プロパンおよび *n*-ブタン熱分解反応に対するプラズマジェット電圧の影響^{*1,2}

(昭和 45 年 9 月 28 日 受理)

高橋 武重^{*3}・中塩 文行^{*4}・竹下健次郎^{*5}・坂井 渡^{*4}

プロパンおよび *n*-ブタンをプラズマジェットを用いて熱分解を行なうと、原料炭化水素の転化率およびアセチレン収率 (Y_a) はジェット入力 (W) を一定にしてもジェット電圧 (V_j) により変化することがわかった。分光学的方法および熱量測定法を用いて、炭化水素の分解を伴うジェット炎の温度とエンタルピー変化を種々の V_j で測定した。その結果、作動ガスの一定流量および一定入力の条件下において、 V_j は電極から作動ガスに供給されるエネルギー効率 (η) に影響することがわかった。

これらの事実より、著者らはプロパンおよび *n*-ブタン分解の結果を比エネルギー ($\xi = \eta \times W/l$ 原料炭化水素) を用いて整理を試みた。その結果、転化率および Y_a は V_j および W が異なっているにもかかわらず、よく整理されることがわかった。すなわち、*n*-ブタン分解のさい、 Y_a は *n*-ブタンが完全に分解する ξ (14 kcal/l) で最大値を示した。また、プロパン分解の結果も *n*-ブタンの場合とほぼ同一の依存性を示した。

一方、プロパンを水素で希釈して分解反応を行なうと、本実験範囲では、 Y_a は比エネルギーには依存せず H/C に依存する傾向がみられた。 H/C による Y_a の差は水素の希釈効果によるものと考えられる。

1 緒 言

著者らは先にプラズマジェット (以下ジェットと略記) によるプロパンの熱分解反応を行ないアセチレン収率に影響する因子として、(1) ジェット入力、(2) 全反応ガス流量、(3) 原料吹込み口のジェットノズルからの距離、(4) プロパン濃度、(5) 原料ガス中の水素と炭素のモル比 (H/C) を考え、これらについて検討を行なった¹⁾。その結果、アセチレン収率に、特に大きな影響を与える因子は H/C であることがわかった。これらの反応実験はすべて原料炭化水素の転化率が 99% 以上になるように条件を設定して行なったが、転化率が 90% 以下の条件下では上に示した諸因子の他に、さらに、ジェット発生装置の電極間に印加されるアーク電圧 (以下ジェット電圧と略記) の効率も、考慮しなければならないことがわかった。

二、三の予備実験の結果、ジェット電圧はジェットの電極間の放電からジェットの作動ガスに与える熱量、すなわちジェット炎の持出す熱量に影響を与えていることが予測されたので反応装置全体にわたる熱量測定およびジェット炎の分光学的測定より、さらに定量的な考察を試みた。

反応装置全体にわたる熱量測定よりジェット炎の持出す熱量を求め、この熱量と原料転化率、各生成物の収率および反応領域の温度の関係を求めた。また、炭化水素を水素で希釈して熱分解を行ない、炭化水素単独の場合との熱量に対する依存性の相違を検討した。

図 1 サーマスター温度計配置

2 実験装置および実験方法

反応実験に用いたジェット発生装置は前報¹⁾と同じく直流アーク方式非移行型である。また、反応装置も図1にその概略を示すように同一である。分析はガスクロマトグラフを用いたが、原料炭化水素の転化率が 90% 以下の領域ではかなりの量のメタンの生成が認められたので、テーリング防止剤として 1.5% のスクアランを用いた活性アルミナの他にモレキュラーシーブ 13X を充填したガスクロマトグラフにより原料ガスおよび生成ガスの分析を行なった。

なお、実験に用いたアルゴン、水素、プロパンおよび *n*-ブタンはすべて市販品である。

反応装置全体の熱量測定のために、図1に示すように、装置の 10 個所にサーマスター温度計を取付け、簡単なブリッジ回路を用いて打点式記録計で温度測定を行なった。この温度計の精度は $\pm 0.02^\circ\text{C}$ であった。冷却水は 2 台の昇圧ポンプにより 5~7 l/min の流量で循環された。第1のポンプはジェット冷却用であり、この冷却水は測定点 I, A, B, J を通過する。第2ポンプは反応管および冷却管の冷却用で、冷却水は測定点 D, E, F, G を通過する。

