—技術報文—

堤法による石油アセチレン製造の半工業的試験

(昭和34年5月27日受理)

堤 繁*・金山彦喜**・長尾 史郎*

当研究室における $C_1 \sim C_4$ のガス状炭化水素またはナフサ、灯油などの液状油を原料とするアセチレン製造研究は 1952 年から開始され、いずれの研究においてもすべて減圧法を採用しており、TVC (Tsutsumi Vacuum Cracking) 法と名づけられた。

その最初に研究問題として取上げたものは灯油または軽油を原料として 2 段方式によりアセチレンをつくることであった。

次に当研究室では、減圧下に酸素と炭化水素を反応させ、アセチレン、エチレンを製造する半工業的試験を行なった。炭化水素としては、メタン、P-P、B-B、ライトナフサなどを用いたが、この方法では、非常に簡略化された反応器により、アセチレン、エチレン収率約 40% の好結果を得た。アセチレン、エチレンの生成比は原料の種類により異なるほか、メタン、プロパン、ブタン、ライトナフサの順に増加する傾向が認められた。

また、これらの方法とともに、メタン、プロパン、あるいは水素を多量に含む燃料ガスを酸素で不完全燃焼せしめ、生成した高温ガスにより分解原料を分解しアセチレン、エチレンを得る方法についての研究も進め、ライトナフサを用いた場合、アセチレン 40 wt%、エチレン 25 wt% の高収率を得た。

1 緒 言

著者らは先に石油アセチレン製造法として、減圧下で高濃度にオレフィンガスを得、次に水素、メタンなどで希釈して再び熱分解を行なう減圧 2 段分解法の研究を行ない、高収率でアセチレンを得ることができた。次に、アセチレン生成に必要な高温雰囲気と大きな分解所要熱量を簡単かつ効率よく達成させるものとして、酸素を用い燃焼雰囲気下にアセチレンを製造する方法を研究した。なお、酸素を用いる場合、燃焼ガス中に分解原料を注入する方式と、直接部分燃焼させる方式の 2 法が考えられ、この研究に先立って両者のアセチレン生成様式はどのように異なるかを検討し、前者のいわゆる火炎分解では高温の燃焼ガスによる熱分解であること、後者のいわゆる部分燃焼は燃焼自体（原料の種類や燃焼の方法など）が大きく関与することを認めた。よってそれぞれ特質に応じて実験を進め、ともに高収率でアセチレンを得ることができた。

以下、両法の差異、および減圧下での火炎分解と部分燃焼の場合の実験結果を報告する。

2 火炎分解と部分燃焼の一般的傾向についての予備実験

緒言に示したように、アセチレンを生産させる反応の特質に応じた反応炉の製作が必要であった。そのため P-P 留分を燃料および分解原料として、32 mm 径の反応管によって火炎分解と部分燃焼を行ないそれらの反応結果の傾向を検討した。

火炎分解の傾向を知るために、燃焼系は完全燃焼の理論酸素比で、かつ表 1 の燃焼結果にしたがい、分解原料注入点では完全に燃焼しているように、燃焼室の長さは 0.262 m とした。この燃

表 1 燃焼室の長さ完全燃焼系の反応結果

燃焼条件 反応圧力: $-260 \text{ mmHg} = 2/3 \text{ atm Abs}$, P-P 流量: $0.33 \text{ m}^3/\text{hr}$, O_2 流量: $1.65 \text{ m}^3/\text{hr}$, $\text{O}_2/\text{P-P} = 5$, 燃焼室径: 60 mm, バーナー: non-premix 型ステンレス二重管 (内管: O_2 3.7 mmφ, 外管: P-P 9.6 mmφ)

実験 番号	燃焼室概要		生成ガス (m^3/hr)		ガス組成 (vol%)				発熱量* (kcal/hr)	熱負荷* (kcal/ $\text{m}^3 \cdot \text{hr}$)
	長さ m	容積 m^3	Dry	Wet*	O_2	CO	CO_2	H_2		
20	0.149	4.2×10^{-4}	1.17	2.17	9.0	16.0	63.0	12.0	6600	1.58×10^7
24	0.206	5.8×10^{-4}	1.20	2.27	12.5	10.0	72.5	5.0	6700	1.15×10^7
25	0.262	7.4×10^{-4}	1.07	2.19	6.0	0	94.0	0	7400	1.01×10^7

分析: 島津 I 型ガスクロマト

* 計算値

図 1 P-P 火炎分解 P-P 流量と収量の関係

燃焼系 O_2 $1.65 \text{ m}^3/\text{hr}$, P-P $0.33 \text{ m}^3/\text{hr}$

図 2 P-P 部分燃焼、酸素比と収量の関係

 O_2 流量 $1.65 \text{ m}^3/\text{hr}$

図 3 P-P 部分燃焼、流量と収率の関係

* 大阪大学工学部応用化学科: 大阪市東区杉山町。

** 現在 三井石油化学工業株式会社岩国工場研究部。

焼室に 0.245~0.538 m の長さの反応管を連結させ火炎分解を行ない、その傾向を図 1 に示した。

この反応管 (32 mm) で長さ 0.538 として行なった部分燃焼の場合の傾向を図 2 に示した。また流量変化の影響を図 3 に示した。

図 1 と図 2 の対比から、部分燃焼では与えられた酸素比によってアセチレン生成の極大点があること、また同一酸素比のもとでも、流量変化の影響はある範囲内では図 3 のように現われていない。これに対して、火炎分解では、2 次的に注入された分解原料流量によって 1 次的にアセチレン生成量が減少する傾向が認められた。この傾向は、流量増大とともに、滞留時間の減少と分解熱による温度低下に起因するものと考えられた。

以上の観点から、著者らは火炎分解と部分燃焼とそれぞれ別個に実験を進めることとしたのである。

3 減圧下の火炎分解

3.1 理 論

予備実験で得た傾向から、火炎分解の反応速度式を容積変化および温度変化を伴う反応として取扱うことにより求めた¹⁾。なお気相熱分解反応は 1 次反応であることがよく知られているので²⁾、1 次反応として取扱った。この反応系を図示すると、

このような系で

$$\frac{V_0 - V}{N_0 - N_E} = \alpha \quad \text{一定と仮定} \quad (1)$$

ただし、 $V_0 = V_f + V_0$ 、 $N_0 = N_{E_f} + N_{E_0}$ とすると、 $dt = dV_r/V$ であるから、1 次反応の速度式は次のようになる。

$$-\frac{dN}{dt} = kN = [\alpha(N_0 - N_E) - V_0] \frac{dN}{dV_r} \quad (2)$$

したがって

$$kV_r = \alpha(N_0 - N_E) + (V_0 - \alpha N_0) \ln \frac{N_0}{N_E} \quad (3)$$

しかし実際には、反応生成物中にはアセチレン、エチレン、メタンのほか、微量のエタンが認められるにすぎないので、(3) のように分解原料の濃度によって反応の解析を進めることは不可能であった。このことは表 2 から当然で、反応を律速するものは C_2 以下の炭化水素と考えてよく、物質収支から変形して用いることとした。分解原料の変化率 X は、ほとんど残存しないのであるから

$$X = \frac{\frac{2}{n}(NC_2H_2 + NC_2H_4) + \frac{1}{n}N_{CH_4}}{N_0} \approx 1 \quad (4)$$

ただし、 n は分解原料分子の平均炭素数である。今

$$N_0' \equiv \frac{1}{2}N_{CH_4} + N_{C_2H_2} + N_{C_2H_4} \approx \frac{n}{2}N \quad (5)$$

とすると、アセチレン生産速度 $dN_{C_2H_2}/dt$ は (5) から

$$dN_{C_2H_2} + dN_{C_2H_4} + \frac{1}{2}dN_{CH_4} = dN_0' \approx 0$$

$$\begin{aligned} \frac{dN_{C_2H_2}}{dt} &= -\frac{d\left[N_0' - N_{C_2H_2} - \frac{1}{2}N_{CH_4}\right]}{dt} \\ &= -\frac{d\left(N_{C_2H_2} + \frac{1}{2}N_{CH_4}\right)}{dt} = -\frac{d(N_0' - N_{C_2H_2})}{dt} \quad (6) \end{aligned}$$

