f = drop formation

r = drop rising

Superscripts

c = calculated value

o = observed value

$-$ = average value

Literature cited

- 1) Alcock, K., G.F. Best, E. Hesford and H.A.C. McKay: *J. Inorg. & Nucl. Chem.*, **6**, 328 (1958)
- 2) Burger, L.L.: *J. Phys. Chem.*, **62**, 590 (1958)
- 3) Crank, J.: "The Mathematics of Diffusion", p.35, 38 (1956) Oxford.
- 4) Davies, J.T. and J.B. Wigyll: *Proc. Roy. Soc.*, **A255**, 277 (1960)
- 5) Heertjes, P.M. and L.H. de Nie: *Chem. Eng. Sci.*, **21**, 755 (1966)
- 6) Hesford, E., E.E. Jackson and H.A.C. McKay: *J. Inorg. & Nucl. Chem.*, **9**, 279 (1959)
- 7) Kinter, R.C.: "Advances in Chemical Engineering" Vol. 4, p.51 (1963), Academic Press, New York.
- 8) Kishinevskii, M.Kh. and T.S. Kornienko: *J. Appl. Chem. USSR*, **36**, 1810 (1963)
- 9) Kronig, R. and J.C. Brink: *Appl. Sci. Res.*, **A2**, 142 (1950)
- 10) Levich, V.G.: "Physicochemical Hydrodynamics", p.395 (1962), Prentice-Hall.
- 11) Morrison, G.H. and H. Freiser: "Solvent Extraction in Analytical Chemistry" (1957), John Wiley & Sons, New York.
- 12) Okada, T., T. Nishi and M. Asano: *Kogyō Kagaku Zasshi (J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Section)*, **62**, 516 (1959)
- 13) Popovich, A. T., R.E. Jervis and O. Trass: *Chem. Eng. Sci.*, **19**, 357 (1964)
- 14) Sakai, W., K. Kusunoki and F. Nakashio: *Kagaku Kagaku (Chem. Eng. Japan)*, **30**, 518 (1966)
- 15) Wilke, C.R. and P. Chang: *A. I. Ch. E. Journal*, **1**, 264 (1955)

非等温反応器による低級炭化水素の熱分解反応*

原 口 俊 秀**・中 塩 文 行**
坂 井 渡**

九州大学工学部 合成化学科

緒 言

低級炭化水素の熱分解については、古くから多くの研究がなされ、L. F. Marek¹⁾, R. N. Pease²⁾, F. O. Rice³⁾, E. W. R. Steacie⁴⁾, M. G. Peard⁵⁾, K. J. Laidler⁶⁾, 功刀⁷⁾ら²⁾, および J. J. Martin^{1,9)}らの報告が知られている。例をプロパン熱分解にとれば、Marek¹⁾, Pease²⁾, Steacie⁴⁾, Peard⁵⁾らは分解が、均一気相系一次反応に進むとして、速度定数を求め、Rice³⁾, Laidler⁶⁾らは、反応が遊離基の関与する複雑な連鎖機構によることを示した。しかし、いずれも反応温度は低い(500~700°C)。また、功刀⁷⁾らは、水素および窒素希釈下、700~850°Cの温度範囲で、流通反応器中の分解反応について、平均有効温度を使って速度論的研究を行ない、Martin¹⁾ら

は、窒素を希釈剤とし、1000°Cまでの範囲で、反応管軸方向に生ずる温度分布を考慮して、分解速度を求めている。だが水素希釈下での熱分解に関する、反応温度1000°C付近での定量的研究は見当たらない。

そこで、著者らは、流通反応器により、低級炭化水素、特に、プロパン、プロピレン、エチレンについて、水素希釈下、700~1000°Cの温度範囲で熱分解反応を行ない、温度分布を考慮して、速度論的研究を行なった。そして、非等温反応の実験結果から分解速度定数を求めるのに、本研究で提案した有効温度法が、簡便で有力な手段となることを示し、また、プロパン熱分解について、安定な化学種のみによる反応モデルを考え、生成物分布についての検討も、あわせて試みた。

