図 17 α -オレフィン量とビニリデン結合数との関係反応条件：1400 atm, 189°C, 開始剤 3.30×10^{-5} mol/l

A: 1-ブテン, B: 1-ヘキセン, C: 1-デセン, D: 1-テトラデセン

を分別し、各フラクションについて各種の結合を測定したものを示した。

この場合でもポリマー 1 分子当りでは、未分別ポリマーが 0.18 で、分別物も分子量によらず 0.17 となる。

これらのことから、分子量と 2 重結合数との間には深い関係があることがわかり、さらに研究を進めることによりポリマー生成の

図 18 各種結合の分子量依存性

反応条件：1400 atm, 170°C, 1-テトラデセンモル比 0.687×10^{-2} A: 全メチル, B: $\diamond$: RCH=CH₂, $\triangle$: RCH=CHR', C: 末端メチル

反応機構が明らかにされるであろう。

本研究の発表にあたり、御討論いただいた東北大学工学部山口格教授、発表を許可された三井東圧化学(株)、研究を指導して下さい大船中央研究所大塚英二所長、本研究に御協力下さった村田勝彦、松永満郎、市川輝義および分析物性測定室の諸氏に深く感謝致します。

高圧法ポリエチレンの重合条件と物性^{*1,*2}

(昭和 44 年 3 月 28 日 受理)

小林 貞雄・村田 勝彦^{*3}

低反応転化率および低温でバッチ重合した高圧法ポリエチレンについて、重合条件と物性の関係を研究した。得られたポリエチレンには、あまり長鎖分岐が存在しないことが明らかになった。種々の条件下で重合させた試料について、Desreux 型のカラム分別を行なった。その結果、今回変化させた重合条件の範囲では、分子量分布はほとんど変わらず、比較的分布幅の狭い $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ にして約 2.5 程度であることがわかった。また分子量分布の分った長鎖分岐のほとんどないバッチ式高圧法ポリエチレン、およびエチレンと α -オレフィンとのランダム共重合体を測定試料として用いることにより、メルト、インデックスと固有粘度とのプロットに及ぼす長鎖分岐、短鎖分岐および分子量分布の影響を明らかにした。

1 緒 言

本論文は前報の高圧法エチレン重合の動力学的取扱いに続き、バッチ重合で得られたポリエチレンの重合条件と物性との関係のうち、分子量分布および分布のわかった試料のメルト、インデックス¹⁾と固有粘度の関係を系統的に研究した結果を報告する。

さらに長鎖分岐のあまりできない条件²⁾、すなわち工業的に行

なわれている重合条件よりも、極端に重合転化率を低くし、また比較的低温で重合させた試料について、重合条件と分子量分布の関係の研究した。

2 実験方法および試料

実験に使用した高圧法ポリエチレンは、前報で述べた装置を用い、反応転化率約 7% 以下におさえ、比較的低温で実験した。この方法によれば、Mortimer²⁾ のいうようにあまり長鎖分岐が生じていないことは、重量平均分子量、数平均分子量と極限粘度との測定から確認できた。詳細は実験結果のところで述べることにする。用いた試料の重合条件は表 1 に、その種々の物性値とともに示す。またエチレンとプロピレンおよびブテン-1 との共重合試料は、可溶性 Ziegler 型触媒を用いて、常圧でエチレンとオレフィンの混合ガスを連続的に導入し、2 l の 4 つ口フラスコを用

