飽和炭化水素からのアセチレン生成反応に関する一考察

(昭和 39 年 8 月 24 日 受理)

大熊 研介・藤原 恒昭*

1 緒 言

炭化水素の熱分解によって、エチレンを生成する熱レベルは、アセチレンのそれよりも低いということは、よく知られた事実であるが、このことをもとにして、Fauser は、火炎分解法に関し、Fauser 法¹⁾を提案した。この分解法の特徴は、従来の方法と比較し、原料を 2 段に供給することにある。Fauser はこの分解方法では、同量の燃料、同量の酸素の消費、および同じ分解装置で、より多くの (エチレン+アセチレン) が製造できるから、製品コストが下がると主張した。しかし、この主張には、反応速度論的に考えて、理解できない点があるので、原料として、プロパンを使用した時にいかなる結果が得られるか、反応速度論的に一つの試算を行なったので、その結果について簡単に報告する。

2 計 算 式

プロパンを原料とした時のアセチレンを生じる反応は、次の 1 次逐次反応と考えられる。

今、各反応の速度定数を、それぞれ、 k_0, k_1, k_2 とし、プロパン、エチレン、アセチレンの濃度を、 x, y, z とすると、速度式は次のようになる。

$$-\frac{dx}{dt} = k_0 x \quad (1)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_0 x - k_1 y \quad (2)$$

$$\frac{dz}{dt} = k_1 y - k_2 z \quad (3)$$

(プロパン分解で生じるメタンは簡単のため、以後反応には関係しないものとする)。速度式よりアセチレン、エチレンの収率を知るためには、速度式を次の初期条件で解けばよい。

第 1 反応室では、 $t=0$ で $x=x_0, y=0, z=0$

第 2 反応室では、 $t=0$ で $x=x_2, y=y_2, z=z_2$

ただし、 x_0 は第 1 反応室入口におけるプロパン濃度、 x_2, y_2, z_2 は第 2 反応室入口におけるプロパン、エチレン、アセチレン濃度である。(分解炉に関しては図 1 を参照の事。)

速度式の解は、次の通りである。

第 1 反応室

$$x = x_0 e^{-k_0 t} \quad (4)$$

$$y = \frac{x_0 k_0}{k_1 - k_0} (e^{-k_0 t} - e^{-k_1 t}) \quad (5)$$

$$z = \frac{x_0 k_0 k_1}{(k_2 - k_1)(k_2 - k_0)(k_1 - k_0)} [(k_2 - k_1)e^{-k_0 t} + (k_1 - k_0)e^{-k_2 t} - (k_2 - k_0)e^{-k_1 t}]$$

$$- (k_2 - k_0)e^{-k_1 t} + (k_1 - k_0)e^{-k_2 t}] \quad (6)$$

第 2 反応室

$$x = x_2 e^{-k_0 t} \quad (7)$$

$$y = \frac{x_2 k_0}{k_1 - k_0} (e^{-k_0 t} - e^{-k_1 t}) + y_2 e^{-k_1 t} \quad (8)$$

$$z = \frac{x_2 k_0 k_1}{(k_2 - k_1)(k_2 - k_0)(k_1 - k_0)} [(k_2 - k_1)e^{-k_0 t} - (k_2 - k_0)e^{-k_1 t} + (k_1 - k_0)e^{-k_2 t}] + y_2 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) + z_2 e^{-k_2 t} \quad (9)$$

実際の数値計算に必要な、反応速度定数および反応熱は次の通りである。

$$k_0 = 1.0 \times 10^{18.46} e^{\frac{-63.8 \times 10^3}{RT}} \text{ sec}^{-1} \quad (2)$$

$$k_1 = 1.99 \times 10^6 e^{\frac{-30.0 \times 10^3}{RT}} \text{ sec}^{-1} \quad (3)$$

$$k_2 = 6.99 \times 10^3 e^{\frac{-14.6 \times 10^3}{RT}} \text{ sec}^{-1} \quad (3)$$

$$\text{C}_3\text{H}_8 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_4 - 19.43 \text{ kcal/mol} \quad \text{※1}$$

$$\text{C}_2\text{H}_4 = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 - 41.69 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{C}_2\text{H}_2 = 2\text{C} + 54.19 \text{ kcal/mol}$$