結局 N_0 の代わりに N_0' 、また N の代わりに $N' = N_0' - N_{C_2H_2}$ を用いて、(6) の式によって解析することとした。

表 2 炭化水素の熱分解の平衡および速度定数 (1500°K, 1 atm)

	C_2H_2 生成の $K_p^{3)}$	C_2H_4 生成の $K_p^{3)}$	分解速度定数 ⁴⁾ sec^{-1}
CH_4	1.75	5.68×10^{-1}	2.0×10^{-1}
C_2H_4	3.15	—	—
C_2H_6	4.09×10^2	1.30×10^2	6.0×10^2
C_3H_8	3.98×10^2	1.26×10^4	7.1×10^3
C_3H_6	4.56×10	9.40×10^2	3.2×10^3
C_4H_{10}	—	—	1.0×10^6

3.2 実験装置および実験法

実験装置は表 1 に示したように熱負荷が非常に大きいため、SK-38 以上の耐火レンガで製作した。図 4 にその概要を示した。燃料ガス、酸素、分解原料はそれぞれ減圧下の燃焼室および反応器に吸引注入される。分解原料は熱交換器で燃焼ガスにより予熱気化して反応器に入るが、滞留時間あるいは注入点について検討するため、注入箇所は 3 点設けた。また表 6 で示すように、燃焼室と反応室の容積比と、反応室断面積も種々変化して実験を行なった。しかし主要な実験結果は反応室断面が 28 cm^2 、燃焼室と反応室はともに 800 cm^3 のものにより求めた。

図 4 反応装置の概要

HE: 熱交換器
RE: 反応器
C: 冷却器
S: 分離器
G: ガスメーター
R: ローターメーター
T: ガスホルダー
□: 温度計
◇: 圧力計

分解原料は 50~100°C 留分、平均炭素数 6 のライトナフサ、燃料ガスには、メタン、メタン-水素混合ガス、プロパン、プロパン-水素混合ガスを用い、燃焼ガス温度を変化させる手段とした。この場合燃焼ガスの達成温度、注入点における容積はそれぞれ分解原料注入前の空試験によって決定した。

なお、この反応系は、容積変化の他に温度変化も伴うので、

1) 大竹, “反応装置の設計” p. 46 (1955) 科学技術者。

2) 千谷, “化学反応” 岩波書店。

3) 堤, 金山, 長尾, 工化 61, 27 (1958)。

4) W.L. Nelson. “Petroleum Refinery Engineering” p. 584 (1949) McGraw-Hill Book Co. Inc.

表 3 実 験 結 果

分解原料：ライトナフサ， $d_4^{15}=0.66$ * 燃料基準収率

Run 番 号	燃 料				分解原料 (L/hr)	生成ガス (m ³ /hr)	生成ガス組成 vol% in H ₂ O Free						分解原料基準収率 (wt%)	
	O ₂ (m ³ /hr)	H ₂ (m ³ /hr)	CH ₄ (m ³ /hr)	P-P (m ³ /hr)			CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂
82	6.40	1.85	3.55	—	6.0	13.10	11.9	28.0	38.1	9.2	4.3	8.6	17.6	35.2
85	6.14	1.66	3.34	—	6.0	13.65	10.2	27.2	42.3	11.0	5.4	7.9	25.6	37.1
89	6.10	1.66	3.34	—	7.8	14.50	10.3	22.2	36.7	13.1	8.4	9.2	31.4	33.9
84	4.90	1.63	3.27	—	8.5	15.80	8.4	24.8	36.5	11.7	10.4	8.2	38.9	30.6
88	4.90	1.63	3.27	—	8.8	15.80	11.1	26.7	35.0	12.2	10.4	8.0	37.7	31.1
141	5.40	—	—	2.70	0	12.60	16.1	29.8	31.6	16.2	2.1	4.2	6.9*	13.8*
142	5.40	—	—	2.70	4.0	16.85	11.7	32.3	28.8	16.4	4.8	6.0	39.7	45.9
143	5.40	—	—	2.70	6.0	19.20	11.9	31.0	25.9	18.7	6.6	5.9	42.7	34.1
145	5.40	—	—	2.70	10.0	20.70	12.3	29.0	22.2	21.7	9.1	5.7	47.2	26.5
146	5.40	—	—	2.70	12.0	23.00	14.5	24.7	17.6	26.8	13.1	3.3	49.5	11.7
161	4.50	1.20	—	2.40	0	11.40	12.6	30.2	33.8	11.6	4.7	7.1	12.9*	19.4*
163	4.50	1.20	—	2.40	6.0	19.60	8.3	26.5	30.0	18.8	5.5	9.9	27.6	49.5
164	4.50	1.20	—	2.40	8.0	20.85	6.3	25.4	34.2	18.5	8.1	7.6	50.5	47.8
165	4.50	1.20	—	2.40	10.0	22.85	7.8	23.8	27.2	23.3	10.4	7.5	69.0	44.5
166	4.50	1.20	—	2.40	12.0	25.25	6.5	22.5	26.6	28.0	12.4	4.0	90.1	30.7

表 4 燃 料 系 酸 素 比 の 影 響

分解原料：ライトナフサ，6.0 l/hr

Run 番 号	燃 料		対完全燃 焼酸素率	注入点 温 度 (°C)	生成ガス組成 vol% in H ₂ O Free						全炭素基準収率 C atom %		
	O ₂ (m ³ /hr)	P-P (m ³ /hr)			CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	燃 焼	C ₂ 留分	その他
110	5.18	2.14	0.515	1520	9.2	30.3	50.0	6.2	trace	4.5	71.2	17.5	11.3
109	5.30	2.42	0.462	1400	10.0	32.8	30.0	16.4	3.3	7.5	51.5	28.7	19.8
143	5.46	2.70	0.425	1255	10.6	27.6	29.9	19.4	6.6	5.9	43.7	34.1	22.2

反応器の軸方向の温度分布も同時に測定した。

以上のような方法と理論から反応速度を求めたほか、燃焼系の酸素比の変化についても実験を行ない、その傾向も検討した。

3.3 実験結果と考察

初めに実験の主要結果を示すと表3のとおりである。

表3からわかるように、燃料ガスに水素を混入させると発熱量が増大し、その結果酸素の所要量が減少するばかりでなく、生成水の凝縮によってアセチレン濃度が高められることが認められた。表3の燃焼系はいずれも理論酸素比よりも少ない酸素下で燃焼したもので、H₂-P-P 混合系の場合には、分解原料を基準としたアセチレン、エチレン収率は理論量以上となり、明らかに燃料系からも生成することが示された。次に燃料系の酸素比の影響を見ると、表4のように酸素比を小さくした方が温度向上の結果を端的に示しアセチレン生産率も高くなる傾向が認められた。

分解原料注入点は、燃焼口より 17 cm, 28 cm, 39 cm の3点につき検討したが、燃焼系酸素比を表4のように完全燃焼に要する酸素の 40% 程度とするときは 28 cm の位置がよい結果を示した。17 cm の位置では過分解の傾向が見られ、また 28 cm 以上の点では滞留時間の減少のためと考えられる収率の低下が認め

図 5 燃 焼 系 温 度 分 布

表 5 燃 焼 室 の 大 き さ の 影 響

燃焼室の長さ：24.5 cm，分解原料：ライトナフサ 36 l/hr

Run 番 号	燃焼室 断面積 (cm ²)	燃 料		生成ガス組成 vol% in H ₂ O Free						分解原料基準収率 (wt%)		
		P-P (m ³ /hr)	O ₂ (m ³ /hr)	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	計
P33	165	5.70	21.5	7.8	29.2	28.6	12.5	12.6	8.8	40.1	28.3	68.4
P85	220	5.72	20.2	8.8	31.3	21.1	14.0	17.6	7.2	50.1	20.1	70.6
P21	296	5.82	21.2	9.9	27.0	25.9	11.6	20.7	4.9	62.0	14.8	76.8