* <Pyrolysis of Low Molecule Hydrocarbons in a Nonisothermal Flow Reactor>

Received on July 12, 1968

昭和43年4月化学工学協会第33年会にて研究発表

** Toshihide Haraguchi, Fumiyuki Nakashio, Wataru Sakai (Dept. of Orgn. Synthesis, Kyushu Univ., Fukuoka, Japan)

1. 基 礎 式

まず、次のような不可逆反応が、軸方向温度分布を有する流通反応器内で起るとする。

n 次反応と考えると、定常状態では次の基礎式を得る。

$$r = kC^n = \frac{Fd_z}{dV_r} \quad (2)$$

ここで、反応器断面積 S が一定で、理想気体とすると、Eq.(2) は次のようになる。

$$\frac{Fd_z}{Sdl} = Ae^{-E/RT(l)} \left[\frac{xP(l)}{RT(l)} \right]^n \quad (3)$$

さて、転化率が小さい場合、炭化水素モル分率 x の反応器中での変化も小さく、その平均値を $\bar{x}$ とすると、Eq.(3) より、次の関係を得る。

$$Fd_z = \bar{x}^n \left[\frac{SA}{R^n} \int_0^L e^{-E/RT(l)} \left[\frac{P(l)}{T(l)} \right]^n dl \right] \quad (4)$$

$T_{\max}$ および供給速度が等しく、原料濃度が異なる一連の実験においては Eq.(4) の右辺のカッコ内はほぼ一定となり、従って Eq.(4) と実験結果から反応次数 n が求められる。これは、等温反応で、原料濃度と反応速度を両対数に点綴する方法に対応している。

反応次数が決ると、速度定数も求められる。転化率 z のときの炭化水素モル分率 x を Eq.(3) に代入し、両辺積分して整理すると、

$$A = \frac{FR^n}{S} \frac{\int_0^z \left[\frac{1+ND/F+(\nu-1)z}{1-z} \right]^n dz}{\int_0^L \frac{e^{-E/RT(l)}}{\left[\frac{P(l)}{T(l)} \right]^n} dl} = f(E) \quad (5)$$

となり、この式で、反応器形状と実験結果が与えられると、 A は E のみの関数となる。

Martin⁹⁾ らも指摘したように、2 個の実験結果があれば、Eq.(5) より原理的には A と E が求められる。後から分るが、Martin らの方法によると、転化率 z_e のわずかな誤差により、求められる A と E の値は非常に異なってくる。Martin らは、この平均値を求めるために、以下のようにした。すなわち、組合せた 2 個の実験より得た A および E と、それらの実験における器内最高温度 $T_{\max}$ を使い、 $k_{\max} = Ae^{-E/RT_{\max}}$ を求めて、 $\log k_{\max}$ vs. $1/T_{\max}$ の点綴をし、その傾きと切片から改めて平均の E と A を求めた。

以上の方法は繁雑であるので、以下のような簡便法を考えた。 $\log A$ vs. E の直線性を検討するため Eq.(5) を

$$A = \frac{\bar{k}}{B} \quad (6)$$

とおき、両辺で対数をとると次のようになる。

$$\log A = \log \bar{k} - \log B \quad (7)$$

温度および E は分母 B にのみ含まれるため、 $d(\log A)/dE$ は $d(-\log B)/dE$ と同値である。Fig. 5 の実例に近いように、Fig. 1 のような放物線の温度分布模型を考える。この場合、 $(-\log B)$ vs. E の関係は Fig. 2 のようになり、本研究の実験範囲で $\log A$ vs. E はほとんど直線で、その傾きは $T_{\max}$ のみで決ることが分る。従っ

Fig. 1 Temperature profile models

Fig. 2 Relation between $-\log B$ and E

て

$$\begin{aligned} \frac{d(-\log B)}{dE} &= \frac{d \left(-\log \int_0^L \frac{e^{-E/RT(l)}}{T(l)^n} dl \right)}{dE} \\ &= \frac{1}{R} \frac{\int_0^L \frac{e^{-E/RT(l)}}{T(l)^{n+1}} dl}{\int_0^L \frac{e^{-E/RT(l)}}{T(l)^n} dl} \quad (8) \end{aligned}$$

