行ない, その挙動を明らかにした。次にこれらの実験結果を使用してナフサ, 灯油, 軽油の各原料に共通に利用できる熱分解反応のシミュレーションモデルを作成し, 原料組成および反応条件の変化を考慮して分解生成物収

率分布の計算を行ない, 実験値と計算値とがよく一致することを明らかにした。

これらの研究結果は管状分解炉の設計, 分解生成物の総合的利用計画に広く利用することができ, 目的とする分解生成物を得るための原料および反応条件の検討, 熱分解炉の計算制御等にも貢献するものと考えられる。

終りに臨み, 懇篤なる御指導を賜った東北大学徳久寛名誉教授, 前田四郎教授, 大谷茂盛教授, 斎藤正三郎教授, 天野杲教授および有益な御助言をいただいた日立研究所川喜次郎博士および社内関係各位に深甚の謝意を表する。

Nomenclature

- A : Frequency factor (sec^{-1})
 $a \sim h$: Selectivity of primary products (mol/mol)
 C : Concentration (vol%)
 c : Concentration (wt%)
 E : Activation energy ($\text{cal/mol} \cdot ^\circ\text{K}$)
 k : Reaction rate constant (sec^{-1} , $\text{sec}^{-1} \cdot \text{atm}$)
 L : Length of tubular reactor (m)
 M : Mole flow rate (mol/hr)
 N : Total mole rate (mol)
 n : Mole rate (mol)
 P : Total pressure (atm)
 p : Partial pressure (atm)
 R : Gas constant ($\text{cal/mol} \cdot ^\circ\text{K}$)
 r : Reaction rate (mol/sec)
 S : Cross sectional area (m^2)
 T : Temperature ($^\circ\text{K}$)
 V : Volumetric flow rate (l/hr)
 W : Mass flow rate (kg/hr)
 X : Conversion rate (—)
 Y : Yield (wt%)
 ρ : Density (kg/m^3)
 θ : Residence time (sec)

Subscripts and superscripts :

- e : Effective reaction
 f : Feed stock
 g : Product gas
 i : Component i
 o : Product oil
 s : Dilution steam
 $()$: Mole rate of i component

文 献

- 1) 平戸瑞穂, 吉岡 進, 日立評論, **52**, 178 (昭45).
- 2) Hirato, M., Yosioka, S., Hitachi Review, **20**, 326 (1971).
- 3) API, "Technical Data Book, Petroleum Refining" (1966).
- 4) Hougen, O.A., Watson, K.M., "Chemical Process Principles" Part III, 884 (1947).
- 5) 越野雅夫, 工化, **63**, 258 (1960); **63**, 263 (1960).
- 6) Kitzen, M.R., Selection of Feed Stock for Olefins Production by Pyrolysis, AIChE 7th Technical Meeting, (April 21, 1970).
- 7) Knaus, J.A., Yarze, J.C., "Proceeding of the 6th World

- Petrol. Cong." Section IV, 1, (1963).
- 8) Shutt, H.C., Zdonik, S.B., *Oil Gas J.*, 151, May 14, (1956).
 - 9) Brook, B.T., "Chemistry of Petroleum Hydrocarbons", Vol. 2, Chapter 32, (1954).
 - 10) Snow, R.H., Peck, R.E., *A.I.Ch.E. J.*, 5, 304 (1959).
 - 11) Lichtenstein, I., *Chem. Eng. Progr.*, 60, (12), 64 (1964).
 - 12) 富永博夫, 大島栄次, 化工, 33, 393 (1969).
 - 13) 国井大蔵, 岡安祥夫, 化工, 31, 800 (1967).

〔質疑応答〕

坂口 (三菱油化) 1) シミュレーションモデルにおける芳香族生成物の取扱いはどうか。2) このモデルを実装置の反応管設計へ適用する場合の問題点は何か。3) 軽油分解炉の熱流束分布曲線で反応管後半が高くなっているが、通常前半部のほうが高いはずだがどうしてか。

吉岡 1) 芳香族生成物の収率を反応式の構成によって推算することはさきわめて困難であると考えている。これに関してはシビアリティー, たとえば $k_1\theta$ を関数とする収率推算式を確立し, 本モデルに追加している。2) 原料の分解反応速度定数が反応管形状の因子を含むことである。しかし現在採用されている実機規模の一般的な反応管寸法に対しては, その修正係数をノウハウとし確立している。3) 分布曲線はケーススタディーの一例を示したもので, 軸方向の反応温度分布によっては前半が高くなる例もある。

