急速加熱法によるエチレンの希釈熱分解の 初期生成物と壁効果¹⁾

(1981 年 2 月 12 日 受 理)

久 住 真*・柳 生 智・佐々木 裕・武上 善 信

750~890°C におけるエチレン熱分解の初期経過および生成物についての実験的結論を求めることを目的として、球型反応部を備えた透明石英製反応器を用い、高温にした希釈ガス（水蒸気、窒素）の顕熱によって原料エチレンを反応温度にさせる常圧流通法によって検討した。反応条件は、滞留時間 0.02~0.65 秒、エチレン分圧 0.02~0.8 atm の範囲をとった。生成物として、水素、1,3-ブタジエン、アセチレン、プロペン、メタン、エタン、ブテン類などが認められた。初期生成物は等モルの水素と 1,3-ブタジエンであった。アセチレン生成には反応器壁の関与する割合が大きく、アセチレン生成と 1,3-ブタジエン生成とは関連性の少ないことが示された。エチレン反応率は窒素希釈のときより水蒸気希釈のときの方が高く、エチレン低分圧ではアセチレン生成が反応の大部分を占めた。エチレンの変化速度は、希釈ガスによって異なり、水蒸気希釈のとき、エチレン分圧約 0.1 atm 以上ではエチレンについて 1 次となるが、エチレン分圧 0.1 atm 以下では 0 次に近い。窒素希釈では、水蒸気希釈のときより高次側に偏る傾向が見られた。

1 緒 言

炭化水素熱分解の基本反応の一つとしてのエチレンの熱分解については、すでに数多くの研究がある。1937 年 Burk ら²⁾は、1842~1935 年の間の約 30 件の報告を総括し、可能性のある初期反応を、つぎの 5 種類に分類した。

- 1) 炭素生成： $C_2H_4 \longrightarrow 2C + 2H_2$, および $C_2H_4 \longrightarrow C + CH_4$
- 2) アセチレン生成： $C_2H_4 \longrightarrow C_2H_2 + H_2$
- 3) 重合： $2C_2H_4 \longrightarrow C_4H_8$
- 4) ブタジエン生成： $2C_2H_4 \longrightarrow C_4H_6 + H_2$
- 5) プロペン（フリーラジカル）生成

ここに、Burk ら自身の 625°C における管型流通反応器を用いた常圧熱分解の結果を加え、さらに結合エネルギーや分析の不確かさなどを考慮し、2 のアセチレン生成と、3 のブテン類への重合とが初期反応として適当である、と結論している。

その後、分析技術の進歩もあり、生成物に対しても速度論の上からも詳細な再検討がなされた。たとえば、1969 年 Kunugi ら³⁾は 703~854°C、窒素希釈のもの、管型反応器を用いた常圧流通法による初期生成物が、水素、エタン、プロペン、1,3-ブタジエン（以下ブタジエンとする）、アセチレン、1-ブテンであり、反

応次数は 1.5 次が適当で、エタンの反応初期に果たす役割が重要であると述べている。Halstead ら⁴⁾は、606.5°C、シリカ製管型反応器を用いた静止法で、エチレン分圧 10.2 Torr のときのエチレン反応率 0.84~2.54% の範囲における初期生成物が、水素、メタン、エタン、プロペン、1-ブテン、ブタジエンとなることを報告している。このほかの研究^{5)~14)}を含めて、初期反応について実験法や反応条件に応じてさまざまな報告がなされている。

この理由として、反応温度や反応時間などの反応論的因子の影響に加えて、反応器の材質、形状、大きさ、器壁の状態、および加熱方法などの工学的因子と結果との関連性が挙げられよう。

1200~2500°C の高温域における衝撃波^{15)~17)}、あるいはプラズ

- 京都大学工学部石油化学教室, 606 京都市左京区吉田本町
- 1) この報文を“急速加熱法による炭化水素の熱分解(第 1 報)”とする。
 - 2) R. E. Burk, B. G. Baldwin, C. H. Whitacre, *Ind. Eng. Chem.*, 29, 326(1937).
 - 3) T. Kunugi, T. Sakai, K. Soma, Y. Sasaki, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 8, 374(1969).

- 4) M. P. Halstead, C. P. Quinn, *Trans. Faraday Soc.*, 64, 103(1968).
- 5) G. Dahlgren, Jr., J. E. Douglas, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 5108(1958).
- 6) M. L. Boid, T.-M. Wu, M. H. Back, *Can. J. Chem.*, 46, 2415(1968).
- 7) M. Simon, M. H. Back, *ibid.*, 47, 251(1969).
- 8) M. J. Molera, F. J. Stubbs, *J. Chem. Soc.*, 1952, 381.
- 9) C. G. Silcocks, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 233, 465(1956).
- 10) M. Taniewski, *ibid.*, 265, 519(1962).
- 11) L. E. Maltseva, R. A. Kalinenko, K. P. Lavrovskii, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 202, 351(1972), [*Chem.*].
- 12) Yu. P. Yampolskii, Yu. V. Maksimov, K. P. Lavrovskii, *ibid.*, 205, 1149(1972), [*Phys. Chem.*].
- 13) G. D. Towell, J. J. Martin, *A. I. Ch. E. Journal*, 7, 693(1961).
- 14) 原口俊秀, 中塩文行, 坂井 渡, 化学工学, 36, 1223(1972).