となる。ここで、 $\int_0^L \frac{e^{-E/RT(l)}}{T(l)^{n+1}} dl / \int_0^L \frac{e^{-E/RT(l)}}{T(l)^n} dl$ は軸方向に分布している温度の反応速度への寄与を考えた場合、反応に有効な温度の逆数である。そこで、この温度を有効温度 T_{eff} とおくと、

$$\int_0^L \frac{e^{-E/RT(l)}}{T(l)^{n+1}} dl / \int_0^L \frac{e^{-E/RT(l)}}{T(l)^n} dl = \frac{1}{T_{\text{eff}}} \quad (9)$$

となり、また、Fig. 2 の結果から、

$$(-\log B) = \frac{1}{R} \frac{1}{T_{\text{eff}}} \cdot E + (\text{constant})_1 \quad (10)$$

$$\frac{1}{T_{\text{eff}}} \cong \frac{1}{T_{\max}} \quad (11)$$

一方、反応器内圧力変化は微小であり、圧力 P を平均値 $\bar{P}$ で置きかえると、Eq.(5) より次式を得る。

$$\bar{k} = \left(\frac{F}{S} \right) \left(\frac{R}{\bar{P}} \right)^n \int_0^z \left[\frac{1+ND/F+(\nu-1)z}{1-z} \right]^n dz$$

NB: N₂ cylinder, HB: H₂ cylinder, CB: Hydrocarbon cylinder, N: Needle valve, M: Capillary flowmeter, P: Hg manometer, S: Safety valve, TC: Thermocouple, R: Reactor, TR: Temp. recorder, F: Furnace, FC: Furnace controller, Q: Quenching trap, T: Thermometer, GC: Gas chromatograph, GM: Gas meter

Fig. 3 Schematic diagram of experimental apparatus

①: Thermocouple (Pt-Pt-Rh), ②: Water jacket
③: Inner porcelain tube (o.d. 0.615 cm, i.d. 0.40 cm, length 70 cm)
④: Outer porcelain tube (o.d. 1.23 cm, i.d. 0.80 cm, length 100 cm)
⑤: Asbestos seals ⑥: Nut ⑦: Inlet part ⑧: Outlet part

Fig. 4 Details of reactor

$$= A \int_0^L \frac{e^{-E/RT(l)}}{T(l)^n} dl \quad (12)$$

見かけの速度定数 $\bar{k}$ は各実験について Eq.(12) から求められ, Eq.(7), Eq.(10) により,

$$\log \bar{k} = \log A + \log B = -\frac{1}{R} \frac{1}{T_{eff}} \cdot E + (\text{constant})_2 \quad (13)$$

となる。

さて, Eq.(11), Eq.(13) より, 各実験について $\log \bar{k}$ vs. $1/T_{max}$ を点綴した場合のその傾きを最小自乗法で, 計算機を使って求め, 第一近似の E が得られる。この E を Eq.(9) に代入し, 各々の T_{eff} を求め, $\log \bar{k}$ vs. $1/T_{eff}$ の関係から, また E を得る。これを, E が一定になるまでくり返し, この一定値を真の E とする。次に, この E を Eq.(5) に代入し, 各実験について A を計算し, それらの算術平均を真の A とする。このようにして得た A と E は, 後に示すように, Martin らの方法による値とほとんど一致した。

著者らは, 以上の方法を有効温度法と名付け, 非等温流通反応器より得られる結果を用いて, 分解反応速度を求める簡便法として提案する。

2. 実験装置と操作

Fig. 3 に実験装置のフローシートを示す。炭化水素, 希釈ガスは各々ボンベから別々の流路を通り, ニードルバルブおよび毛细管流量計で所定の流量に調整され, 混合された後, 乾燥管を通して反応器に入る。反応後, ガスは急冷され, 湿式ガスメータを通して外気に流出する。その間, 反応器前後でガス分析を行なった。

Fig. 4 に反応器の詳細図を示す。反応器は, 2 本の高アルミナ管を組合せた円環型で, その外管の内径 8mm, 内管の外径 6mm である。反応管両端は真鍮製連結部で固定されている。この円環部が, 約 60cm にわたり, $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内に制御されているエレマ電気炉中に入っている。反応器内温度分布は, 長さ 70cm の Pt-Pt-Rh 熱電対を内管に挿入し, 5cm ずつ移動して測定した。そして, 本研究で使用した反応器の断面積は微小であるため, この測定値を反応ガス温度とみなした。

試料ガスは, 市販の水素, 窒素の他, 丸善石油製プロパン, Phillips Petroleum Co. 製プロピレン, 三井石油化学製エチレンをそのまま使用し, 各純度は 99.0% 以上であった。