冷却水流量は 3 分間隔で測定され、またジェット入力はジェット電流およびジェット電圧を記録計で測定し、15 秒間隔でその積を求め平均して用いた。

*1 この報文を「プラズマジェットによる炭化水素の熱分解反応 (第2報)」とする。

*2 前報 (第1報)、高橋武重、筒井 知、中塩文行、竹下健次郎、坂井 渡、工化、73, 161 (1970)。

*3 Takeshige TAKAHASHI 鹿児島大学工学部化学工学科：鹿児島市鴨池町。

*4 Fumiyuki NAKASHIO, Wataru SAKAI 九州大学工学部合成化学科：福岡市箱崎。

*5 Kenjiro TAKESHITA 九州大学生産科学研究所：福岡市箱崎。

1) 高橋武重、筒井 知、中塩文行、竹下健次郎、坂井 渡、工化、73, 161 (1970)。

また、ジェット効率 (η) は (1) 式で定義した。

$$\eta = \frac{Q_{re}}{Q_{re} + Q_{jet}} \times 100 \quad (1)$$

Q_{re} および Q_{jet} は、水の密度 (ρ) および比熱 (c_p) が一定でしか $\rho c_p = 1$ [kcal/KI] とすれば、おのおの (2), (3) 式で求められる。

$$Q_{re} = F_{re} \{ (T_E - T_D) + (T_G - T_F) \} \quad (2)$$

$$Q_{jet} = F_{jet} \{ (T_A - T_I) + (T_B - T_A) + (T_J - T_B) \} \quad (3)$$

ここで $T_A \sim T_J$ は各測定点の温度であり F_{re} および F_{jet} はおのおの第 2 および第 1 ポンプより送られる冷却水量である。

(2) 式の第 1 項は反応管を、第 2 項は冷却管を冷却するに要する熱量である。(3) 式の第 1 項および第 2 項は水冷ケーブルの抵抗に、また第 2 項はジェットガンの電極の抵抗に起因する熱量である。 $(Q_{re} + Q_{jet})$ はジェット入力と常に $\pm 2\%$ の誤差範囲で一致した。一方、測定点 C および H を通過するガスにより持出される熱量は冷却水によるそれに比較して非常に小さいので*6、ここでは無視出来た。

3 実験結果および考察

3.1 n-ブタン転化率および生成ガス収率に対するジェット電圧の影響

入力 6.0 kW で表 1 a の条件で n-ブタンの熱分解反応を行った。入力は n-ブタン流量と n-ブタンの水素原子と炭素原子への解離エネルギーより概算して 6.0 kW と定めた。この条件下に電極間距離を変化させることにより電圧を 16.4 V から 21.0 V ままで変えて、分解反応を行なった。生成物はプロパン分解の時と同様に主生成物はアセチレン、エチレン、メタン、水素および炭素で他に少量のブ

表 1 熱分解反応の操作条件

a.	作動ガス流量	8.60 l/min
	側流アルゴン流量	1.30 //
	n-ブタン流量	1.30 //
b.	作動ガス流量	6.50 //
	側流アルゴン流量	1.30 //
	水素流量	1.65 //
	プロパン流量	0.55 //
c.	作動ガス流量	8.60 //
	側流アルゴン流量	1.30 //
	水素流量	0.92 //
	プロパン流量	0.18 //
d.	作動ガス流量	8.60 //
	側流アルゴン流量	1.30 //
	原料ガス(水素+プロパン)流量	1.10 l/min, (水素/プロパン=R), R=0, 1, 2, 3, 5, 7, 9