マジック¹⁸⁾による分解では、生成物の大部分は水素とアセチレンとになっている。10.6 μ のレーザー照射²⁰⁾による分解では、主生成物がメタン、アセチレン、ブタジエンとなるとされる。

著者ら²¹⁾は、クロロジフルオロメタンの熱分解に、高温水蒸気(あるいは窒素)を希釈剤かつ熱源とする方法を採用することにより、副生成物が少なくなり、速度解析も簡単化でき、壁効果も検討できることを報告した。

この方法は、原料低濃度かつ微小反応率における初期生成物を調べる目的にも合致している。

本報は、この高温水蒸気(あるいは窒素)を用いる方法をエチレンの熱分解に適用した結果に関するもので、初期生成物が水素とブタジエンとなる明確な実験的根拠と、水蒸気と窒素の影響の違いについて壁効果との関連においての二三の知見とを得たので報告する。

2 実 験

2.1 試 料

エチレン：製鉄化学工業株式会社製純エチレン、公称純度 99.5 % 以上(分析結果；エチレン 99.985%，メタン 0.009%，エタン 0.006%)

水：蒸留水

窒素：市販高圧容器入り高純度圧縮窒素ガス

以上をそのまま用いた。

2.2 反応器・実験法・分析法

装置の系統図を図1に示す。反応器は図2に示すように球型反応部(図2(7))、内径 31 mm、容積 16.8 ml)を備えた透明石英製のものを用いた。水蒸気は蒸留水を定量ポンプ(図1(5)、東京理化学株式会社製 MP-1 型マイクロチューブポンプ)により石英製水蒸気発生器(図1(3)、内径 30 mm、長さ 1 m、空塔)に送って発生させ、ここで気化予熱してから反応器の水蒸気加熱部(図2(3))に送入させた。原料エチレンは耐圧容器(図1(8))から流量調節用ニードルバルブを通して取り出し、フロートメーター(図1(11))と湿式ガスメーター(図1(9))で計量して、反応器の原料供給管(図2(1))に供給した。エチレン低分圧のときは、水蒸気の一部を、水供給ポンプ(図1(6))から水蒸気発生器(図1(4))を通して発生させてエチレンとともに供給し、全供給ガスの 40% が原料供給管を通るようにして原料供給管内の滞留時間が反応部における滞留時間の 1/5 以下になるようにした。水蒸気加熱部を通った高温水蒸気は反応部直前のノズル(図2(11))から反応部に噴射させてエチレンと混合し、同時に水蒸気の顕熱によって反応温度に達するようにさせた。反応

Fig. 1 Diagram of apparatus

1: Reactor, 2: Electric furnace, 3 and 4: Steam generators made from fused silica, 5 and 6: Water feeders, 7: Nitrogen, 8: Ethene, 9 and 16: Gas meters, 10 and 11: Flow meters, 12: Manometer, 13: Water scrubber, 14: Gas washer, 15: Gas holder

Fig. 2 Reactor design (quartz, mm)

1: Inlet for ethene, 2: Inlet for diluents, 3: Preheating zone for diluents, 4 and 5: Heaters(Fe-Cr-Al wire), 6: Electric furnace, 7: Reaction zone (16.8 ml), 8, 9 and 10: Thermocouple wells, 11: Nozzle for heated diluents, 12: Outlet for pyrolyzed gas A, B, C, D and E: Measurement points of temperature

部で熱分解されたガスは、細管から水スクラッパ(図1(13))に噴出させて急冷したのち、湿式ガスメーター(図1(16))で計量した。熱分解ガスの一部を全反応時間を通して塩化ナトリウム飽和水溶液を封液とする常圧ガスだめ(図1(15))に継続して採取し、分析試料とした。

採取ガスの封液への溶解は、分析試料採取直後の分析値と、一夜放置後のそれとの間に実質的に差が現われなかったため、考慮に入れなかった。

窒素を希釈ガスとするときは、水蒸気発生器を窒素予熱器として用いた。

反応温度は、図2のC点とE点で差がなく、C点をもって反応温度とした。

- 15) I. D. Gay, R. D. Kern, G. B. Kistiakowsky, H. Niki, *J. Chem. Phys.*, **45**, 2371(1966).
- 16) G. I. Kozlov, V. G. Knorre, *Combust. Flame*, **6**, 253 (1962).
- 17) I. F. Miller, S. W. Churchill, *A. I. Ch. E. Journal*, **8**, 201(1962).
- 18) 西村幸雄, 竹下健次郎, 坂井 渡, 石油誌, **14**, 783(1971); **15**, 299(1972).
- 19) Y. Nishimura, A. Satoh, W. Sakai, *Bull. Jpn. Petrol. Inst.*, **15**, 12(1973).
- 20) J. P. Bell, R. V. Edwards, B. R. Nott, J. C. Angus, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **13**, 89(1974).
- 21) 久住 真, 日化, 1978, 1399, 1406.