分析は, すべて島津製作所製 GC-2C 型ガスクロマトグラフを用い, 操作条件は, カラム; 活性アルミナ-(2%) スクワラン (2m), キャリアーガス; He 30cc/min., カラム温度; 80°C とした。定量は補正係数を使った面積比較法で行なった。

電気炉が所定温度に達してから装置全体を窒素置換し, これをさらに水素と炭化水素で置換して, ガス流速および T_{max} を所定の値になるよう調節した。すべてが定常状態に達した後, 反応器入口および出口ガス組成, ガス流速, 温度分布, 圧損失などを測定した。

3. 実験結果

Fig. 5 に反応器内温度分布の実例を示す。このような反応の結果を, T_{max} , 炭化水素入口濃度 C_0 を一定とし, 出口ガス中の各成分濃度と Eq.(14) で計算した接触時間 τ との関係で示すと, プロパン, プロピレン, エチレンの熱分解について, 各々 Fig. 6, Fig. 7, Table 1 のようになった。

$$\tau = \frac{V_r 298.2}{v T_{max}} \quad (14)$$

炭素, 水素収支から, 煤やタール状成分はほとんど生成しないことが分った。また, プロパン熱分解の主生成物はメタン, エチレン, プロピレンで, 少量のエタン, ア

Table 1 Results of ethylene pyrolysis

Run No.	T_{max} [°C]	τ [sec]	Conc. of inlet gas [mol %]		Conc. of exit gas [mol %]						x_e [—]	C-balance [%]
			C_2H_4	H_2	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_2H_2	C_3H_6	H_2		
21	889	0.036	8.24	91.8	t.	0.269	7.99	t.	t.	91.7	0.0326	100
22	926	0.035	8.13	91.9	t.	0.455	7.72	t.	t.	91.8	0.0557	100
23	852	0.038	8.63	91.4	t.	0.143	8.50	t.	t.	91.4	0.0127	100
24	900	0.300	14.9	85.1	1.18	2.26	11.5	0.316	0.037	84.9	0.250	96.1

t.: trace

Fig. 5 Temperature profiles

Fig. 6 Product distributions of propane pyrolysis;
 $T_{max}=900^{\circ}C$, $C_0=15$ mol %

セチレン，微量の C_4 成分が見られた。プロピレン熱分解の場合，メタン，エチレンが主で，少量のエタン，アセチレンも存在し，エチレン熱分解の主生成物はエタンで，微量のメタン，アセチレンも存在することが分った。従って，エチレンは水素化されたことになる。

プロパン熱分解についてももう少し詳しく示す。Fig. 8 は C_0 を一定とし， T_{max} を変えた場合の結果である。中間生成物プロピレンは極大点を有し，その点は T_{max} の高い順に接触時間 τ の短い所に現れ，その最大値に T_{max}

Fig. 7 Product distributions of propylene pyrolysis;
 $T_{max}=900^{\circ}C$, $C_0=10$ mol % Fig. 8 Temperature effects for propane pyrolysis;
 $C_0=15$ mol %

Fig. 9 Concentration effects for propane pyrolysis; $T_{\max}=900^{\circ}\text{C}$

Fig. 10 Apparent stoichiometric coefficient estimation for propane pyrolysis

の影響はない。Fig. 9に $T_{\max}$ 一定とし、 C_0 が変わったときの結果を示す。入口濃度の効果は極めて少ない。

Fig. 11 Reaction order estimation for propane pyrolysis; $T_{\max}=900^{\circ}\text{C}$

Fig. 12 Plots of $\log(\bar{k})$ vs. $1/T_{\text{eff}}$ for propylene and ethylene pyrolysis

4. 考 察

4.1 見かけの量論数

Eq.(1)の反応の量論式から、反応器出口での転化率 z_e とモル数変化率 ϵ との間には次の関係が成立つ。

$$\epsilon = C_0(\nu - 1)z_e \quad (15)$$

Fig. 10はプロパン熱分解反応の結果で、各実線は $\nu=2$ としたときの理論値である。これから、プロパン熱分解の見かけの量論数は2となり、Fig. 6の結果とあわせて、プロパン熱分解で主反応は、 $\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_4$ 、 $\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2$ と考えられる。