表 6 火 炎 分 解 反 応 解 析 例

分解原料：n-ヘキサン，燃料ガス：H₂-CH₄ 混合ガス，H₂/CH₄=1/2

Run 番 号	温 度 (°C)			燃 料 (m ³ /hr)		分解原料 (l/hr)	反応状態値 (m ³ /hr)			反応結果 (mol/hr)			速度定数 (k ₁)	
	入 口	出 口	平 均	O ₂	H ₂ /CH ₄		V ₀	V _f	V	N ₀ '	N'	N _{C₂H₂}	(10 ⁻⁵ × hr ⁻¹)	(sec ⁻¹)
82	1420	880	1150	5.40	6.40	6.0	19.6	216	258	140	90	50	1.02	28.3
86	1420	870	1145	5.40	6.40	7.8	25.5	222	277	183	122	61	1.00	27.8
83	1410	810	1110	4.95	5.95	9.0	29.4	211	263	210	152	58	0.82	22.8
87	1410	770	1090	4.95	5.95	10.0	32.6	215	258	247	194	53	0.68	18.9

られたが十分な結果を得るには至らなかった。なお、分解原料を注入しない場合の反応器の軸方向の温度分布は図 5 のようになり、分解原料注入点はおよそ最高温度を示す位置よりも前方がよいことがわかるが、注入点温度が高すぎる場合にも過分解の傾向が表われて来る。図 5 に示した放熱量は装置について熱伝導式を求め、実測熱伝導率を用いて計算したものである。また断熱温度は放熱量を実測値に補正して加え逆算した値を示した。これらの値から明らかのように、注入位置は燃料系の酸素比や燃料の種類によって変化することが考えられる。更に燃焼室の構造も、低い酸素比で火炎分解を行なうときは重要な因子となるものと思われる。表 5 に断面 46 cm²、長さ 43.5 cm の反応室を連結した燃焼室の断面を種々変化させたときの結果を示した。

以上の結果にもとづいて、理論の項で述べたような工業速度論的解析を進めるために、*n*-ヘキサンを分解原料に、260 mmHg 下に行なった実験結果を示すと表 6 のとおりである。

表 6 の結果を平均温度について図 6 に示した。図 6 のように、

図 6 $\log k$ 対 $1/T$

表 7 反応圧と反応速度の関係
1200°C

反応圧 atm	$\log k, k_1 (\text{sec}^{-1})$
0.342	1.57
0.427	1.87
0.487	2.04

温度変化については簡単に入口出口の平均温度により示すことができること、また活性化エネルギーは約 53 kcal/mol C₂H₆ となり、およそ一次熱分解としてまとまることを認めた。

また反応圧の変化による速度定数の変化を求めると表 7 の結果が得られ、分解速度は反応圧の低下とともに減少する傾向が見られ、一般の熱分解と同様にこの火炎分解も Hin-

shellwood, Lindemann⁵⁾ の機構にしたがうものと考えられた。

表 6、表 7 の燃焼条件はいずれも完全燃焼に要する理論量の 55% 以上の酸素を用い、およそ式 (5) を満足するものであった。これに比較して、表 3 のように低い酸素率のときは、Appleby⁶⁾ らにより指摘されているような酸素による分解の促進が考えられた。すなわち、図 5 から、低い酸素率では最高温度を示す位置より前方に注入点がおかれ、残存酸素による反応速度の上昇が考えられた。しかし、表 4 の空試験値、たとえば Run 141 および 161 で生成しているアセチレン量を考慮すると、必ずしも反応が促進された傾向は認められず、燃焼系での酸素の消費は完全燃焼しないままでも非常に速く行なわれるものと考えられた。

4 減圧下の部分燃焼

4.1 部分燃焼の理論

2 に述べたように部分燃焼によるアセチレン生成の傾向は、火

炎分解の場合と趣を異にしており、酸素比によって大きく変化する。またある流量範囲では変化は極めて少なく一般の速度論的な概念では解釈が困難となる。著者らはこの傾向は、燃焼反応の中間生成物として生成する結果であり、分解反応と酸素の拡散による燃焼反応の均衡を適当にとることが必要と考えた。したがって表 2 に示したように分解反応の極端に遅いメタンと、逆に極端に速い炭素数の多い炭化水素の場合とを比較すると非常に異なることが予想された。このような観点から、メタンから直留ガソリン (乾点 200°C、平均分子量 119) に至る種々の炭化水素について、アセチレン生成率も、むしろ燃焼反応の過程を検索することによって前述したようなアセチレン生成の適当な均衡点を指示する特性値を定めることとした。

燃焼反応について考えると、高速度反応であることはもちろんであるが、発熱を伴う結果、反応自体の性格から温度変化についても考える必要がある。したがって物質収支に基づく速度式の他に熱収支に基づくものも考えるべきで、次のような速度式を誘導した。

すなわち物質収支から

$$u \frac{dC}{dx} - \frac{d}{dx} D_i \frac{dC}{dx} = - \frac{dC}{dt} \quad (8)$$

また熱収支から

$$\rho c_p u \frac{dT}{dx} - \frac{d}{dx} \lambda \frac{dT}{dx} = q \frac{dC}{dt} \quad (9)$$

ただし、*C* は分解原料濃度、*u* は線速度、*D_i* は拡散係数、*ρ* は密度、*c_p* は比熱、*T* は断熱温度、*λ* は熱伝導率、*q* は反応熱である。しかし濃度変化を実際に求めることはできないので、結局は式 (9) によって定常状態下の温度分布による速度式を利用することが望まれた。そのため、Baron⁷⁾、Wilhelm⁸⁾ らの行なったように著者らも熱移動と物質移動が同一挙動をとる場合の近似を考えることにした。なおその場合には *D_i* = *ρc_pλ* の仮定 (炭化水素系はおよそこの関係を満足するが、CO₂、H₂O などは炭化水素系のものから多少偏奇する。) が成り立つことになる。ここで更に、*T/ΔT_{Ad}* = *θ*、*x/L* = *ξ*、*RT/E* = *θ* と置換すると式 (9) は次のようになる。

$$\frac{dT}{d\xi} - \frac{1}{P_e} \cdot \frac{d^2T}{d\xi^2} = AC_0^{\alpha'} (1 + \theta_0 - \theta)^{\alpha'' + \nu} [O_2]^{\nu} e^{-\frac{1}{\theta \Delta}} \quad (10)$$

なお、*P_e'* は *ρc_puL/λ* で無次元群、いわゆるペクレ数である。*ΔT_{Ad}* は各点の断熱上昇温度である。この *P_e'* は Heerden⁹⁾ によると、温度変化が上流に遡って生ずる距離 *λ/ρc_pu* と反応器の長さ *L* との比であるということである。そのような観点から *π* 定理に基づく解析を行なうと、このような反応系内で次の無次元式が得られた。

$$\pi = \left(\frac{du \rho}{\mu} \right)^{\alpha} \left(\frac{c_p \mu}{\lambda} \right)^{\alpha'} \left(\frac{D_i}{du} \right)^{\alpha''} \left(\frac{L}{d} \right)^{\alpha'''} \quad (11)$$

$\alpha = \alpha' = \alpha'' = \alpha'''$ のときは

$$\pi' = \left(\frac{c_p u \rho L}{\lambda} \right)^{\alpha} \left(\frac{D_i}{du} \right)^{\alpha''} \quad (12)$$

7) T. Baron, *Chem. Eng. Prog.* 48, 118 (1952).

8) R. H. Wilhelm, *ibid.* 44, 105 (1949).