Table 1 Conditions of gas chromatography

Kind	Column			Carrier gas		Separable materials ^{f)}
	Diameter (mm)	Length (m)	Temperature (°C)	Kind	Flow rate (ml/min)	
Silica gel	4	3	35	N ₂	50	H ₂ , CO, CH ₄ , C ₂ H ₆
Silica gel	4	3	35	H ₂	50	N ₂ , CO, CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄
Joining of 25% Daifloil-#3 ^{a)} on Shimalite-C ^{b)} (6 m) and 25% dioctyl phthalate on Shimalite-B ^{c)} (6 m)	4	12	35	H ₂	35	(CO, CH ₄), (C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₂), (C ₃ H ₈ , C ₃ H ₆), <i>i</i> -C ₄ H ₈ , 1-C ₄ H ₈ , <i>cis</i> -2-C ₄ H ₈ , (<i>trans</i> -2-C ₄ H ₈ , 1, 3-C ₄ H ₈), CH ₂ =C=CH ₂ , CH ₃ C≡CH
VZ 10 ^{d)}	3	5	35	H ₂	50	CO, CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ , (C ₃ H ₈ , C ₂ H ₂), C ₃ H ₆ , <i>i</i> -C ₄ H ₈ , 1-C ₄ H ₈ , 1, 3-C ₄ H ₈ , <i>trans</i> -2-C ₄ H ₈ , <i>cis</i> -2-C ₄ H ₈
SM Pack ^{e)}	3	6	35	H ₂	50	(CO, CH ₄), (C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄), CO ₂ , C ₃ H ₈ , C ₃ H ₆ , C ₂ H ₂ , 1, 3-C ₄ H ₈

a) Telomer of CCl₄ and CF₂=CFCl, prepared by Daikin Kogyo Co., Ltd.

b) and c) Supports prepared by Shimadzu Corp.

d) Prepared by Gasukuro Kogyo Co., Ltd.

e) Prepared by Shinwa Kako Co., Ltd.

f) Materials in parenthesis are not separable.

分析は、表1に示すガスクロマトグラフィーによって行ない、おもなガスクロマトグラムピークについて、さらに IR によって確認した。

結果の諸数値はつぎのようにして表わす。

滞留時間 $\tau = (V/F_t) \times (273/T)$ (s)

反応率：供給エチレンに対する反応エチレンのモル百分率

収率：反応エチレン 100mol に対する生成物のモル

ここで、 V ：反応部容積 ml, F_t ：ガス換算全供給速度 ml/s (NTP), T ：反応温度 (K) である。

3 結果と考察

3.1 希釈ガス種類およびエチレン濃度と生成物

水蒸気希釈のもと、滞留時間（以下 τ とする）0.16 秒，反応温度 890°C におけるエチレン濃度と生成物収率との関係を図3に、 τ 0.20 秒，反応温度 825°C における結果を図4に示す。

検出されたおもな生成物は、図に示したように、水素、ブタジエン、アセチレン、メタン、エタン、プロペンで、ほかに微量の1-ブテンなどのブテン類と一酸化炭素があった。炭素と水素の物質収支を総合すると、線4で示される、かなりの量の行方不明分（損失エチレンで示した）のあることが推定されたが、肉眼で検出できる油状生成物は存在せず、反応器壁に付着した微量の黒色物と、熱分解ガス排出管（図2の(12)の部分）に付着したタール状物（大部分はアセトン可溶）が見られたことから、この行方不明分は炭化と重合に関与した分と推定した。

図3と4から、反応率はエチレン分圧 0.1 atm 程度以上で一定となると見られ、また、エチレン分圧 0.1 atm 以下の、水蒸気高濃度の条件では反応率の増加する傾向が認められた。

エチレンの変化速度とエチレン分圧の両対数プロットをとると、水蒸気希釈下では図5の線1 (890°C)，および線2 (825°C) のようになり、エチレン分圧 0.1 atm 以上でその傾斜は約 45° であって、エチレンについて見かけ上1次となるが、エチレン分圧 0.1 atm 以下のエチレン低濃度では、線1と線2の傾斜がゆるやかになり、エチレンの変化速度が0次に近づいてくると考えられ