4.2 反応次数

見かけの量論数が決ると、Eq.(4)から各分解反応の次数が求められる。例として、 900°C のプロパン熱分解について反応次数を求めると、Fig. 11のようになり、一次反応であることが分った。

4.3 反応速度定数

見かけの量論数と反応次数が決ると、有効温度法で実験結果を処理し、速度パラメータの A および E を求め

Table 2 Experimental values of pre-exponential factors and activation energies in hydrocarbon pyrolysis

Hydrocarbon	Temperature range [°C]	A [sec ⁻¹]	E [Kcal/mol]
C ₃ H ₈	700~800	3.04×10^{15}	70.1
	800~1000	2.65×10^{10}	45.7
C ₃ H ₆	900~1000	6.92×10^{12}	64.3
C ₂ H ₄	850~950	3.30×10^{10}	54.7

Table 3 Fractional ratio of rate constants for propane pyrolysis

Temperature [°C]	Fractional ratio of rate constants		
	f_1 [—]	f_2 [—]	f_3 [—]
800	0.451	0.505	0.0440
900	0.603	0.365	0.0320
1000	0.769	0.189	0.0415

f_1 : formation of methane
 f_2 : formation of propylene
 f_3 : formation of ethane

Fig. 13 First-order rate constants for propane pyrolysis by effective temperature method and Martin et al.'s method, a comparison with literature data

ることができる。Fig. 12 に例として、プロピレン、エチレンの最終的な $\log k$ vs. $1/T_{eff}$ の点綴を示す。また、プロパンについて、分解が一次反応で進むとして、700~1000°C の範囲で、有効温度および Martin らの方法によって得た分解速度定数、さらに他の研究者の結果を比較して Fig. 13 に示す。両方法の結果は、ほとんど一致している。この結果を A と E にまとめ、プロピ

Line: Calculated values, Dot: Experimental results

Fig. 14 A comparison between calculated product distributions and experimental values for propane pyrolysis; $T_{max}=900^\circ\text{C}$, $C_0=15\text{ mol \%}$

レン、エチレンの結果とあわせて Table 2 に示す。

5. 反応モデル

Rice⁷⁾ や Laidler³⁾ らも示したように、炭化水素の熱分解は遊離基の関与する複雑な反応機構で進むが、著者らは、プロパン熱分解反応について、安定な化学種のみに着目し、実験結果を参考にして、次のような一連の不可逆一次反応からなる反応モデルを考えた。

ただし、希釈剤として水素は大過剰に存在するため、反応による濃度変化を無視して、反応に関与しないとする。反応モデルに従い、Eq. (3) で示すような基礎式を各成分について求めると、非線形連立微分方程式となる。これを Runge-Kutta 法による数値計算で解き、反応器出口における各成分濃度を求めた。計算に必要な各反応の速度定数は本研究および他の研究者の結果を用

Fig. 15 Calculated propane conversion and product mole fraction profiles for propane pyrolysis, and temperature profile; digital computer results, run 906

い、 k_1, k_2, k_3 はプロパンの総括分解速度定数を初期反応のエチレン、プロピレン、エタンの生成比に分割して用いた。その比は Table 3 に示す。Fig. 6 と同じ実験条件とした場合のプロパン熱分解の生成物分布を計算すると Fig. 14 のようになり、 τ の小さい範囲では実験値とよく一致している。さらに、Fig. 15 に軸方向温度分布と生成物分布の関係を示す。 T_{eff} から T_{max} の温度範囲で反応がほとんど完了している。

結 言

水素を希釈剤とし、700~1000°C の温度範囲で、低級炭化水素、特にプロパン、プロピレン、エチレンの熱分解反応を円環型流通反応器を使って行なった。各熱分解の主生成物は、プロパンの場合プロピレン、エチレン、メタンで、プロピレンの場合エチレン、メタン、また、エチレンの場合エタンであった。炭素、水素収支から、煤やタール状成分はほとんど生成していないことが分った。

実験結果から、一次反応として、各熱分解速度定数を求めると、 $k_{C_3H_8} = 3.04 \times 10^{15} e^{-70,100/RT}$ (700~800°C), $k_{C_3H_8} = 2.65 \times 10^{10} e^{-45,700/RT}$ (800~1000°C), $k_{C_3H_6} = 6.92 \times 10^{12} e^{-64,300/RT}$, $k_{C_2H_4} = 3.30 \times 10^{10} e^{-54,700/RT}$, となった。そして、非等温反応の速度定数を求めるのに、本