9) C. van Heerden, "Chemical Reaction Engineering". p. 133 (1957) Symposium Publications Divisions Pergamon Press. (London).
(1st European Symposium on Chem. Eng. at Amsterdam, 7th~9th May, 1957).

5) たとえば A. F. Trotman-Dickenson, "Gas Kinetics" p. 53 (1955) Butterworths Scientific Publication.

6) W. G. Appleby, W. H. Avery et al, *J. Am. Chem. Soc.* 75, 1809 (1953).

$D_i \propto du$ のときは

$$\pi'' = P_e' \quad (13)$$

となり、式 (13) のような近似を考えた場合に相当する。したがって、近似的なまともからの偏奇が大きいときは式 (11) に遡って検討する必要があることはもちろんである。しかし一般には P_e' は $R_e = du\rho/\mu \times 1$ 、と $P_r = c_p u/\lambda \times 2$ の積としても定義され、 $P_e' = \rho c_p u d/\lambda$ の形で扱われる場合が多いのであるが、式 (10) で導出した P_e' はこの通常のペクレ数の d の代わりに反応器の長さ L をおき換えた形になっている。このことは、燃焼火炎としては一方軸炎が自然であり、反応器の長さに沿った熱および物質の移動を対象としたものと考えてよいであろう。

次に式 (10) の右辺の燃料濃度に相当する値は、熱収支から

$$C_0 - C = \frac{\rho c_p}{q} (T - T_0) \quad (14)$$

また、 $qC_0/\rho c_p = \Delta T_{Ad}$ の関係を代入し、

$$C = C_0(1 + \theta_0 - \theta) \quad (15)$$

を導出、反応系燃料濃度を初濃度 C_0 および温度分布の結果により表わすようにしたものである。

結局、著者らは燃焼反応の条件として、 P_e' および酸素比を指定した場合、反応の過程が $d\theta/d\xi$ および θ によって表わし得ること、したがってこの二つの条件を変化することによってアセチレン生成の適正条件を検討することとした。

なお式 (10) の境界条件は次のとおりである。

入口では

$$\left(\frac{d\theta}{d\xi} \right)_{\xi=0} = P_e' (\theta_{in} - \theta_0)$$

出口では

$$\left(\frac{d\theta}{d\xi} \right)_{\xi=L} = 0$$

4.2 実験結果および考察

4.1 で述べたように、分解反応の速度によりメタンと炭素数の多い炭化水素の部分燃焼ではそれぞれ特徴が表われて来る。それらの性格を検討するために、反応炉は低級なガス状炭化水素の場合と、高級な液状炭化水素の場合と異なったものを使用して実験した。まずメタン系の場合について記す。

4.2.1 メタンおよびメタン水素混合ガスの部分燃焼

実験装置の概要を示すと図7のとおりである。材質はSK-37～

図7 部分燃焼（メタン）実験装置概要

42 の耐火レンガを用いた。燃料および酸素はこの場合もポンプの吸引によって減圧下の反応炉に入るが反応炉直前の混合器で混合される。着火は予め赤熱された（パイロットバーナーによる）レンガ面で行なった。しかし後述するように混合器までの逆火防止のために混合器を除去し分解原料と酸素とを直接反応炉へ入れ合わせる no-premixed の型式によっても実

※1 レイノルズ数

※2 プラントル数

図8 反応部の構造

験を行なった。

反応部の形状は図8のように中心部に 10 mm 径の磁性管を貫通し各部の温度分布を測定した。この他、反応炉の出口には注水孔を設け、消炎（いわゆる quenching）の効果も検討した。

また、図7、図8の反応炉の他に反応装置の径に関する資料を集めるために、径の変化についても実験を行なった。

メタンの部分燃焼では、メタンそのものの火炎伝播

速度¹⁰⁾が小さく、またアセチレン生成熱にくらべてメタンの不完全燃焼熱が非常に小さいため達成温度が低い欠陥がある。著者らは火炎分解の場合に認められたように、水素を混入して発熱量の増大と達成温度の向上をはかってみた。一般には予熱（約 600°C）を行なう方法がとられているので、このような温度向上法は、図8に示した簡単な構造とともに、他法と比較して非常な特色となっている。

メタンのみの部分燃焼の結果を表8に示した。表8のように流量あるいは反応器容積の変化による影響は少なく、むしろ流量増加によって僅かではあるがアセチレンの生成量は増大する傾向がみられた。これは放熱損失率の低下に基因していると考えられたが、P-P 留分の部分燃焼の際には非常に顕著な傾向として現われたので後で考察する。なお流量変化の場合着火後の定常性のないもの、すなわち、レンガ面の温度低下とともに吹き消え現象を起すものがあり、流量増加には限度があった。減圧下でのこの吹き消えの起る限界速度は、常圧の場合のそれ¹¹⁾とおよそ同程度であった。

酸素比についてみると、燃焼に消費されるメタンが減少する結果、当然酸素比の少ない場合の方がよいのであるが、吹き消え温度と達成温度の関係から少なくとも酸素比は 0.5 以上にする必要が認められた。しかし、ここに示したアセチレン生成結果は満足できるようなものではなく、その原因は達成温度が低いことにあり、燃焼熱のみに頼るときはこれ以上の成果は期待できなかった。したがって、放熱損失の低下ももちろん重要ではあるが、予熱を行ない外部から熱量をおぎなうか、または発熱量を増大させることが必要となったわけである。

次に水素を混合した場合の結果を表9に示した。水素混入の結果として達成温度の向上および着火の定常性は改善された。しかし H_2/CH_4 が 1 以上のときは流量の低下と同時に混合器まで逆火することがあり、流速を高める必要が認められた。なお着火時に逆火した場合、着火点を正常の位置までもどすことは非常に困難で、その点からいわゆる non-premixed 型式をとることが望まれた。

水素混合化のアセチレン生成におよぼす影響をみると、温度上

10) J. Griswold, "Fuels, Combustion and Furnace" p. 207 (1946) McGraw-Hill Book Co. Inc., New York.

11) 功刀, 化学工学 23, 93 (1959).

表 8 メタンのみの部分燃焼

メタン・酸素 premixed										× 温度維持性不良						
反応圧 (atm)	流量 (m ³ /hr)		O ₂ /CH ₄ 比 (m ³ /m ³)	断面積 (cm ²)	達成温度 (°C)	吹き消 え温度 (°C)	生成ガス (m ³ /hr)	生成ガス組成 vol % in H ₂ O Free						収率 (mol%)		
	O ₂	CH ₄						CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	
0.33	1.3	2.9	0.448	25	1245	—	5.06	7.8	22.8	49.2	14.4	1.3	4.8	4.6	16.8	
"	1.9	4.1	0.464	25	×	1200	6.41	8.4	25.0	49.9	19.2	0.8	4.8	2.5	15.0	
"	2.3	3.7	0.621	25	1300	—	7.85	5.7	25.0	56.0	7.6	0.5	3.9	2.0	16.5	
"	2.9	4.9	0.581	25	×	1100	10.00	6.0	25.8	54.5	7.2	1.0	4.1	5.1	17.2	
"	3.1	5.1	0.608	25	×	980	9.60	6.5	23.5	50.0	11.6	1.0	4.8	3.8	18.1	
0.24	5.0	7.18	0.695	66	—	—	12.20	7.8	24.6	51.6	13.4	0.3	0.3	1.0	7.8	
"	5.0	9.0	0.555	66	—	—	16.08	6.1	21.0	52.2	18.2	0.3	2.2	1.1	7.9	
"	5.0	6.2	0.808	23	1145	—	11.30	11.9	21.9	43.9	19.0	0.4	2.9	1.5	10.6	
"	5.0	7.25	0.690	23	1130	—	11.60	11.9	22.1	43.3	19.2	0.4	3.1	1.3	9.9	
"	5.0	9.40	0.532	23	1020	—	14.30	11.5	17.9	47.2	31.1	0.1	2.2	1.6	6.7	
"	6.5	9.40	0.690	23	1210	—	14.90	11.4	23.4	46.1	15.8	0.3	3.0	1.0	9.5	
"	8.4	12.86	0.653	66	—	—	25.70	6.3	28.2	55.2	7.5	0.2	2.6	0.8	10.4	