*1 この報文を「高圧法ポリエチレン樹脂およびエチレン共重合樹脂の製造に関する研究 (第 2 報)」とする。

*2 前報, 小林貞雄, 工化, 72, 2511 (1969)。

*3 Sadao KOBAYASHI, Katsuhiko MURATA 三井東圧化学大船中央研究所: 神奈川県横浜市桂町。

1) 村田勝彦, 小林貞雄, 高分子化学, 26, 89 (1969)。

2) G. A. Mortimer, G. W. Danes, *J. Appl. Polymer Sci.*, 8, 839 (1964)。

いて重合した。二つの触媒を用いており、それらは Kelly ら³⁾の $\text{VOCl}_3\text{-Al(Et)}_2\text{Cl}$ 系 (以後 VO シリーズと略す) および Phillips ら⁴⁾の $\text{VCl}_4\text{-AlBr}_3\text{-Sn(C}_6\text{H}_5)_4$ (以後 V シリーズと略す) 系である。低圧法で重合した試料の短鎖分岐は分子量によらず一定であることは、赤外分光分析法にて確かめた。各種分子量は常法により求めた。光散乱法 (島津製 #21 型光散乱装置) により、 α -クロロナフタリン溶液⁵⁾、偏光法から重量平均分子量を求め、数平均分子量は Hewlett Packard 社製迅速 $\bar{M}_n$ 測定装置により、デカリン 100 C、添透膜はゲル・セロファンを用いて測定した。極限粘度は高圧法ポリエチレンでは 85°C、*p*-キシレン溶液より、低圧法ポリエチレンでは、135°C デカリン溶液よりウペローデ型粘度計を用いて測定を行なった。

分子量分布の測定は、ポリマー量 3 g、担体には砂 600 ml を用いキシレン-エチルセロソルブ系で、126°C カラム分別法⁶⁾で 10~12 区別に分別し極限粘度数および数平均分子量の測定を行なった。

メルト・インデックス (ASTMD 1238-57 T) を測定した試料について、東洋精器製マイクロ・メルト・インデクサーを用い、使用量約 500 mg で 190°C での流出量を測定し、この値とメルト・インデックスの換算式を作製した。バッチ重合により得られたポリエチレンは、夾雑物等を除去精製し、この試料をマイクロ・メルト・インデクサーを用い、流出量を測定し、この値を先に得たメルト・インデックスとの換算式より換算し、メルト・インデックスとした。短鎖分岐の測定は赤外分光分析法によった。

3 実験結果および考察

重合条件をかえて得られる試料を表 1 に示した。カラム法で分子量分布を測定した。図 1 に極限粘度数と累積百分率で表示した分布曲線の代表的な例を示す。実験条件に記したように、連鎖移動剤の 1-ヘキセンの量がふえるにしたがって、平均分子量が低下している。その他の条件で重合した試料についても、平均分子量は異なるが、分子量分布曲線の型は図 1 に示したものと類似の曲線が得られた。

さて、この一連の試料は 2 の項で述べたように、重合の条件より考えると、長鎖分岐があまり生じない方法で合成したものである。このことを確認する意味で、図 2 に示す重量平均分子量と極限粘度とをプロットした。比較のために既報の試料のうち、長鎖分岐の少ない A 群と多い B 群のポリエチレンと一緒にプロットした。図から明らかなように、長鎖分岐の少ない A 群 (同一重量平均分子量での分岐および線状ポリエチレンの極限粘度の比より、Zimm-Stockmyer の関係から求めると、1000 炭素あたり約 1.5 個^{*4}の分岐をもっている) よりもさらに左に位置している。また A 群、B 群では重量平均分子量と極限粘度との関係は彎曲しているが、今回の試料はほとんど直線であり、その傾きは 0.67 となり、線状ポリエチレンで見い出されている 0.70 前後とほとんど

図 1 極限粘度と累積百分率との関係

▲、実験番号 1、●：実験番号 2、◆：実験番号 3

図 2 重量平均分子量と極限粘度との関係

○：重合温度 189°C、△：重合温度 150°C、○：既報 A 群ポリエチレン、●：既報 B 群ポリエチレン

同じである。未分別線状ポリエチレンに対する Chiang⁷⁾の式を *p*-キシレン中での極限粘度に書き直した関係を点線で示しておいた。Chiang の式は Marlex タイプの未分別線状ポリエチレンについて得られたものであり、今回の試料とは、分子量分布などは同一でないが、重量平均分子量と極限粘度とは、かなり近い関係を示している。いずれにしても図 2 の結果から考えると、これら一連の試料の長鎖分岐は、測定誤差以内でほとんどないといえよう。通常ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル等で見出されるが、分岐生成は重合温度の高いほど、多く生じることはいわれている。今回の試料では、図 2 に示すように重合温度の影響はあまりはつきりせず、強いていえば 189°C で重合した試料の方が若干 $\bar{M}_w$ - $[\eta]$ の関係で 150°C 重合試料に比べて下にずれ長鎖分岐が多いように考えられる。