図 2 n-ブタン転化率および反応成績と電圧の関係

○: n-ブタン転化率, ○: アセチレン収率, ◐: エチレン収率,
●: カーボンロス, ◑: メタン収率

*6 ガスにより持出される熱量は大きい時でも 50 cal/min を超えず、冷却水による熱量 50~86 kcal/min に比較して 0.1% 以下である。

ロピレン、エタンおよびプロパンが生成した。図 2 に n-ブタン分解に対する電圧の影響を示す。なお図 2 の縦軸は炭素の重量基準で求めた転化率および収率である。図 2 からわかるように n-ブタンの転化率は電圧とともに増加し、18.7 V 付近で 100% になる。エチレンおよびメタン収率は 18.3 V 付近で極大値を示し、それに以後急速に減少する。アセチレン収率は電圧とともに増大し、転化率が 100% を示す電圧、すなわち、18.7 V 付近で最大値を示し以後徐々に減少して行く傾向がみられる。カーボンロスは転化率とともに増加して行き、18.3 V 以上ではエチレン、メタンおよびその他の微量生成物の減少とは逆に急速に増加して行く。炭素の大部分は無定形炭素のまま反応装置の下流にガスに伴なわれて移動するが、一部は冷却されているジェットノズル電極上に鞘状に析出した。この炭素は表面が銀白色で発光分析の結果、電極構成物質である銅、タングステンおよびトリウムの混入は認められなかった。また X 線分析の結果、表 2 に示すように、かなり結晶度のよいグラファイトであることがわかった。結晶化度は電圧の上昇とともに悪くなって行く傾向がみられた。これは電圧の上昇とともに析出する炭素の量が多くなり、グラファイトの生長速度が大きくなることに起因していると考えられる。

表 2 鞘状炭素の X 線解析結果

電圧 (V)	鞘状炭素の重量% (g)	$L_a^{(b)}$ (Å)	$L_c^{(c)}$ (Å)	$c_0^{(d)}$ (Å)
16.50	0.2	140	100	6.84
17.84	0.6	110	85	6.88
18.52	0.9	74	66	6.88
19.57	1.4	74	47	6.89

a: 表 1 a の条件で 6 分間反応を行なった後に採取した試料

b: 単結晶の a 軸方向の平均値 c: 単結晶の c 軸方向の平均値

d: 単位格子

ノズル電極上に炭素が析出し、それがジェット炎を包むように生長して行くため転化率およびアセチレン収率は低下した。そこで、ガス分析に用いる試料はすべて炭素の析出の見られない時間に採取した。

ジェット入力 6.0 kW、表 1 a に示す条件下で反応中の可視部の発光スペクトル写真をジェットノズルから 8 mm の位置で撮影した。その C_2 スワンバンドの (1.0) バンドヘッドと (2.1) バンドヘッドの強度比より Kreopelin らの方法²⁾によって反応領域の温度を求めた。この結果を表 3 に示す。反応領域の温度もまた電圧とともに上昇する傾向がみられる。

表 3 反応領域の温度および反応成績と電圧の関係

電圧 (V)	温度 ($\times 10^3$ K)	転化率 (%)	アセチレン収率 (%)	エチレン収率 (%)	メタン収率 (%)	カーボンロス (%)
16.16	2.6	44.9	22.6	10.7	2.5	6.0
16.52	2.7	45.2	23.1	10.4	3.1	5.8
17.35	3.1	55.3	27.3	17.5	3.8	13.9
18.00	3.3	79.5	38.0	15.9	6.0	17.8
18.05	3.3	81.0	38.0	17.8	6.5	18.3
18.10	3.6	91.0	32.5	22.6	9.8	26.5
18.40	3.5	96.4	44.3	9.5	4.9	37.6
19.50	5.2	100.0	42.5	3.0	2.0	52.5

このように、同一入力においても転化率、アセチレン収率および反応領域の温度が電圧により変化するのは、電圧により電極間の放電から作動ガスに与えられる熱量が異なることに起因すると

2) H. Kreopelin, E. Winter, "Thermodynamics and Transport Properties of Gases and Liquids", McGraw Hill Co. Inc. New York (1959) p. 438.