表 9 メタン・水素混合物の部分燃焼

反応圧 (atm)		H ₂ /CH ₄ 比 (m ³ /m ³)	酸 素 : premixed												備 考
			流量 (m ³ /hr)		達成温度 (°C)	生成ガス (m ³ /hr)	生成ガス組成 vol% in H ₂ O Free						CH ₄ 基準収率 (mol%)		
							CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	
0.24	1/2.5	2.00	4.00	—	4.57	12.2	19.3	39.5	19.7	3.1	2.5	9.9	8.0	吹き消え	
"	1/2	2.00	4.00	1365	5.25	5.8	25.3	56.6	4.9	0.7	6.7	2.7	25.5		
"	1/1.5	2.00	4.00	1496	5.40	5.2	27.9	60.4	2.1	1.0	3.6	4.5	16.2		
"	1/1	2.00	4.00	1447	4.90	5.3	27.3	62.5	1.8	0.9	2.3	3.9	10.0		
0.33	1/2	1.80	3.70	1420	7.30	6.5	25.6	58.5	2.2	0.7	6.4	3.2	26.9		
"	1/2	2.16	4.34	1440	8.15	6.1	24.8	57.1	5.9	0.4	5.6	1.9	24.3		
"	1/2	2.60	5.25	1445	9.35	6.2	24.9	56.2	6.1	0.6	6.0	2.4	25.4		
"	1/2	3.00	6.00	1470	10.70	5.8	26.4	57.9	3.9	0.7	5.5	3.0	24.0		
"	1/2	2.00	3.60	—	7.65	7.4	26.9	59.4	1.7	0.5	4.2	2.0	18.6		
"	1/2	2.00	4.00	—	7.25	5.8	25.3	56.6	4.9	0.7	6.7	3.0	27.6		
"	1/2	2.00	4.50	—	7.60	5.9	23.1	55.8	8.7	1.0	6.6	4.0	26.6		
"	1/2	2.00	5.00	—	8.85	5.3	20.8	53.8	6.7	0.7	6.2	3.0	27.8

図 9 H₂/CH₄ 容積比と水生成率との関係

図 10 流量と温度分布

- 5.4 m³/hr --- 放熱 H₂/CH₄=1/2
 ● 6.5 m³/hr ——— 実測 O₂/(H₂+CH₄)=1/2
 △ 7.8 m³/hr ---- 断熱
 □ 9.0 m³/hr

昇の結果アセチレン収率の向上をもたらしているが、更に水素混合比を増大するときには生成ガス中の水素濃度が高くなり平衡上アセチレン生成を抑制するため好ましくなく、水素混合比はおよそ1/2程度が最もよい結果を与えた。水素と反応して結果的に水の生成に消費された酸素率と原料中の水素濃度との関係を図9に示した。図9のように水素濃度の増加とともに水の生成は増大し発熱量の増加をもたらしていることが認められる。

水素混合比を1/2にして流量を変化したときの温度分布測定結果を図10に示した。これから認められるように反応による発熱は反応器着火面から距離0.5mの点で達成されており、したがって磁製管を挿入した細隙部でもに行なわれるものと考えられた。

また、図10の結果を4・1に述べた P_e' の変化として式(12)に対比整理すると次のような二つの反応様式が認められた。一つは1000°C以上、 $\xi=0.1$ 以上の範囲では流量 V と同一温度上昇に要する距離 L' との間に、たとえば、 T_{Ad} が1400~1700°Cでは図11のように、

$$L' = k'(V)^{1.07} \approx k'V$$

図 11 $\log L'$ 対 $\log V$

断面積が一定であるから、

$$L' = k''(u)^{1.07} \approx k''u$$

の関係が成立し、滞留時間因子 $L'/u = \tau$ は同一温度上昇すなわち同一反応率に関して一定であることが認められた。したがって、この範囲では反応速度により定められた反応の様相をもつものと考えられた。これを便宜上燃焼の定常性と呼ぶことにする。

他方、1000°C以下、 $\xi =$

0.1 以下の範囲では、図 12 のように流量あるいは線速に無関係な結果が得られた。すなわち、

$$\frac{L''}{V} = k'' \frac{1}{V} \quad \text{したがって、} L'' = \text{const.}$$

図 12 $\log L''$ 対 $\log V$

となり、この範囲では熱移動の様相は線速と正比例しており、式 (12) の誘導にあたり考えた仮定がほぼ成立している。同時にここでは物質拡散について

$$D_i/u \approx \text{const.}$$

で、式 (13) が成立するものとしてよいことも推論された。

アセチレン収率および水の生成に消費された酸素率

など、全般的に流量変化の影響は少なかったが、これは図 10 に見られたように着火面からの距離が 0.5 m の位置ではそれぞれ平衡に到達してしまった結果と考えられた。

次に酸素比の影響をみると図 13 のような結果が得られた。この場合も流量変化の場合と同様に、着火の定常性 ($L'' = \text{const.}$ の範囲を便宜上、着火の定常性と呼ぶことにする。) に関する酸素比の影響は小さかった。しかし燃焼の定常性は図 14 のように $\Delta T/\Delta T_{Ad}$ の同一値、すなわち、同一の酸素消費を示す滞留時間

図 13 酸素比と温度分布

$O_2: 2 \text{ m}^3/\text{hr}$ $H_2/CH_4 = 1/2$
□ $3.6 \text{ m}^3/\text{hr}$ ● $4.0 \text{ m}^3/\text{hr}$ ○ $4.65 \text{ m}^3/\text{hr}$ △ $5.15 \text{ m}^3/\text{hr}$

図 14 酸素率と $\log L'$

図 15 P-P 部分燃焼反応炉の概要

因子 L'/u と初期酸素率との関係は、たとえば $\Delta T/\Delta T_{Ad} = 0.75 \sim 0.85$ の範囲では※3

$$L' = k'' [\text{酸素率}]^{-0.75}$$

となり、燃焼は酸素比の低下により遅くなる。なおこの関係は乱流炎の長さに対する酸素比の影響を検討した写真判定の結果 (酸素率に関して -0.7 乗)¹²⁾ とよく一致した結果を示し、およそ一般の燃焼と同様の機構でアセチレン生成が行なわれるものと考えられた。

4.2.2 P-P 留分の部分燃焼

メタンの部分燃焼では発生熱量が少なく、アセチレン生成量も全般的に低く線速その他の影響を明瞭に知ることは難しかった。次に P-P 留分 (市販プロパンボンベガス、プロピレン、プロパン主成分、プロピレン: 58~64 vol %, エタン, ブタンそれぞれ 2% 程度を含み、平均組成 $C_3H_{6.8} \sim 7.0$) を部分燃焼し、特に線速および反応炉径の変化について検討した。

実験装置は図 7 と同様であるが、逆火を防止するため分解原料と酸素とは反応炉入口において直交して注入される nonpremixed 型式とし、炉径変更の便から横型炉とした。この場合の反応部の概略を図 15 に示した。使用した炉の種類は次のとおりである。

反応器	断面形状	断面積	長さ	材質
A'	円	$(3.2)^2 \times \pi/4 \text{ cm}^2$	24.5 cm	磁製管 Al_2O_3 約 90%
A''	"	"	53.8 cm	"
B	"	$(6.0)^2 \times \pi/4 \text{ cm}^2$	26.2 cm	SK-40耐火レンガ Al_2O_3 約 80%
C	長方形	$2.5 \times 11.5 \text{ cm}^2$	56.0 cm	SK-38 " " 約 73%
D	"	$6.0 \times 11.5 \text{ cm}^2$	40.0 cm	SK-38 " " "
E	正方形	$11.5 \times 11.5 \text{ cm}^2$	60.0 cm	SK-40 " Al_2O_3 約 80%