大西 (三菱油化) 1) 二重管式の反応管と実際工業炉の反応管とでは反応管内の伝熱様式, 流動様式が異なるのではないか。これに伴って収率にも実際反応管と異なることが懸念されないか。2) 図で, 反応管内圧力損失は0か。また, 反応管長を70%とし, 所要分解温度を与え, 滞留時間を減少せしめれば, C_2H_6 の最大値を得ることが示されているが, 実際に確認されたことがあるか。

吉岡 1) 海外某社での実機規模テスト炉の収率と本モデルによる収率の比較によれば, シビアリティーたとえば $k_1\theta$ が同一であれば, 収率にはそれほど大きな違いはなく, シビアリティーに対する収率変化の傾向もよく一致している。2) 反応管内圧力損失は50 mmHg程度である。反応管長を短縮しての確認は行っていないが, 流速 (原料供給量) の増加による滞留時間の減少によって確認している。

野田 (昭和石油) 1) 反応管の二重管の管径 (内径) はいくらか。これに関連して反応管の水平方向における温度補正を検討したかどうか (たとえば熱電対の保護カバーが放射熱をうけるのでサンプルの真の温度より高く測定されていないか)。

吉岡 1) 反応管の外管は $34\phi \times 28\phi$, 内管は $13\phi \times 11\phi$ である。反応管半径方向の温度分布については, 模擬流体での実測および計算による検討を行なった。流体温度は内管での測定値に対して反応管前半では低く出口部では高くなっているが, 式 (1) によれば, それらはほぼ相殺されて, 有効反応管長の算出には無視できた。

木下 (日本石油化学) 1) ナフサ, 灯, 軽油の分解速度定数

の決定には, 何成分を基準に取っているか。2) ブタンの熱分解を行なったことがある。この時の第1段反応生成物を R.O. Rice の考え方から求めたが, 第1段反応では H_2 の生成量が非常に多く, むしろ第2段反応で消費されると考えられる。貴社のテスト結果は逆になっているが, その理由はなにか。

吉岡 1) 原料を単一物質と仮定し, それを基準にした C_4 留分以下への転化率により反応速度定数を決定した。2) 第一段反応において実験結果では C_2H_6 がかなり生成され, 無視できないのに対し, Rice のフリーラジカル連鎖機構の考え方では CH_4 以外の飽和炭化水素は生成されず, C_2H_6 は C_2H_4 と H_2 の生成量におきかえている。これが H_2 生成量の多い原因と考える。

岡本 (昭和電工) 1) 実験装置について, 原料供給量, レイノルズ数の範囲, 反応圧および圧力損失, コーキングの生成速度, 2) 反応モデルについて第1次反応と第2次反応の反応経過は Rice および Zdonik の示している反応経路と同じか。何か特別に考慮したことがあるか。

吉岡 1) 原料供給量; ナフサ分解の場合で最大 5 l/hr, レイノルズ数; 1,500~2,000, 圧力損失; 原料供給量により異なるが 50~100 mmHg, 反応圧; 常圧~6 kg/cm²・G, コーキング速度; 定量的には公表できないが, 100 hr 連続実験で反応管の開そくは起こらなかった。2) Rice および Zdonik は第2段反応および灯軽油のような多成分の未知炭化水素混合原料の第一段反応については何も述べていない。とくに考慮した点は炭化水素混合原料を第一段反応の生成物選択率で特性づけ, 原料性状と選択率との関係から任意の原料に適用できる反応シミュレーションモデルとしたことである。

関山 (日本合成化学) 1) コークへの分解をどのように考えているか。2) 選択率, 反応速度定数の小さい成分は, 管長の分割数によっては, 数値がアンダーフローして, 計算上問題になることがあると考えられるが, このシミュレーションモデルでは, どのような配慮をしているか。3) 多成分系の物性定数, 特にプラントル数等, 実際に近い値が得られているか。

吉岡 1) 本モデルでは C_4 より軽い成分の収率推算を対象としており, コークスへの転化は無視している。2) 反応の初期ではきざみ幅を小さく与え, 反応が進むに従いきざみ幅を大きく取った。しかし, 実機規模の分解条件では管長の100等分程度で, そのような問題は起こらなかった。3) 物性定数の推算はすべて API の「テクニカルデータブック (1964)」によって行っている。

土屋 (三井石油化学) 1) 有効反応管長を算出する式において k_1, k_2 の値は第1段反応領域における各原料別の速度定数を用いるのかどうか。2) スチーム/原料油の比率が収率分布に及ぼす影響について検討されていれうかがいたい。

吉岡 1) 各原料別の速度定数を用いている。2) スチーム比の増加に従い, エチレン, ブタジエン収率の上昇が特に顕著であり, CH_4, C_2H_6 収率は減少する。しかしスチーム比がある値以上, たとえば軽油分解の場合, 1.2 kg/kg 原料油以上ではその効果は飽和する傾向を示した。 (筆責 著者)