分布曲線を求めた際に得られた分別物の数平均分子量と極限粘度との関係は図 3 に示すように、対数プロットで直線関係をもち第 1 式のように表示できる。

$$[\eta] = 1.11 \times 10^{-3} \times \bar{M}_n^{0.62} \quad (1)$$

この関係式を用いて図 1 のような表示を分子量と累積百分率の関係に換算することができる。典型的な例として No. 2 試料についての結果を図 4 に示す。さて通常分子量分布曲線の整理は、重

7) R. Chiang, *J. Polymer Sci.*, 36, 91 (1959).

3) R. Kelly, H. Garner, H. Haxo, W. Bingham, *Ind. & Eng. Chem. Product Research & Development*, 1, 210 (1962).

4) G. Phillips, W. Carrick, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 920 (1962).

5) P. M. Henry, *J. Polymer Sci.*, 36, 3 (1959).

6) 村田勝彦, 小林貞雄, 高分子化学, 投稿中。

*4 この分岐数は前報の考察からしても妥当な数であろう。

図3 数平均分子量と極限粘度との関係

図4 分子量と累積百分率との関係

●—：累積百分率分子分布曲線，—○—：微分型分子分布曲線

合動力学から要請される分布，例えば「最も確かな分布」にあてはめる方法ないし，多くのポリマー系にあてはまる経験式，例えば Tung の式，Wesslaw の式等にあてはめて種々のパラメーターを得る方法，または得られた分布型を図上微分，図上積分により，各種平均分子量を求める方法がとられている。しかし必ずしもよく合うとは限らず，またかなりの任意性もあり手間がかかる。現在のようにデジタル電子計算機がかなり容易に使用できる現状では，累積百分率と分子量さえわかれば適当な分布型にあてはめ，誤差を最小にするように任意性なく，実験結果を忠実に表示するように分布型のパラメーターを決め，さらに種々の分子量モーメントまで容易に求めることができる。著者らは最後に述べた方法にしたがって得られた分布曲線を整理した。仮定した頻度分子量分布型は第2式に示す。

$$P(M) = e^{-AM} (C_1 + C_2M + C_3M^2 + C_4M^3 + C_5M^4 + C_6M^5) \quad (2)$$

ここに M は分子量， $A, C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6$ は分布型を決めるパラメーターである。

さて実験結果は累積百分率 $\int_0^M MP(M)dM$ と分子量 M との関係が求まる。

$$g(M) = \int_0^M MP(M)dM \quad (3)$$

(3) 式の不定積分は $P(M)$ として (2) 式を用いた場合には容易に求めることができる。分布型を決めるパラメーターは，まず A を仮定し， C_1 から C_6 は線型の関係にあるので最小自乗法で，実測の累積百分率と (3) 式の値との誤差を最小にするよう

に決めることができる。そのときの誤差を記憶させておき，次に A を前の値より変化させ同様な手順で $C_1 \sim C_6$ を求め，そのときの誤差と始めの仮定した A の値のときの誤差と比較し， A の値を変化させて，全体の誤差を最小にするような A の値を探ることができる。

このようにしてパラメーター $A, C_1 \sim C_6$ を決めると各種のモーメント $\int_0^\infty P(M)dM, \int_0^\infty MP(M)dM, \int_0^\infty M^2P(M)dM$ もすぐ求まる。(2) のような型だと，整数次のモーメントばかりでなく，任意の例えば $M^{7/2}$ 等の平均も容易に Gauss⁸⁾ の数値積分の公式を使用することにより求めることができる。計算は IBM システム 360 電子計算機によった。

(2) 式の仮定で今回の実験結果は，十分にいずれの場合もよく近似できた。表1にこのようにして得られた各種の分布のうち，数平均分子量および分布幅の目安である $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ とを記載しておく。

図4に近似して得られた $\int_0^M MP(M)dM$ の微分型，すなわち重量頻度分布を点線で示しておく。分子量分布より求めた数平均分子量の逆数と連鎖移動剤とエチレンのモルパーセントとをプロットしたのが図5であり，前報の報告と同様の結果を得た。 n -ヘキサンを用いれば図より明らかなように直線関係を示すが，1-ヘキセンでは用いる量が多いと分子量低下は著しい。これは前報で述べたとおりの原因であろう。