着火は図 15 のパイロットバーナーを点火してから分解原料を注入、着火確認後パイロットバーナーへの燃料送入をとめ、燃焼室を通過して来た酸素気流下に P-P 留分を放出して部分燃焼を行なった。P-P 留分の部分燃焼では達成温度が高く、温度計保護磁製管の屈曲や溶融が起きやすく、C, D, E 型式の大きな径をもつものについてのみ温度測定を行なった。主要実験結果を表 10 に示す。

表 10 から明らかなように、細い反応器では $O_2/P-P$ 比が 1.30 程度までは酸素比の小さなほどアセチレン・エチレン収率は増加

図 16 P-P 線速と収率との関係
反応圧 0.5 atm
注 $u_{1/2}$: 常温、0.5 atm 下の線速

する。流速の影響をみると、メタンの場合には適正流量範囲内での変化は少なかったのであるが、装置断面積の変化によるアセチレン収率の変化は図 16 のようになり、線速が低下するとある点から急激にアセチレン収率が低下する傾向が認められた。また、A'A''

※3 $\Delta T/\Delta T_{Ad} \leq 0.7$ では着火定常性を示す範囲となる。

12) 名田純一郎、大阪大学工学部応用化学科卒業論文 (昭和 34 年)

表 10 留 分 の 部 分 燃 焼

反応器	反応圧 (atm)	P-P 流量 (m³/hr)	O₂/P-P 比 (m³/m³)	生成ガス (m³/hr)	生成ガス組成 vol % in H₂O Free										収率 (wt%)	
					CO₂	CO	H₂	CH₄	C₂H₆	C₂H₄	C₂H₂	C₃H₈	C₃H₆	C₂H₄	C₂H₂	
A'	0.500	0.55	1.54	2.07	7.2	33.1	35.8	9.4	0	6.3	8.2	0	0	15.8	20.6	
A'	0.500	0.92	1.09	3.83	5.1	27.6	46.5	6.9	0.1	4.7	6.9	1.0	1.2	13.0	19.2	
A'	0.500	1.10	1.00	4.65	4.7	28.5	45.0	7.8	0.1	5.5	6.6	0.7	1.3	15.9	18.8	
A'	0.500	1.55	0.71	5.50	5.2	24.3	42.8	7.9	0.3	6.5	5.6	3.0	4.5	15.4	13.1	
A''	0.500	0.55	2.00	3.18	7.3	35.6	51.5	2.2	0	0.5	2.9	0	0	1.6	11.2	
A''	0.500	0.61	1.81	3.16	7.0	34.2	50.7	3.0	0	0.9	4.2	0	0	3.0	14.4	
A''	0.500	0.67	1.49	3.61	6.0	32.6	51.0	3.7	0	1.3	5.4	0	0	3.7	18.8	
A''	0.500	0.82	1.34	4.11	5.5	27.6	50.8	5.5	0	4.2	6.4	0	0	14.1	21.4	
B	0.500	0.46	3.55	1.97	27.7	45.0	27.3	0	0	0	0	0	0	0	0	
B	0.500	0.55	3.00	2.26	28.4	45.5	26.6	0	0	0	0	0	0	0	0	
B	0.500	0.66	2.50	3.22	11.2	51.3	37.5	0	0	0	0	0	0	0	0	
B	0.500	0.83	2.00	4.56	7.1	38.2	54.7	0	0	0	0	0	0	0	0	
C	0.500	2.70	2.00	—	11.8	30.7	34.2	13.9	0.2	2.3	7.0	0	0	—	—	
C	0.500	3.30	1.64	12.4	12.7	30.7	35.4	14.2	trace	2.4	4.6	0	0	3.0	5.7	
D	0.500	3.50	1.46	17.8	5.0	32.6	48.5	4.7	0	2.0	7.2	0	0	6.2	24.4	
D	0.500	3.90	1.43	18.4	5.0	30.9	48.9	5.3	0	2.4	7.5	0	0	7.5	23.5	
D	0.500	4.60	1.42	19.0	5.6	34.1	43.5	5.9	0	2.7	8.2	0	0	7.4	22.5	
D	0.500	5.30	1.45	25.4	4.3	31.3	50.0	4.9	0	2.2	7.3	0	0	7.0	23.5	
D	0.500	6.25	1.41	30.0	4.2	31.8	49.4	4.7	0	2.4	7.0	0	0	7.7	22.3	
D	0.500	7.09	1.42	35.9	3.7	29.6	54.5	4.4	0	1.6	6.2	0	0	5.8	22.3	
D	0.500	5.16	1.34	21.4	3.6	32.3	52.9	4.2	0	1.2	5.8	0	0	3.3	16.1	
D	0.500	4.28	1.62	18.0	4.9	32.6	48.3	4.9	0	2.3	7.0	0	0	6.4	19.6	
D	0.500	3.72	1.86	16.2	5.1	33.4	51.2	3.3	0	0.9	6.1	0	0	2.6	18.7	
E	0.500	9.64	1.93	67.9	6.1	32.7	58.5	0	0	trace	1.0	0	0	0	4.3	
E	0.500	9.64	1.54	65.4	5.1	29.9	59.6	4.0	0	trace	1.2	0	0	0	5.3	
E	0.500	9.64	1.37	72.0	4.5	28.2	52.1	4.1	0	trace	1.8	trace	0	0	9.3	
E	0.500	9.64	1.25	54.2	5.7	26.2	52.8	10.1	0	3.6	1.8	0	0	16.9	7.7	

との反応器を対比してみると、A'、すなわち短い反応器の方がアセチレン生成率は高く、メタンの場合と同様、部分燃焼により生成するアセチレンは、燃焼あるいは炭素への分解に進むとのき中間生成物的な挙動を示している。

同一酸素比における、反応器CおよびEの断熱温度分布を示すと図 17 のようになり、メタン・水素混合ガスの場合に示したように、注入口から短い距離で着火の定常性が起ることが必要と考えられた。このような指示因子として先に著者らは P_e' をとり上げたのであるが、 ρ , c_p , λ , μ の変化が小さく結局図 17 のように u の変化が特に大きく現われるわけである。また反応器断面積を大きくしていくと、燃焼の定常性のみが現われ、着火の定常性が認め難くなることが認められた。これは、断面積の増大とともに通常の拡散炎が炉内に形成され半径方向への拡散を無視できなくなり、分解生成物の消費が促進され収率が低下するものと考えられる。したがって反応炉は着火の定常性が明確に現われるように、小さな断面積をもつ構造が要求されることになる。

図 17 断 熱 温 度 分 布

O₂/P-P=1.61
 反応圧: 0.50 atm

	PC-5	SA-10
断 面 積	11.5×11.5	2.5×11.5 cm ²
P-P 流量	9.5	3.3 m ³ /hr
C ₂ H ₂ 収率	0	5.7 mol%

4.2.3 n-ヘキサンの部分燃焼

P-P 留分の部分燃焼で著者らは、アセチレン生成を目的とする場合、火炎の拡がりよりも狭い断面をもつ必要性を示唆した。炭化水素の拡散炎は分子量の増大とともに、半径方向への拡がりも大きくなることは既に示されている¹⁴⁾。したがって高級な炭化水素ほど、メタンなど LPG の場合よりもアセチレン生成が容易になるはずである。このような観点から P-P 留分の部分燃焼に用いた反応炉のうち大きな断面積をもつものについて、n-ヘキサンを分解原料として実験を進めた。なおこの場合、炭素数の増加とともに分解速度自体も速くなって炭素生成量も増加するため、反応炉は下向き炉とし、かつ生成炭素捕集のための分離器を直結させた。その他は図 7 と同様の装置である。また原料を蒸気として注入するため予熱蒸発器を補足 100~450°C に予熱しその影響を検討した。使用反応器の概要は次のとおりである。

反応器	断面形状	断面積	長さ	材質
F	円	(6.0) ² ×π/4 cm ²	40 cm	SK-38 Al ₂ O ₃ 73%
G	長方形	6.0×11.5 cm ²	40 cm	—

また使用した n-ヘキサンの蒸留結果および物性値は次のとおりであった。

$d_4^{20}=0.671$	初留点	50%	95%	97%	乾点
	66.5°C	67.5°C	68.0°C	68.0°C	68.5°C

実験結果は表 11 のとおりであった。

酸素比を低くするとともにアセチレン収率は低下するがエチレン収率は増加する。流量の増加は P-P 留分の場合同様ある範囲では大きな変化は現われずむしろ僅かではあるが収率の増大傾向をもたらす。この関係を図 18 に示した。n-ヘキサンの部分燃焼では炭素の生成が多い点が LPG の場合と非常に異なっている。その傾向は図 19 のように酸素比の低下とともに顕著となり、炭素生成を抑制するためには、n-ヘキサン 1 l 当り 0.43 m³ 以上の酸素が必要であった。

- 13) W. R. Hawthorne, D. S. Weddel, H. C. Hottel, "Third Symposium on Combustion, Flame and Explosion Phenomena" p. 254 (1949).