研究で述べた有効温度法が簡単で有力な手段であることが分った。

炭化水素の高熱分解は遊離基の関与する複合反応であるが、例として、プロパン分解について簡単な反応モデルを考え、数値計算で出口ガス組成を計算した。その結果は実験値と、接触時間の短い範囲で、かなりよい一致を示した。

Appendix

反応器出口組成の計算法

反応モデルに従って、関与する各成分の総括反応速度は次のようになる。

$$r_a = -(r_a)_1 - (r_a)_2 - (r_a)_3 = -(k_1 + k_2 + k_3) \frac{n_a}{V}$$

$$r_b = (r_b)_2 - (r_b)_4 = k_2 \frac{n_a}{V} - k_4 \frac{n_b}{V}$$

$$r_c = (r_c)_3 - (r_c)_5 = k_3 \frac{n_a}{V} - k_5 \frac{n_c}{V}$$

$$r_d = (r_d)_1 + \frac{1}{2}(r_d)_3 + (r_d)_4 - (r_d)_6$$

$$= k_1 \frac{n_a}{V} + \frac{1}{2} k_3 \frac{n_a}{V} + k_4 \frac{n_b}{V} - k_6 \frac{n_d}{V}$$

$$r_e = (r_e)_1 + (r_e)_4 + 2(r_e)_5 = k_1 \frac{n_a}{V} + k_4 \frac{n_b}{V} + 2k_5 \frac{n_c}{V}$$

但し、 n_i は単位供給量当りの i 成分のモル数、 V は単位供給量当りの体積。以後 n, V については単位供給量当りの量とする。定常状態で押出流れを仮定すると各成分の反応速度 r_i は

$$r_i = \frac{dn_i}{d(V_r/F_0)} = \frac{dn_i}{(Sdl/F_0)} = \frac{dn_i}{d\tau}$$

但し、 V_r : 反応器容積 (cc), F_0 : 全供給速度 (g-mole/sec), τ : time factor (cc·sec/g-mole)。4.1 に示したように $C_3H_8 \rightarrow 2$ products のように反応するとしてプロパンモル数 n_a のときの体積 V は

$$V = \frac{RT(\tau)}{P(\tau)} (2n_{a0} - n_a + N_0)$$

但し、 R : 気体定数 (atm·cc/g-mole·°K), $T(\tau)$: 温度 (°K), $P(\tau)$: 圧力 (atm), n_{a0} : 入口プロパンモル数, N_0 : 希釈ガスモル数。これらの関係を各成分の総括反応速度に適用すると、

$$\frac{dn_a}{d\tau} = -C(\tau)(k_1(\tau) + k_2(\tau) + k_3(\tau))n_a$$

$$\frac{dn_b}{d\tau} = C(\tau)(k_2(\tau)n_a - k_4(\tau)n_b)$$

$$\frac{dn_c}{d\tau} = C(\tau)(k_3(\tau)n_a - k_5(\tau)n_c)$$

$$\frac{dn_d}{d\tau} = C(\tau)\left(k_1(\tau)n_a + \frac{1}{2}k_3(\tau)n_a + k_4(\tau)n_b - k_6(\tau)n_d\right)$$

$$\frac{dn_e}{d\tau} = C(\tau)(k_1(\tau)n_a + k_4(\tau)n_b + 2k_5(\tau)n_c)$$

$$\text{但し、} C(\tau) = \frac{P(\tau)}{RT(\tau)(2n_{a0} - n_a + N_0)}$$

以上の各成分についての総括反応速度式は連立微分方程式となり、解析的には解けないので、Runge-Kutta 法により数値計算で解く。その際温度分布 $T(\tau)$ は実測値を使い、圧力 $P(\tau)$ は反応器圧損によって軸方向に直線的に分布するとみなす。