勾配から求めた連鎖移動定数は n -ヘキサンおよび 1-ヘキセンでそれぞれ 0.02, 0.06 となり，前報で極限粘度から Harris の

表 1								
Run	重合圧力 (kg/cm ²)	重合温度 (°C)	連鎖移動剤	連鎖移動剤量 (ml)	極限粘度 (dl/g)	重量平均分子量 ^{a)} × 10 ⁴	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	CH ₃ /100C
1	1400	189	1-ヘキセン	12	0.556	3.7	1.18	2.47
2				8.9	0.807	5.6	1.83	2.49
3				4.2	1.105	11.1	2.90	2.64
4	1400	189	n -ヘキサン	20	0.890	3.1	1.90	2.36
5				8.9	1.227	5.9	3.56	2.48
6				20	0.516	3.1	1.11	2.58
7	1400	150	1-ヘキセン	12.1	0.686	3.9	1.21	2.51
8				8.9	0.888	5.9	2.20	2.32
9				20	0.930	2.64	2.25	1.19
10	1630	150	n -ヘキサン	20	1.270	4.40	2.19	0.68

a) 光散乱より
b) 分別結果より

図5 数平均分子量の逆数と連鎖移動剤量との関係

○：連鎖移動剤ヘキセン-1} 重合圧力 1400 kg/cm²，
●： " n -ヘキサン } 重合温度 189°C

8) H. E. Salzer, R. Zucker, *Bull. Am. Math. Soc.*, **55**, 1004 (1949).

式を用いて得られた連鎖移動定数の値とはほぼ一致する。

M_w/M_n と M_n との関係を、種々の重合条件下で合成した全試料についてプロットすると図6を得る。今回の実験範囲、すなわち重力圧力、温度にほとんどよらず、 M_w/M_n が約 2.5 付近の分布をもったものが得られ、この値は通常のラジカル重合で得られているのとはほぼ同じである。しかし通常市販の分岐のある高圧法ポリエチレンに比べては相当小さい値である。

なお重合条件のうち転化率が高くなった場合には、長鎖分岐の生成がかなり問題となり、今回得られた低反応転化率の結果はあてはまらないだろう。この点は続報にて報告する。

今までの測定結果によると著者らの重合した試料は、分子量分布型はほとんど同じで、長鎖分岐のあまりないポリエチレンであることが明らかになった。さて著者らはすでに熔融粘度および極限粘度におよぼす分岐と分子量の影響を報告している。そのなかでは長鎖分岐のほとんどない高圧法ポリエチレンとは比較しておらず、中低圧法の線状ポリエチレンを含めるとメルト・インデックスと極限粘度のプロットは統一的に解釈できなくなる（この点は著者らは両プロセスで重合されるポリエチレンの分子量分布が大きく違うために、統一的に解釈できないことを推論した）などの不明なところがあった。これらの点を明らかにする意味では、分子量分布のわかっている長鎖分岐のあまりないポリエチレンは格好の試料である。さらに表1にも示したとおり、短鎖分岐に関

図6 分子量分布と重合条件との関係

○: 重合圧力 1400 kg/cm², 重合温度 189°C, 連鎖移動剤 1-ヘキセン,
●: " " " " " " n-ヘキサン,
△: " " " " 150°C, " 1-ヘキセン,
◐: " 1600 kg/cm², " 189°C, " n-デカン,
▲: " " " " 150°C, " "

表 2

Run	モノマー	分岐数 CH ₃ /100C	極限粘度	重量平均 分子量	メルト・ インデックス
1			0.865	6.2	8.4
2			0.955	7.7	3.1
3			0.978	7.2	3.2
4			0.987	6.9	2.8
5			0.787	4.8	17
6			0.867	5.8	8.2
7	プロピレン	1.64	0.957	6.2	5.2
8		1.86	1.067	8.2	1.5
9		4.00	1.100	7.2	1.2
10		2.94	1.23	9.1	0.52
11	ブテン-1	1.88	0.672	4.5	46
12		1.36	0.766	4.9	19
13		2.01	0.871	6.4	8.5
14			1.744	20	0.60
15			1.912	21	0.34
16			2.223	23.9	0.18
17	プロピレン	2.25	0.979	6.8	10.8
18		2.02	1.273	11.5	3.0
19		2.65	1.223	10.5	3.5
20		3.42	2.101	22.3	0.13