図3 ジェット効率とジェット電圧の関係

○: 入力 3.5 kW, ○: 入力 4.0 kW, ●: 入力 5.0 kW, ●: 入力 6.0 kW

考えられる。そこで、2 で述べた方法で熱量測定を行ない、(1) 式より電圧とジェット効率との関係を求めた。

3.2 ジェット効率の測定

反応実験によく用いられる 3.5, 4.0, 5.0, 6.0 kW の各入力で、作動ガス流量を 8.60 l/min とし、電圧とジェット効率の関係を求めた。その結果を図3に示す。ジェット効率と電圧は、測定された範囲においてはほぼ直線関係を示し、入力に変化してもその勾配は同一であった。ジェット効率は電圧ばかりでなく、ジェットガンの幾何学的構造、作動ガスの種類、電極構成元素に依存する複雑な量である。寺沢³⁾は作動アルゴン流量が大なる時ジェット効率がよくなることを報告しているが、これは作動ガス流量の増加とともに電圧が上昇するというジェットの放電特性に起因していると考えられる。

現在まで、電圧とジェット効率の関係について、Kozlov⁴⁾によって水素プラズマの例が報告されているが、この結果を著者らが、作動ガス流量を変化させて測定した結果と合わせて図4に示す。図4からわかるように、著者のジェット効率は低い。この原因の最大のものは、作動ガスとしてアルゴンを用いていることにある。ジェットの工業的に利用するためには作動ガスとして水素を用いることが不可欠であると思われる。

図5に反応を伴わない場合、ジェット入力 6.0 kW、作動ガス流量 8.60 l/min で電圧を変化させて求めたジェット炎の半径方向の温度分布を示す。温度分布はジェットノズルの下流 8 mm の位置で測定されたアルゴン原子線スペクトル ($\lambda = 4158.59 \text{ \AA}$) の半径方向の強度分布より Larentz の方法⁵⁾で計算した。

図5からわかるように、ジェット電圧の上昇に対応してジェット炎の温度も上昇し、ジェットの半径方向の大きさも増していることがわかった。

3.3 プロパンおよび n-ブタン分解に対する比エネルギーの影響

3.2 で述べたように、電圧はジェット効率すなわち、電極間の

図4 ジェット効率とジェット電圧の関係

記号	作動ガスの種類	作動ガス流量 (l/min)	入力 (kW)	文献
▲	Ar	8.6	3.5	
●	"	"	6.0	
▲	"	18.0	3.5	
●	"	"	6.0	
▲	"	24.0	3.5	
●	"	"	6.0	
○	H ₂	30.0	25.4	4)
○	"	40.0	27.1	"
○	"	50.0	26.5	"
○	"	70.0	27.0	"

図5 半径方向の温度分布とジェット電圧の関係

○: 21.0 V, ●: 19.4 V, ●: 18.5 V, ●: 17.6 V, ●: 16.8 V

放電から作動ガスへ与える熱量に影響していることがわかった。そこで、入力 3.5, 4.0, 5.0, 6.0 kW、電圧 15.7~21 V、原料炭化水素濃度 8~13%、作動ガス流量 8.60 l/min の条件で n-ブタンおよびプロパンの分解反応を行なった。この結果を比エネルギー (ξ) を用いて整理検討してみた。ここで比エネルギーは (4) 式で表わされる。

$$\xi = \eta \times W/L \quad [\text{kcal/l}] \quad (4)$$

なお、 η : ジェット効率 [%], W : ジェット入力 [kcal/min], L : 原料炭化水素流量 [l/min] である。

表4および表5にそれぞれ n-ブタンおよびプロパン分解結果

3) 寺沢誠司, 萩原弘之, 上岡 進, 河嶋千尋, 石油学会誌, 10, 124 (1967).

4) G. I. Kozlov, G. N. Khudyakov, Yu. K. Kobzev, A. I. Platonova, *Int. Chem. Eng.*, 8, 289 (1968).

5) R. W. Larentz, *Z. Physik*, 129, 343 (1951).