添字
i 成分
a: C_3H_8
b: C_3H_6
c: C_2H_4
d: C_2H_6
e: CH_4
数字は反応の番号

Nomenclature

A	= frequency factor in Arrhenius equation	[sec ⁻¹]	$\bar{P}$	= average pressure	[mmHg]
A	= reactant		R	= gas constant	[(cc)(mmHg)/(g-mole)(°K) or (cal)/(g-mol)(°K)]
B	= denominator of Eq.(5)		r	= reaction rate	[g-moles/(cc)(sec)]
B	= product		S	= reactor cross-sectional area	[cm ²]
C	= concentration	[g-moles/cc]	T	= temperature	[°K]
C_0	= reactant concentration in inlet gas	[g-moles/cc]	T_{eff}	= effective temperature	[°K]
E	= activation energy in Arrhenius equation	[kcal/g-mole]	T_{max}	= maximum temperature	[°K]
F	= hydrocarbon feed rate	[g-moles/sec]	V_r	= reactor volume	[cc]
k	= rate constant	[same unit as A]	v	= inlet gas flow rate at standard state	[cc/sec]
k_{max}	= rate constant at maximum temperature	[same unit as A]	x	= mole fraction	[—]
$\bar{k}$	= numerator of Eq.(5)	[—]	$\bar{x}$	= average mole fraction	[—]
L	= total reactor length	[cm]	z	= fractional conversion	[—]
l	= reactor length	[cm]	z_e	= reactor exit fractional conversion	[—]
ND	= feed rate of diluent	[g-moles/sec]	ϵ	= fractional volume change	[—]
n	= order of reaction	[—]	ν	= apparent stoichiometric coefficient	[—]
P	= pressure	[mmHg]	τ	= contact time	[sec]

Literature cited

- 1) Kershenbaum, L.S. and J.J. Martin: *A. I. Ch. E. Journal*, **13**, 148 (1967)
- 2) Kunugi, T., H. Tominaga, S. Abiko and A. Namatame: *J. Japan Petrol. Inst.*, **9**, 890 (1966)
- 3) Laidler, K.J., N.H. Sagert and B.W. Wojciechowski: *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A270**, 242 (1962)
- 4) Marek, L.F. and W.B. McClellan: *Ind. Eng. Chem.*, **23**, 878 (1931)
- 5) Peard, M.G., F.J. Stubbs and C.N. Hinshelwood: *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A214**, 471 (1952)
- 6) Pease, R.N. and E.S. Durgan: *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 1262 (1932)
- 7) Rice, F.O. and K.F. Herzfeld: *ibid.*, **56**, 284 (1934)
- 8) Steacie, E.W.R. and I.E. Puddington: *Cad. J. Res.*, **B16**, 411 (1938)
- 9) Towel, G.D. and J.J. Martin: *A. I. Ch. E. Journal*, **7**, 693 (1961)

流 動 層 に よ る 凝 集 造 粒*

——造粒速度係数と回分操作での粒径分布関数について——

原 田 和 夫**・藤 田 仁 四 郎**

吉 村 柁**

日立造船株式会社・技術本部技術研究所

緒 言

気固系流動層にスプレーノズルを組合わせて液体を処

理する方法は、流動層の熱移動と粒子混合の良好な点に着目されて、溶液の蒸発 (Jonke ら⁷⁾, Vanecek ら¹²⁾), 晶析 (Metheny ら⁹⁾), カ焼 (Grimmett^{3,4)}, Lee ら⁸⁾)

* <Particle Agglomeration in the Fluidized Bed —Growth Rate Coefficient and Size Distribution of Agglomerates on Batch System—>

Received on November 1, 1968

昭和 43 年 4 月化学工学協会第 33 年会にて一部発表

** Kazuo Harada, Jinshiro Fujita and Masashi Yoshimura (Technical Research Laboratory, Hitachi Ship-building & Engineering Co., Ltd., Osaka, Japan)

本 号 の 研 究 論 文 要 旨

加圧および減圧下における沸点曲線の測定 (小島和夫・加藤昌弘, 化学工学, 33, 769~775 (1969)) 加圧および減圧下における沸点曲線にもとづく2成分系気液平衡の決定を検討するために, 新たに加圧用, 減圧用沸点測定装置を作製した。装置の信頼性を確かめるために, まずメタノールとエタノールの蒸気圧を測定した。次にメタノール~水系およびエタノール~水系について 13.6 atm 以下 190 mmHg の間で沸点曲線を測定した。実測した沸点曲線にもとづいて気液平衡の決定を行ない, 既往の測定値と良好に一致することを確認した。