しては通常の高圧法ポリエチレンなみにあり、その個数も重合条件により変化しており、また連鎖移動剤にオレフィン類を用いた場合には、共重合反応（詳しくは前報参照）により、短鎖分岐数は増大する。いい換えれば短鎖分岐の影響も明らかにすることができることになる。

図7にメルト・インデックスと極限粘度との関係をプロットした結果を示す。広範囲にわたりきれいな相関が得られた。比較のため、既報のA群、B群の相関も一緒にのせておく。この結果、重合圧力、温度によらず、また今回用いた連鎖移動剤にもよらないことは、短鎖分岐数が百炭素あたり 2, 3 個程度なら、メルト・インデックスと極限粘度とのプロットにほとんど影響しないことを意味している。既報のA群、B群の短鎖分岐数は、百炭素あたりそれぞれ約 1.3 個、2.4 個であったが、この短鎖分岐数の違いはメルト・インデックスと極限粘度数とのプロットに影響を与えていなかったことは明らかである。既報の長鎖分岐のある高圧法ポリエチレンA群、B群と比較すると、長鎖分岐の少なくなるにしたがって左に位置する。今回の試料はA群よりさらに左に位置し、既報の結果と矛盾しない。図7のようなプロットで長鎖分岐の多いほど、右によるようになるのは、いい換えれば図2に示した極限粘度と重量平均分子量とが、群ごとに長鎖分岐数の多少によって相関があるためである。

図7のプロットでバッチ重合試料が重合条件によらず、一つの相関にのったことは、図2に示すように $[\eta]-\bar{M}_w$ の関係が重合

図7 種々の条件で重合させた試料の極限粘度とメルト・インデックスとの関係

	重合圧力 (kg/cm ²)	重合温度 (°C)	連鎖移動剤
○	1400	189	1-ブテン
●	"	"	n-ヘキサン
◐	"	"	n-デカン
◇	"	"	1-ペンテン
△	"	"	1-ヘキセン
▽	"	"	1-デセン
◆	"	150	n-デカン
□	"	"	1-ヘキセン
○	1600	189	n-デカン

A: 既報A群 (長鎖分岐少), B: 既報B群ポリエチレン (長鎖分岐多)

条件によらなかったことと同じである。すなわち分布が同一なら溶液中での広がり対して、短鎖分岐はほとんど影響はあたえていないことになる。幹のポリマーに対し、非常に短かい分岐が少量ついている筒型のポリマーは、溶液中では現在の測定、精度では線状ポリマーと区別はできないことになる。

メルト・インデックスと極限粘度とのプロットと長鎖分岐の関係は、ポリスチレン⁹⁾でも Toggenburger らによれば、分岐の多いほど相対的に左に位置することがいわれており、分岐の多少を半定量的に評価する簡便な方法になるだろう。今後さらに系統的な研究が望まれる。

短鎖分岐の影響をさらに明らかにする目的で、低圧法でエチレンとプロピレン、ブテンとの共重合物について同様の研究をした。各種物性値は表2にまとめて示す。

図8にメルト・インデックスと極限粘度数との関係を示す。中低圧法ポリエチレンは、高圧法ポリエチレンに比べ右に位置するが、今回使用した試料は図からわかるように重合触媒ごとに相関関係を持ち、短鎖分岐数およびメチル基およびエチル基といった分岐の種類にもほとんどよらない。低圧法 Ziegler 系触媒で重合させる場合、触媒の種類、調整条件等により得られるポリエチレンの分子量分布は大きく変わることがいわれている。図8に示すように触媒の種類別に、メルト・インデックスと極限粘度に相関が見い出されるのは、主として分岐構造よりむしろ分子量分布の影響と考えられる。エチレン・ランダム共重合体の重量平均分子量と極限粘度との関係は図9に示すよう測定誤差以内で、短鎖分岐ポリエチレンと線状ポリエチレンとは同一の相関で示され、主鎖に比べ非常に短かい分岐の存在のため、溶液中での広がりの低下は見い出されない。いずれにしても通常高圧法ポリエチレンに存在する百炭素あたり1~3個程度の短鎖分岐の存在による溶液中での広がりはほとんど影響をうけない。