表 4 *n*-ブタン分解の結果

実験 番号	比エネ ルギー (kcal/l)	<i>n</i> -ブタ ン流量 (l/min)	ジェ ット入 力 (kW)	ジェ ット電 圧 (V)	転化 率 (%)	アセチ レン収 率(%)	エチレ ン収率 (%)
6-1	6.17	1.33	6.04	16.16	44.9	22.6	10.7
6-2	6.73	1.29	6.01	16.52	45.2	23.1	10.4
6-3	7.18	1.21	6.01	16.80	55.7	27.3	10.5
6-4	8.43	1.41	6.03	17.50	65.2	31.9	12.6
6-5	8.46	1.31	6.00	17.35	55.3	27.3	10.5
6-6	10.53	1.34	6.01	18.00	79.5	38.0	15.9
6-7	10.91	1.31	6.00	18.05	81.0	38.0	17.8
6-8	11.01	1.31	5.93	18.10	91.0	32.5	22.6
6-9	12.25	1.29	5.95	18.40	91.4	44.3	9.5
6-10	12.31	1.34	6.01	18.50	94.9	45.8	13.8
6-11	12.85	1.29	6.04	18.50	96.0	47.5	4.8
6-12	14.44	1.30	6.00	19.00	99.3	44.3	11.8
6-13	15.76	1.38	6.08	19.50	100.0	42.5	3.0
6-14	17.88	1.17	5.95	20.05	100.0	39.2	4.1
6-15	16.22	1.30	6.01	19.50	100.0	48.0	1.8
6-16	19.98	1.34	6.08	21.05	100.0	35.7	1.3
5-1	8.42	1.35	5.03	15.73	65.0	30.0	13.3
5-2	9.49	1.11	5.00	17.60	74.8	33.5	12.9
5-3	12.65	1.06	4.96	18.70	96.2	37.4	21.1
5-4	15.54	1.08	5.03	19.24	100.0	41.5	13.5
4-1	6.81	1.33	4.02	17.10	50.5	23.5	10.1
4-2	8.07	1.24	4.09	17.08	63.1	28.8	13.3
4-3	14.35	1.23	4.02	19.26	95.3	46.1	18.3
4-4	14.47	1.22	3.96	19.44	100.0	46.9	17.7
3.5-1	7.10	1.19	3.56	16.50	49.0	23.2	10.3
3.5-2	7.95	1.16	3.50	16.50	62.4	26.0	11.5
3.5-3	8.14	1.13	3.48	16.47	64.3	28.6	11.4
3.5-4	12.13	1.20	3.52	19.44	92.6	42.3	18.7
3.5-5	12.57	1.17	3.58	19.51	91.1	43.1	17.3

表 5 プロパン分解の結果

実験 番号	比エネ ルギー (kcal/l)	プロパ ン流量 (l/min)	ジェ ット入 力 (kW)	ジェ ット電 圧 (V)	転化 率 (%)	アセチ レン収 率(%)	エチレ ン収率 (%)
6-1	10.86	1.32	6.02	18.15	70.3	40.4	12.9
6-2	10.99	1.34	5.97	18.28	67.4	40.7	10.6
6-3	12.56	1.33	5.95	18.76	87.1	43.2	15.1
6-4	12.91	1.35	6.09	18.84	87.3	43.5	14.4
6-5	22.27	1.10	6.08	20.45	100.0	52.2	2.5
5-1	7.14	1.33	5.02	16.99	62.0	33.1	13.2
5-2	8.09	1.37	5.02	17.25	72.0	35.0	14.3
5-3	8.38	1.35	5.06	17.29	76.1	36.7	14.0
5-4	8.67	1.36	4.97	17.53	75.2	39.5	12.5
5-5	11.47	0.92	5.00	17.09	88.8	44.5	11.7
5-6	12.51	1.35	5.02	19.00	85.7	41.0	13.1
5-7	15.68	1.07	4.97	18.99	100.0	54.3	7.5
5-8	18.38	0.91	4.95	19.00	100.0	52.0	6.6
5-9	18.51	1.11	5.05	20.05	100.0	51.2	3.5
5-10	21.31	0.96	5.04	20.05	100.0	52.7	4.5
4-1	9.44	1.36	4.00	17.84	75.0	45.1	15.2
4-2	10.31	1.31	3.96	18.11	75.9	40.9	13.9
4-3	10.51	1.28	3.96	18.11	73.8	39.9	12.7
4-4	11.65	1.34	4.09	18.70	85.3	47.1	10.9
4-5	12.48	1.35	4.00	18.53	90.4	48.8	8.9
4-6	13.77	0.89	3.91	17.74	100.0	51.2	7.4
4-7	13.78	0.91	4.03	17.70	100.0	53.7	3.7
4-8	16.84	0.93	3.99	18.85	100.0	52.7	3.1
4-9	17.17	1.10	4.04	19.95	100.0	52.8	4.1
3.5-1	7.03	0.94	3.48	15.75	55.5	33.7	13.3
3.5-2	9.32	0.84	3.48	15.95	72.0	39.8	10.9
3.5-3	10.11	1.30	3.51	18.10	73.4	36.0	15.1
3.5-4	10.57	0.81	3.53	16.18	78.5	47.1	13.1
3.5-5	10.94	0.87	3.44	16.70	86.2	42.6	12.8