アルコール水溶液に対する炭酸ガスの溶解度 (徳永淳次・新田友茂・片山俊, 化学工学, 33, 775~779 (1969))

メチルアルコール, エチルアルコールと水の2成分系溶液に対する炭酸ガスの溶解度を分圧 1 atm, 10, 20, 30, 40°C において測定した。

実験によって得られた溶解度の平滑値をヘンリー定数で表わし, 又その対数値を溶媒中のアルコール分率に対して図示した。

TCP 滴への硝酸ウランの抽出速度 (中塩文行, 亀井義信, 坂井渡, 化学工学, 33, 780~786 (1969)) 化学反応を伴う液液抽出に関する研究の一環として TCP 滴による硝酸ウランの抽出速度についての実験を行なった。その結果を界面反応を伴う一次元拡散の理論解にもとづく簡単なモデルにより解析した。その結果, 滴生成時では抽出速度は抽出錯体の拡散によって支配されるが, 滴上昇時では界面反応が抽出速度に若干影響をおよぼすことが示された。

非等温反応器による低級炭化水素の熱分解反応 (原口俊秀・中塩文行・坂井渡, 化学工学, 33, 786~793 (1969)) 非等温反応器を用い, 水素を希釈剤として, プロパン, プロピレン, エチレンの高温熱分解実験 (700~1000°C) を行った。この結果より, 分解速度定数を求める簡便法を提案した。プロパン熱分解反応について, 反応モデルを考え, 温度分布を考慮して, 出口組成を計算し, 実験値にかなり近い値が得られることを示した。

流動層による凝集造粒——造粒速度係数と回分操作での粒径分布関数について—— (原田和夫, 藤田仁四郎, 吉村 証, 化学工学, 33, 793~799 (1969)) 気固系流動層にスプレーノズルを組合わせて粒子間の凝集による造粒を行なう方法について検討した。

(i) 流動層内での凝集造粒機構を明確化するために造粒モデル内における重量頻度の変化速度式を導出し, その比例定数を, 造粒速度を表わすものとして, 造粒速度係数と名づけた。つぎにこれを原料粒子と造粒生成物の平均径の比に関係づける式を導き, この関係を用いて実験結果から実際に算出した。(ii) 重量頻度の変化速度式を解いて得られた粒径分布関数にたいして実験結果との比較を行ない, 良好な一致を確認した。

気液接触多孔板塔ホールドアップの非定常特性について (城塚正, 荒川秀夫, 村上昭彦, 化学工学, 33, 800~806 (1969)) 水-空気系を用い, 開孔比の異なる三種の気液接触多孔板塔段上の液ホールドアップの非定常特性を5段よりなる多段塔を用い, 相当清澄水頭で測定した。モデルは, 段上と溢流管内との圧力バランスから導出し, その特性は, 開孔比, 溢流管断面積比などで決定され, 実験結果は, このモデルで説明することができた。とくに, ガス流量変化に対する相当清澄水頭の過渡応答は, 段上液ホールドアップが溢流管内へ逆流して圧力バランスを保つことで説明できた。

< 寄 書 >

絶縁紙の有効熱伝導度について (寺田哲朗・伊藤信彦・五嶋泰洋, 化学工学, 33, 807~809 (1969)) 積層された絶縁紙の, 多孔質としての有効熱伝導を, ふん囲気の圧力を段階的に減少させて測定した。紙を繊維部分と空隙部分とに分けた伝熱のモデルにおいて, 空隙の伝熱は, 空隙の等価的大きさと空気分子の平均自由行程の関係に従うとして, 減圧に伴う熱伝導度の低下を考察した。

単一段多孔板抽出塔の動特性について——パイロット規模の場合の過渡応答—— (城塚正・村上昭彦・曾根勇, 化学工学, 33, 809~810 (1969)) 塔径 45 cm, 段間隔 45 cm のパイロット規模の単一段多孔板抽出塔を用いて, 水-ベンゼン-酢酸系の抽出における分散相入口組成変動に対する連続相出口組成の過渡応答実験を行なった。本報の実験条件の範囲内では, 応答速度を支配する時定数は, 段上の連続相に完全混合を仮定して求めた簡単化伝達関数の時定数によって, 15%程度の誤差で評価できることを示した。