表 11 *n*-ヘキサンの部分燃焼

反応器	反応圧 (atm)	流 量		生成ガス (m ³ /hr)	生成ガス組成 vol % in H ₂ O Free							収率 (wt %)		生成炭素 (wt %)
		ヘキサン (l/hr)	O ₂ (m ³ /hr)		CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	
F	0.200	9.4	4.4	12.45	7.6	27.6	47.5	4.4	0.1	5.8	7.0	14.3	16.1	31.1
F	0.200	10.0	4.5	13.00	6.6	28.0	46.8	4.1	0.3	7.0	7.2	16.9	16.1	16.2
F	0.200	9.6	5.0	13.20	8.5	30.5	42.0	4.9	0.2	6.0	7.9	15.4	18.8	8.4
F	0.200	10.9	5.0	14.25	7.3	24.7	48.1	4.9	0.2	7.0	7.8	17.2	17.7	16.2
F	0.200	12.1	5.0	14.65	7.5	24.9	47.0	5.1	trace	7.9	7.6	17.8	15.9	21.1
F	0.200	14.1	5.0	15.20	5.5	25.7	45.7	5.4	0.5	9.6	7.6	15.4	20.5	22.5
F	0.211	11.2	5.25	15.80	6.5	31.8	46.4	3.8	0.1	4.9	6.5	13.1	16.1	14.2
F	0.211	11.0	5.5	16.25	5.6	33.0	45.5	3.6	trace	4.4	7.5	12.2	20.0	4.0
F	0.211	12.7	5.5	16.95	5.3	26.4	49.3	4.5	trace	5.9	8.0	14.5	18.3	21.2
F	0.211	14.5	5.5	17.90	5.2	25.1	48.1	4.9	0.2	7.0	7.8	17.2	16.2	22.5
F	0.211	16.5	5.5	17.60	6.0	23.9	46.4	5.7	trace	9.0	8.1	17.5	14.8	29.0
G	0.277	18.2	9.02	24.14	6.7	29.9	46.8	4.4	0.1	6.4	5.7	15.4	13.4	14.9
G	0.277	20.2	9.9	27.20	5.4	30.1	47.7	5.3	0.1	6.7	5.1	14.1	12.3	17.7
G	0.277	21.3	11.7	29.40	5.8	32.2	47.2	4.9	0.1	5.2	4.9	16.2	12.3	18.1
G	0.277	23.0	11.7	31.30	5.5	29.8	47.6	5.3	0.1	6.1	5.6	15.2	12.7	13.1

図 18 酸素流量と収率の関係
O₂/C₆H₁₄=0.464 m³/l 図 19 *n*-ヘキサン流量と収率の関係
O₂: 5.5 m³/hr, 反応器: F

表 12 理論値と実験値の対比

	O ₂ / C ₆ H ₁₄ (m ³ /l)	生成ガス 量 (m ³ /l· C ₆ H ₁₄)	反応平 均温度 (°K)	生成ガス組成 vol % in H ₂ O Free					
				C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	CH ₄	H ₂	CO	CO ₂
理論値	0.426	1.30	1323	9.0	7.7	6.5	36.6	34.5	5.7
実験値	0.433	1.35	1323	8.3	7.2	5.9	39.0	33.7	5.9
熱損失 5%の 理論値	0.448	1.32	1323	8.5	7.3	6.2	37.8	—	—

図 20 減圧度の影響

表 12 に実験値と理論値の対比を示したが、熱損失量を考慮するとおおよそ一致を示していることが認められた。

図 20 は反応圧力の理論的影響値を示したもので、熱損失は 10% 程度となる。

予熱の影響は 100~450°C の間では明瞭には現われなかった。これは発熱量に比較して予熱顕熱量が小さいためと考えられ、酸素をも高温に予熱した場合には影響も顕著となる。

この *n*-ヘキサンの結果とは別に、これに相当するベンジンを分解原料とし、混合物の場合の変化を検討した。使用ベンジンの比重、沸点は次のとおりである。

$$d_4^{25}=0.672$$

	初留	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	95%	乾点
bp (°C)	38.0	41.0	42.5	44.0	46.0	48.0	52.0	55.0	60.0	71.0	83.0	95.0

表 13 $d_4^{15}=0.672$ ベンジンの部分燃焼 (反応圧 0.211 atm)

反応器	流 量		生成ガス (m ³ /hr)	生成ガス組成 vol % in H ₂ O Free							収率 (wt%)		生成炭素 (wt%)
	ベンジン (l/hr)	O ₂ (m ³ /hr)		CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	
F	11.7	5.4	17.60	5.5	25.8	53.4	3.3	trace	4.0	7.5	10.8	19.0	10.3
F	10.8	5.4	16.10	6.3	29.7	49.1	4.0	trace	3.6	7.3	10.0	18.8	3.5
F	13.0	5.4	17.00	5.4	26.4	49.2	4.6	0.1	6.3	8.0	15.0	17.5	14.2
F	15.8	5.4	17.90	6.0	24.1	47.7	5.7	0.3	8.8	7.4	16.8	14.4	31.2

表 14 ベンゼン 10% 混入 *n*-ヘキサンの部分燃焼 (反応圧 0.211 atm)

反応器	流 量		生成ガス (m ³ /hr)	生成ガス組成 vol % in H ₂ O Free							収率 (wt%)		生成炭素 (wt%)
	C ₆ (l/hr)	O ₂ (m ³ /hr)		CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	
F	12.2	5.5	17.2	5.1	32.5	48.1	4.5	0.1	3.5	6.2	9.1	14.9	10.1
F	14.0	5.5	18.6	5.0	29.9	46.2	5.2	0.1	6.0	7.6	14.2	16.6	11.2
F	14.5	5.5	17.8	6.0	30.4	42.3	5.2	0.2	7.4	8.5	16.5	17.5	11.3
F	16.0	5.5	18.5	5.0	29.4	42.7	5.8	0.2	9.2	7.7	18.8	14.5	21.0

表 15 窒素混入酸素による *n*-ヘキサンの部分燃焼 (反応圧 0.237 atm)

反応器	流 量			生成ガス組成 vol % in H ₂ O Free								収率 (wt%)		生成炭素 (wt%)
	C ₆ H ₁₄ (l/hr)	O ₂ (m ³ /hr)	N ₂ (m ³ /hr)	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	N ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	
G	7.4	3.97	5.66	5.3	11.2	26.4	4.4	0.3	8.3	3.4	40.7	28.9	9.1	20.1
G	8.8	3.86	5.66	6.9	18.2	22.8	3.7	0.2	5.1	5.2	37.6	16.3	15.4	19.2
G	10.0	4.02	5.95	5.8	13.5	26.0	3.7	0.4	8.3	5.3	37.0	24.9	14.7	21.6
G	13.4	6.47	5.66	4.2	22.3	24.0	4.9	0.2	6.8	7.0	25.0	21.1	20.1	5.7
G	14.4	6.38	5.66	4.0	19.9	29.6	5.6	0.2	9.1	6.6	25.0	27.0	18.0	7.8
G	16.2	6.42	5.66	4.5	22.4	31.1	5.4	0.2	7.4	6.4	22.4	21.5	17.2	9.0
G	13.6	5.98	3.87	5.1	26.1	31.3	5.0	0.1	7.2	6.7	18.5	20.5	17.7	6.5
G	14.4	5.80	3.92	5.1	24.9	31.3	5.2	0.3	8.5	6.9	18.8	22.8	17.3	10.7