図8 低圧法重合試料の極限粘度とメルト・インデックスとの関係

- ：線状ポリエチレン
 - ◆：メチル分岐ポリエチレン
 - ▲：エチル分岐ポリエチレン
 - ：線状ポリエチレン
 - ◇：メチル分岐ポリエチレン
 - ：中圧法線状ポリエチレン
- } Vシリーズ,
} VOシリーズ

図9 低圧法ポリエチレンの重量平均分子量と極限粘度との関係

- ：線状ポリエチレン
 - ◆：メチル分岐ポリエチレン
 - ▲：エチル分岐ポリエチレン
 - ：線状ポリエチレン
 - ◇：メチル分岐ポリエチレン
- } Vシリーズ,
} VOシリーズ

図10 分子量分布曲線

- ：中圧法ポリエチレン
- ：Vシリーズポリエチレン

メルト・インデックスと極限粘度とのプロットした位置におよぼす短鎖分岐数はあまり影響はなく、むしろ分子量分布が支配的で、Vシリーズおよび中圧法の Phillips 型の線状ポリエチレンのうち、メルト・インデックスが5で、ほぼ同じ試料について分別を行なうと図10の分子分布曲線を得る。図9のプロットで左側にきているVシリーズの線状ポリエチレンは狭い分布を持つ。

図7、図8のようなプロットは長鎖分岐および分子量分布の両者に影響をうける。既報のように分布がほぼ同一の試料では、長鎖分岐の影響によってきれいに説明され、今回報告のように長鎖分岐のない試料では分子量分布に依存する。高圧法ポリエチレン群と中低圧法ポリエチレン群と大きく分けると、分岐の多い高圧法ポリエチレンは左側に位置し、分岐の多少による関係とは矛盾する。しかし、これは分布の幅および型が大きく異なる二つのポリエチレンと同一の範疇に入れて議論することは無理であろう。

高圧法ラジカル重合によって得られた試料では、今回述べたように長鎖分岐数の少ないほど、図7のようなプロットでは左側に位置することが再度明らかになった。

3 結 語

通常市販されている高圧法ポリエチレンの重合条件より、はる

9) R. Toggenburger, S. Newman, Q. A. Tremontozzi, *J. Appl. Polymer Sci.*, 11, 103 (1967).

かに低い転化率で重合し、ほとんど長鎖分岐の生じない重合方法により得られたポリエチレンの物性を研究した。予想したとおり長鎖分岐はあまりないことが明らかになった。

分子量分布は今回変化させた重合条件の範囲内ではほとんど変わらず、 M_w/M_n にして 2.5 前後の比較的分布幅の狭いポリエチレンであることがわかった。また分布のはっきりした一連の試料のメルト・インデックスと極限粘度との関係は、すでに報告したうちで分岐の少ない A 群のポリエチレンよりさらに左に位置し、長鎖分岐の少ないほど左になることが確認できた。

この相対的位置と長鎖分岐の多少とは、この場合短鎖分岐はほとんど影響しないことも明らかになった。

分子量分布もこのプロットに影響を与えることは明らかであるが、この点の定量化までには至らなかった。今後の検討が望まれる。

なお、長鎖分岐生成と重合条件については、当報告ではふれなかった。続報にて詳しく報告する。

本研究発表に対して許可を下された、三井東圧化学株式会社および本研究を指導して下さった、大塚英二取締役大船中央研究所長に感謝の意を表する。電子計算機を使用するにあたり協力いただいた、本社システム部中本 肇氏、また実験に協力いただいた当研究所分析物性測定室の諸氏、ならびに松永満郎氏、市川輝義氏に感謝します。

— 一般論文 —

プロパン熱分解の管型反応器設計への量論反応速度式の適用

(昭和 44 年 6 月 6 日 受理)