を示す。また図 6 および図 7 にそれぞれ表 4 および表 5 の結果をプロットして示している。*n*-ブタン分解の結果は表 4 および図 6 に示すように比エネルギー 14 kcal/l 付近で転化率が 100% となり、その近傍で最大アセチレン収率 45~50% を示し、それより大きい比エネルギーでは減少する傾向がみられた。一方、エチレン収率は 12 kcal/l 付近で最大 20% を示し、以後減少して行く。

図 6 *n*-ブタンの転化率および生成ガス収率と比エネルギーの関係

●：*n*-ブタン転化率，○：アセチレン収率，●：エチレン収率

図 7 プロパン転化率および生成ガス収率と比エネルギーの関係

●：プロパン転化率，○：アセチレン収率，●：エチレン収率

プロパン分解の際には表 5、図 7 に示すように、転化率およびエチレン収率は *n*-ブタン分解の結果と同じような傾向を示す。また、アセチレン収率は 15~17 kcal/l 付近で最大 55% を示すことがわかった。

このように、ジェット入力、ジェット電圧および原料炭化水素流量を変えて行なった反応結果を比エネルギーだけで整理できることがわかった。また、プロパンおよび *n*-ブタン分解の結果は比エネルギーに対してほぼ同一の依存性を示すことがわかった。

表 6 にはプロパンおよび *n*-ブタン分解の比エネルギーと温度の関係を示した。反応領域の温度は比エネルギーとともに上昇する傾向がみられる。しかしながら、生成物中表 6 に示した温度で安定な分子はアセチレンおよび水素だけであり、エチレン、メタンおよび原料炭化水素は存在できない。それにもかかわらず、このような炭化水素が存在しているのはジェット炎と原料炭化水素の混合が完全でなく、一部分はジェット炎と混合して高温の反応がおこり、アセチレン、水素および炭素が生成する。一方、残り

表 6 反応領域の温度および反応成績と比エネルギーの関係

	比エネ ルギー (kcal/l)	温 度 ($\times 10^3$ K)	転化率 (%)	アセチ レン収 率(%)	エチレ ン収率 (%)
プロパン	7.14	3.6	62.0	33.1	13.2
	10.86	3.9	70.3	40.4	12.9
	12.48	4.3	90.4	48.8	8.9
	15.68	5.3	100.0	50.4	7.5
<i>n</i> -ブタン	7.18	3.1	55.7	27.3	10.5
	10.91	3.3	81.0	38.0	17.8
	12.31	3.6	94.9	45.8	13.8
	15.76	5.2	100.0	42.5	3.0

の部分はジェット炎の外側で低温の反応が進行し、エチレン、メタンおよび微量生成物が生成すると考えられる。図2に示したように、エチレンおよびメタン収率が18.3Vより高い電圧で急速に減少して行くのは図5で示したように電圧の上昇とともにジェット炎の半径方向の大きさが増し、また、ジェット炎の温度も上昇するためにエチレン、メタン等の中間生成物がさらに分解してアセチレン、水素および炭素になると考えられる。電圧が20V以上になると、さらにアセチレンの分解が進みその結果アセチレン収率が減少して行くと考えられる。

3.5 比エネルギーに対する水素希釈の影響

水素希釈下にジェット入力3.5kW、表1bの条件でプロパンを分解すると、図8に示すようにプロパン転化率は電圧とともに増加し、アセチレン収率もそれに対応して増加して行く傾向がみられる。