結果は表 13 のように、*n*-ヘキサンの場合と大差ないが、炭素生成量は *n*-ヘキサンの場合よりも少なかった。

次に *n*-ヘキサンにベンゼンを 10% 混入して芳香族成分混入の影響をみたが、この場合も *n*-ヘキサンの場合と大差ない結果が得られた。

以上 *n*-ヘキサンの部分燃焼では、炭素生成は生成炭素により促進される傾向がみられ、温度計挿入保護管など流路を妨げる場所には炭素が生長的に塊状となって累積するので下向き炉にしたことおよび温度計保護管の中心部までの挿入を控えたことが非常に効果的であった。

このような炭素生成の増大は分解反応が速すぎるためと考えられ分解速度を適当に遅くすることによって中間生成物であるアセチレンの収率を向上することも期待できた。すなわち、窒素の混入を試みた結果、表 15 のように収率の向上が認められた他、更にこの場合アセチレン、エチレンの濃度が窒素によって低下されていないという興味ある結果となった。

4.2.4 更に比重の大きい炭化水素の部分燃焼

n-ヘキサンの部分燃焼で顕著となった炭素生成に関して、原料としての検討および一般的な傾向を求めるために、更に高沸点、芳香族の多いものについて実験を行なった。使用した原料は次の 3 種である。

原 料	セリヤライ トナフサ (LN)	U-Dex ラ フィネート (RN)	直留ガソリン (SRG)
d_4^{15}	0.7223	0.7010	0.7389
沸 点	38~122.0°C	56~161.0°C	44~193.7°C
パラフィン ナフテン	約30%	96.3%	49.1%
芳香族		3.2%	32.4%
オレフィン		0.5%	17.4%
平均分子量	—	—	119

表 16 にこれらの試験結果を示した。

表 16 のように、比重の大きなもののほどアセチレン収率は低下し、セリヤライトナフサの場合特に炭素生成が大きいことから、芳香族含量の多いものは適当ではない。

表 16 比重の高い炭化水素の部分燃焼 (反応圧 0.211 atm)

反応器	分解原料	流 量		生成ガス (m ³ /hr)	生成ガス組成 vol % in H ₂ O Free							収率 (wt%)		生成炭素 (wt%)
		油 (l/hr)	O ₂ (m ³ /hr)		CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	
F	SRG	10.2	5.48	16.30	5.8	32.3	49.8	3.5	trace	3.3	5.3	8.9	12.9	20.0
F	SRG	11.4	5.52	15.20	7.2	28.5	48.0	5.1	trace	5.4	5.8	12.1	12.2	24.9
F	SRG	9.0	5.48	15.10	5.0	32.4	52.0	2.8	trace	1.6	6.2	4.5	16.3	18.5
F	SRG	8.8	5.56	12.85	9.7	32.5	43.0	5.1	trace	4.0	5.7	9.9	13.0	16.2
F	RN	12.4	5.40	17.20	5.7	31.2	44.4	5.1	0.2	6.1	7.3	14.9	16.7	7.2
F	RN	13.6	5.40	17.15	5.7	30.0	44.3	5.6	trace	6.9	7.5	15.6	15.8	17.8
F	RN	14.3	5.60	18.35	5.3	27.3	47.3	5.2	0.3	7.1	7.5	16.2	16.0	19.9
F	RN	15.8	5.62	18.6	5.1	26.5	46.2	5.8	0.5	8.4	7.5	17.5	14.2	24.6
G	LN	10.1	5.06	16.0	5.0	28.7	45.4	5.4	0.2	6.1	6.5	16.7	16.5	9.2
G	LN	11.6	4.96	15.9	5.0	29.2	46.5	4.1	0.2	6.1	7.4	14.4	16.3	20.5
G	LN	12.4	5.04	15.4	4.8	30.3	47.7	4.0	0.2	4.5	6.8	9.7	13.6	31.1
G	LN	13.0	5.14	13.6	7.3	28.8	47.1	4.5	0.3	6.7	5.3	8.8	12.1	40.8

注) SRG, LN の部分燃焼では未反応あるいは液状生成油があったが、これらは生成炭素中に含み損失したものとした。

注) LN の部分燃焼の反応圧のみ 0.277 で実験した。

パラフィン含量の多い直留ガソリンとラフィネートの結果と n -ヘキサンの場合と比較すると、図 21 のように高い分子量のものは生成炭素が多くなって、そのためのアセチレン収率の低下が起るものと考えられた。

5 総括

以上、減圧下に酸素を用いる石油アセチレンの半工業的試験から得られた知見を総括すると次のとおりである。

(1) 火炎分解と

部分燃焼とで

は石油アセチレン生成の趣きは異なり、火炎分解では高温の燃焼ガスによる熱分解の様相を示し、一般の熱分解同様に擬 1 次反応としてまとまる。これに対して部分燃焼では、燃焼あるいは炭素までの分解の中間生成物としての挙動を示している。

(2) 火炎分解の場合、燃料系に水素を含むものを用い、かつ、燃料系を部分燃焼させて部分燃焼ガスの下で火炎分解を行なうことも全般的なアセチレン収率からみて有効な方法となった。

(3) 部分燃焼の場合

(イ) 燃焼状態は、 $D_1 \propto u$ 関係をもつ着火と、 $\Delta L/x = \text{const}$

図 21 比重と収率の関係

の関係をもつ燃焼の 2 種の定常性がみられ、アセチレン生成を目的とするときは特に $D_1 \propto u$ 関係を明確に示すように小さな断面積をもつ反応炉が必要であった。

(ロ) $P_e' = u \rho c_p L / \lambda$ によってこのアセチレン生産の指示因子とすることを考えたが、反応物の物性値の変化は少なく、特に線速 u の影響が大きくアセチレン生成上、ある限界速度以上の速い線速が必要で反応炉は非常に高い熱負荷を要求される。

(ハ) このアセチレン生成限界流速は原料の種類により異なり、拡散炎の半径方向の拡がりの大きな、つまり比重の高い炭化水素ほど小さい値をもつ。一方、炭素数の増加とともに分解速度の増加のため、炭素生成も多くなる。この欠陥は窒素混入により抑制でき炭素生成を抑えアセチレン収率を向上できた。

(ニ) ベンゼン 10% 程度までは影響は少なかったが、芳香族成分の多いものは炭素生成が増大することが認められ、分解原料はパラフィン系のものがよかった。

(ホ) メタンの場合のみ、発生熱量と（アセチレン生成）分解速度が小さいため、予熱あるいは発生熱量を増加する必要あり、水素を混入すると吹き消えを解消するとともに達成温度も高くなり効果的な手段となった。

(ヘ) premixed 型式では逆火が起りやすく、酸素気流下に分解原料を直交的に注入する。簡単な構造の non-premixed 型式の反応炉で十分高い収率でアセチレンを得ることができ、この生成結果は平衡論的な理論値とよい一致を示した。

本実験に関しては千代田化工建設 K.K. 同社長玉置明善氏より絶大な御支援を賜ったことを付記し厚く謝意を表するものである。また実験に際し、ガス分析は堤研究室、中尾一男工学士、有吉秀磨工学士、装置製作運転には、大阪工業大学、高木正紀、東一夫、田頭良朗の学生諸氏と大阪大学工学部月岡紹良研究生が終始協力関与されたことを付記する。