久保田 清・森田 徳義^{*1}

熱分解反応の管型反応器設計計算に量論反応速度式を適用する方法をプロパンについて検討した。各反応管ごとにガス温度ならびに圧力の変化を仮定し、モル数変化は、空間時間に対して計算される反応管容積が反応管 1 段当りに指定した容積に達するまで量論反応速度式を数値積分することによって計算した。この改良した逐次試誤法により、各種設定条件を与えてプロパン熱分解の管型反応器の反応管数および出口条件に与える影響を求めた。全加熱量を一定として、各反応管に対する加熱量に各種分布を与え比較した結果、加熱量を反応管出口方向に低下させると全反応管数を変えないで管壁温度が最大となる最終段出口温度を低くすることができた。

1 緒 言

炭化水素熱分解反応は、石油化学工業の原料製造に対して重要な反応である。著者らはさきに、プロパン熱分解反応を例として、設計計算に便利な量論反応速度式を遊離基反応機作に基づいて誘導し¹⁾、その速度パラメータの最適値を反復法により求めた²⁾。本報告はプロパン熱分解の管型反応器について、上記の研究で得られた結果を使い、供給ガスの流量、温度および圧力許容範囲、加熱量、ならびに反応管 1 段当りの容積が与えられているときに、希望する分解率を達成するために必要な反応管数を求める設計計算に関するものである。

炭化水素熱分解の管型反応器の反応管数を求める方法として、Fair ら³⁾は低級炭化水素熱分解反応に関する Schutt⁴⁾の実験結果を用い、反応管 1 段ごとにガス温度ならびに圧力を仮定して計算する逐次試誤法を示し、また、Perkins ら⁵⁾は各反応管のモル数変化を 1 段前の反応管から近似計算する数値積分法を示し、計算時間を短縮した。しかし、これらの方法はいずれも総括反応速

度定数対反応温度、生成物分布対分解率線図、分解率をパラメータとした熱容量、反応熱対温度線図、ならびに圧力降下線図を用いている。最近、量論反応速度式を適用する計算法が検討され、Snow ら⁶⁾はエタン熱分解反応について、また、Andrews ら⁷⁾はブタン熱分解反応について新型加熱炉を用いた管型反応器の反応管数の計算を行なった。これらの方法は逐次試誤法でガス温度、圧力ならびにモル数変化が仮定され、ディジタル計算機が使用された。また、Lichtenstein⁸⁾はプロパン熱分解反応について、量論反応速度式を適用してアナログ計算機を用いる計算法を報告した。

著者らは、量論反応速度式を適用してディジタル計算機による逐次計算法を検討した結果、ガス温度ならびに圧力の変化について試誤法を要するのみでモル数変化は量論反応速度式の数値積分から求めることにより、簡単に精度の高い結果を得ることができた。

2 管型反応器設計計算

2.1 量論反応速度式

水蒸気存在のもとでのプロパン熱分解反応における各成分についての反応速度、ならびに温度範囲 700~750°C の生成物分布関係から得られた速度パラメータ (速度定数の比較値) の最適値は

- 6) R. H. Snow, H. S. Schutt, *Chem. Eng. Progr.*, 53(3), 133 (1957).
- 7) A. J. Andrews, L. W. Pollock, *Ind. Eng. Chem.*, 51, 125 (1959).
- 8) I. Lichtenstein, *Chem. Eng. Progr.*, 60(12), 64 (1964).

*1 Kiyoshi KUBOTA, Noriyoshi MORITA 名古屋大学工学部化学工学科：名古屋市千種区不老町。

- 1) 久保田 清, 森田徳義, 工化, 72, 616 (1969).
- 2) 久保田 清, 森田徳義, 化学工学, 投稿中; 化学工学協会第 34 年会要旨集, 1, 251 (1969).
- 3) J. R. Fair, H. F. Rase, *Chem. Eng. Progr.*, 50 (8), 415 (1954).
- 4) H. C. Schutt, *Chem. Eng. Progr.*, 43 (3), 103 (1947).
- 5) T. K. Perkins, H. F. Rase, *Chem. Eng. Progr.*, 52 (3), 105 (1956).