一方、同一ジェット入力で表1cに示す条件でプロパン分解を行なうと図9に示すように転化率は100%となりアセチレン収率は電圧に依存せず、ほぼ一定となる。

図8 水素希釈下におけるプロパン転化率およびアセチレン収率とジェット電圧の関係
○：プロパン転化率 ●：アセチレン収率

また、水素希釈下にジェット入力3.5kW、表1dに示す条件でプロパンの熱分解反応を行ないその結果を比エネルギー(ξ')を用いて整理した。ここで ξ' は(5)式で定義される。

$$\xi' = \frac{\text{ジェット入力} \times \text{ジェット効率}}{\text{原料(水素+プロパン)流量}} \quad (5)$$

その結果を図10に示す。この時、転化率はすべて100%であった。図10中の破線は図7の転化率およびアセチレン収率を再掲したものである。図10からわかるように、この実験範囲では、アセチレン収率は H/C に依存するが ξ' には依存していない。すなわち、 H/C が決定すれば、 ξ' には無関係にアセチレン収率が決定すると考えられる。そして、 H/C によるアセチレン収率の差は水素の希釈効果によるものと考えられる。

一方、転化率について考えると、図10からわかるように、プロパン単独では以下の転化率しか示さない ξ' の値で、水素希釈下では100%になっている。この理由は次のように考えられる。す

図9 水素希釈下におけるプロパン転化率およびアセチレン収率と電圧の関係

○：プロパン転化率 ●：アセチレン収率

図10 水素希釈下および炭化水素単独の場合の転化率、アセチレン収率と比エネルギーの関係

●：プロパン転化率、○：アセチレン収率 $H/C=9\sim 11$, ○： $H/C=7\sim 9$, ○： $H/C=5\sim 7$, ○： $H/C=3\sim 5$, ●： $H/C=2.67$
a：炭化水素単独の場合のプロパン転化率
b：炭化水素単独の場合のアセチレン収率

表7 反応領域の温度と比エネルギーおよび H/C の関係

比エネルギー (kcal/l)	H/C	温 度 ($\times 10^3 K$)	アセチレン 収率 (%)	エチレン 収率 (%)
10.684	3.53	7.1	66.0	5.4
11.184	5.35	5.6	73.7	1.5
6.888	6.85	5.0	75.5	3.2
6.810	7.12	3.6	74.5	2.7
6.433	7.75	2.9	75.9	0.9
6.199	8.11	2.8	84.1	1.6

なわち、ジェット炎中に吹込まれた水素分子は吸熱的に解離して水素原子になる。このため、表7に示すように反応領域の温度は低下するが、ジェット炎の下流において水素原子の再結合反応がおこり吸収した熱量を放出する。この熱量はすべてプロパンに与えられると限らないが、真にプロパンに加えられる熱量は図10に示される ξ' より大きくなっていると考えられる。

このように水素希釈下における炭化水素の熱分解では系に加え

る熱量の他に H/C の効果も考慮しなければならないことがわかった。

(昭和 45 年 4 月 6 日, 日本化学会第 23 年会発表)

本研究中, 炭素の構造について御助言を下さいました九州大学

工学部大石行理教授ならびに同加藤昭助教授, 実験に協力された千崎好道氏に感謝申し上げます。また, 本研究の費用は文部省科学研究費補助金(昭和 42 年度試験研究費)によった。深く感謝の意を表する。

二塔式噴流層による石油類(灯油, 重油, 原油)の熱分解

(昭和 45 年 12 月 12 日 受理)

上 牧 修・藤 川 昌 久・久 郷 昌 夫^{*1}

噴流層を応用した内熱方式の重質油分解炉を開発する目的で, 二種類の分解炉を作成して灯油, 重油, 原油の熱分解実験を行った。実験条件は反応温度 $600\sim 850^{\circ}\text{C}$, 接触時間 $0.2\sim 0.5$ 秒であり, 噴流化ガスとして熱分解を行なう反応塔には水蒸気を, 析出炭素の燃焼を行なう燃焼塔には空気を用いた。