ただし、反応熱は、発熱反応を正とした。

3 計 算 条 件

3.1 反応室 第 1 反応室 9 l, 第 2 反応室 18 l

3.2 燃焼ガス ガス温度 3100°C, ガス量 22.1 kgmol/hr

3.3 原料 プロパン 12.0 kgmol/hr

3.4 反応時間 反応時間 t を次の式で定義する。

$$t = \frac{3600 V}{(V_a + 2.5 V_b) \times 22.4 \times \frac{T}{273}} \quad (10)$$

ただし、 V ; 反応室容積 l, V_a ; 燃焼ガス量 mol/hr,

V_b ; 原料プロパン mol/hr, T ; 反応温度 °K

なお、 V_b の前の 2.5 はプロパンが分解したために生ずる体積変化を示す係数であって、プロパンが全部アセチレンになる時の体積増加が 3, エチレンになる時が 2 なので、その平均値として 2.5 を採用した。

3.5 反応温度

反応開始温度を T_1 °K, 反応終了温度を T_2 °K とする時に、

$$T = \frac{T_1 - T_2}{\ln T_1 - \ln T_2} \quad (11)$$

2) B. T. Brooks, et al., "The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons" Vol. 2, Reinhold Pub. Co. (1955) p. 104.

3) 大熊, 藤原, 第 3 回反応工学シンポジウム前刷, 化学工学協会関東支部 (1963) p. 24.

※1 F. D. Rossini, et al., "Selected Values of Physical & Thermodynamic Properties of Hydrocarbons & Related Compound" Carnegie Press (1953) に出ている Heat of Formation の値より算出。

* Kensuke OKUMA, Tsuneaki FUJIWARA 倉敷レイヨン株式会社研究所：倉敷市津津。

1) G. Fauser, 石油と石油化学 4, No. 2, 3 (1960).

表1 計算結果

第1段フィード	(x kg·mol/hr)	12.0	9.0	6.0	3.0	0
第2段フィード	(y kg·mol/hr)	0	3.0	6.0	9.0	12.0
$x+y$		12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
$y/(x+y)$		0	0.25	0.50	0.75	1.0
第1段反応	反応開始温度 (°C)	1580	1820	2130	2530	
	反応終了温度 (°C)	1050	1313	1920	2463	
	反応温度 (°C)	1300	1555	2024	2498	
	反応時間 (m·s)	14.45	4.84	4.63	4.81	
	エチレン生成量(kg·mol/hr)	1.72	0.81	0.00	0.00	
	アセチレン生成量 (kg·mol/hr)	5.92	5.51	1.77	0.30	
第2段反応	反応開始温度 (°C)		1155	1435	1495	1580
	反応終了温度 (°C)		1143	1195	1080	1015
	反応温度 (°C)		1147	1307	1278	1280
	反応時間 (m·s)		10.68	9.59	9.82	9.76
	エチレン生成量(kg·mol/hr)		2.29	1.60	2.97	4.01
	アセチレン生成量 (kg·mol/hr)		4.95	4.10	4.58	5.86
	エチレン収率 (mol %)		14.3	19.1	13.3	24.8
	アセチレン収率 (mol %)		49.3	41.2	34.2	38.2
	エチレン+アセチレン収率 (mol %)		63.6	60.3	47.5	63.0
	$E(\text{エチレン})/A(\text{アセチレン})$		0.291	0.463	0.389	0.650

で計算される T を反応温度(°K)とする。実際の計算では、 T_1 として、燃焼ガスとプロパンの混合温度をとる。そうして T を仮定し、エチレン、アセチレンの生成量を算出し、これより反応終了温度 T_2 を求める。 T_1, T_2 から T を計算し、この T が仮定の T に一致すれば、計算は終了する。一致しない時は、 T を新たに仮定し同じ計算を行なう。そうして、この計算を、仮定の T と、計算の T が一致するまで、くり返し行なう。なお、 T を T_1 と T_2 の対数平均で定義したのは、反応室の温度分布が、指数関数になっているものと考えられるからである。

4 計算結果

計算結果を表1に示し、これをグラフに示したのが図1である。

5 考察

Fausser の提案に対し、反応速度論的に理解できない点があったので、一つの試算を行なって来たが、その結果によると、図1

図1 アセチレン、エチレン収率

からわかるように(エチレン+アセチレン)の全収率は、 $y/(x+y)$ が、0あるいは1のところで、最大値を有する。このことは、同一原料を用いて、アセチレン、エチレンを製造する時は、Fausserの2段供給法よりは、少なくとも反応速度論的には、元来行なわれていた1段供給法の方がよいことを示す。