実験結果より燃焼塔に流動層を応用した分解炉では, 燃焼ガスの反応塔への混入量は吹き込み空気量の $5\sim 15\%$ であるが, 噴流層を二塔用いた分解炉では, 混入量を 5% 以下に保ちつつ粒子を円滑に循環できることを認めた。また二塔式噴流層分解炉の運転操作は, 循環粒子量がガス流速, 粒子層高などによって調節できるので比較的容易であるなど, 噴流層分解炉の特徴を明らかにした。この方式によればエチレンの最大収率は原油で 32% , 灯油で 41% , 重油で 33% であった。さらに熱収支計算より原油を分解原料とした場合には, 内熱方式が可能であることを確かめ, 非常に短い反応時間が要求される重質油の熱分解に二塔式の噴流層分解炉が応用できることを示した。

1 緒 言

近年エチレンプラントの普及と大型化による原料としてのナフサの不足のため, 灯油や原油がエチレン製造の原料として注目されるようになってきた。しかし沸点の高いこれらの留分や原油を直接熱分解の原料として使用するためには, 従来の管式炉に代る新形式の分解炉の開発が必要であり, 現在固体粒子を熱媒体とする流動層, および移動層方式の熱分解炉の開発が進められている。

著者らはさきに噴流層を応用した外熱式の分解炉を開発して, ナフサ, 重油, 原油の熱分解実験を行ない, 生成物の収率に及ぼす反応温度や接触時間などの影響を詳細に調べ, 非常に短い反応時間が要求されるエチレンを目的とする重質油の熱分解反応に噴流層の応用は極めて有効であることを認めた¹⁾。

本研究では工業装置として要求される内熱方式を採用した分解炉を作成して灯油, 重油, 原油の熱分解実験を行ない, 噴流層を応用した分解炉の特性を明らかにするとともに, 内熱方式の熱分解炉における粒子循環および熱収支についての検討を行なった。

2 分解炉および粒子循環運動の基礎実験

分解炉内に直接反応熱を供給する内熱法には, 部分燃焼法と熱媒体循環法があり, 部分燃焼法としては BASF の流動層プロセスが, 熱媒体法としてはルルギのサンドクラッカーなどが知られている²⁾。本研究では熱分解によって生成する析出炭素を熱源として利用すること, および分解生成ガスの希釈を防ぐため生成ガスと燃焼ガスの混合を最小限に抑えることに重点をおき, 以下に示す二つの分解炉を作成した。

2.1 分解炉 A (単塔式)

分解炉 A は図 1 に示すように原料油の熱分解を行なう内塔(噴流層)と析出炭素の燃焼を行なう外塔(流動層)より成っており, 熱媒体粒子が, この両塔間を循環する方式である。図に示されているように, 内塔には中央部に傘と 2 個の粒子流出口が, また傘下には 2 個の粒子流入口がある。一方, 外塔は独立した二つの燃焼室からできていて, 各室には粒子の流入口と流出口が 1 個ずつあけられてある。粒子はこれらの粒子出入口を通して内-外塔間を循環している。分解炉 A では両塔の接続部の粒子出入口部に粒子の移動層をつくり, 循環する粒子で塔の連結部をシールして塔間のガスの混合を防止している。粒子の流れは図 1 の矢印で示すように, 噴流化ガスによって層上部の傘上に吹き上げられる内塔粒子は傘上で噴流化ガスと分離されたのち, 内塔の管壁にけられた排出口よりガスシール用の移動層を通して外塔の流動層に流れこむ。外塔内の粒子は流動化ガスにより流動化の状態に保たれつつ, 外塔内側の粒子戻り口まで運ばれ, ガスシール用の移動層を通して内塔の傘下へ戻されて, 再び循環を繰返す。

図 1 分解炉 A

本装置による熱分解実験に先立ち, 図 1 の分解炉と同じ大きさの透明アクリル製のモデル装置を作成して常温の空気による基礎

^{*1} Osamu UEMAKI, Masahisa FUJIKAWA, Masao KUGO
北海道大学工学部応用化学科: 札幌市北 12 西 8.

1) 上牧 修, 藤川昌久, 久郷昌夫, 工化, 73, 453 (1970).

2) 宮原儀男, 小沢篤二, 石油誌, 3, 317 (1960).