Fig. 3 Effect of ethene concentration on the yields of products and the conversion of ethene at 890±5°C in the presence of steam

Residence time : 0.160±0.002 s

1: Hydrogen, 2: Acetylene, 3: 1,3-Butadiene,
4: Ethene lost (calculated assuming the carbonization), 5: Methane, 6: Ethene conversion,
7: Ethane, 8: Propene, 9: Carbon monoxide

る。

生成物収率とエチレン分圧との関係には、水素とアセチレンがエチレン低分圧側で増加し、ブタジエン、エタン、プロペンがエチレン分圧が0に近づくとき0に収斂する傾向が見られる。

図3において、エチレン分圧を0に外挿すると、水素とアセチレンの生成比は2:1であり、アセチレン収率は50~60となっ

Fig. 4 Effect of ethene concentration on the yields of products and the conversion of ethene at $825 \pm 2^\circ\text{C}$ in the presence of steam

Residence time: 0.200 ± 0.001 s

1~9: See Fig. 3.

Fig. 5 Plots of logarithm of the reaction rate of ethene vs. logarithm of partial pressure of ethene

- 1: 890°C , steam dilution, 0.16 s residence time
- 2: 825°C , steam dilution, 0.20 s residence time
- 3: 825°C , nitrogen dilution, 0.20 s residence time
- 4: 825°C , helium dilution, 0.20 s residence time

て、メタン収率が 10 になる。一酸化炭素生成を考えると、水素バランスから(1)~(3)式(緒言に述べた Burk らの分類の 1 と 2) および(4)式をエチレン低分圧におけるおもな反応とすることができる。とくに、(1)式のアセチレン生成が半分以上を占めている。

* Fig. 6 Effect of ethene concentration on the yields of products and the conversion of ethene at $825 \pm 3^\circ\text{C}$ in the presence of nitrogen

Residence time: 0.201 ± 0.002 s

1~8: See Fig. 3.

図 4 から同様な考えが導かれる。

窒素希釈のもとでは、図 6 (825°C , τ 0.20 s) に示すように、水蒸気希釈の場合と異なる点がある。この違いは、とくに反応率と損失エチレンに現われている。すなわち、エチレンが低分圧になるほど、反応率の減少する傾向と、損失エチレンがエチレン分圧 0.1 atm 以下で増加する傾向とが、水蒸気希釈のとき(図 3 と 4 の線 4 と 6)にくらべて対照的である。

窒素希釈のときのエチレン変化速度とエチレン分圧との両対数プロットを図 5 の線 3 に示したが、エチレン分圧 0.02 atm 以上の全分圧範囲にわたって直線で表わされ、その傾斜から速度次数として 1.4 次前後が得られる。このように、窒素希釈では、水蒸気希釈のときより、変化速度が高次側に偏ってくると見なされる。また、図 5 の△印で示した 4 に例示したように、ヘリウムで希釈しても窒素希釈のときと速度論的には変わらないものと考えられる。

生成物分布についての傾向は、一酸化炭素を除き、水蒸気希釈の場合と大差はないと考えられるが、ブタジエン収率については、水蒸気希釈の方がやや低く、アセチレン収率については、窒素希釈の方が低い(図 4, 6 の線 2 と 3)。また、窒素希釈において、メタンがエチレン分圧 0.1 atm 以下で検出されなくなることが特徴的である。肉眼観察による炭化物の生成は、水蒸気希釈の方が明らかに少ないが、これは一酸化炭素生成に関連するであろう。

窒素希釈における生成物分布とエチレン分圧との関係は、Kunugi ら³⁾の透明石英製管型反応器を使用した、流通法による、 854°C 、エチレン分圧 0.25~1 atm の範囲の結果と、エチレン分圧が同範囲では、あまり変わらない傾向となっている。

Fig. 7 Plots of the yields of products and the conversion of ethene vs. residence time at $825 \pm 5^\circ\text{C}$ in the presence of steam

Feed composition : $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 4$
1~9 : See Fig. 3.

Burk ら²⁾, Kunugi ら³⁾, Dahlgren ら⁵⁾による反応速度についての報告によれば、反応次数は $1.5 \sim 2$ 次となっていて、本報の窒素希釈の結果とは反応法の相違はあるが、速度論的に類似している。水蒸気希釈では、前に述べた一酸化炭素と損失エチレン収率の傾向から、反応器表面における炭化物生成が窒素希釈のときにくらべて少なくなることは理解できる。また周知のように、シーズニング²²⁾では始め反応率が減少し、次第に一定となって安定化する傾向がある。炭化物生成の少ないことは、シーズニングの影響の少ないことにつながる。本研究のエチレン低分圧では、炭素源が少ないことになるから、当然炭素遊離量も少なくなり器壁の影響が強くなり現われ、水蒸気希釈では窒素希釈のときにくらべて反応率が増加することになる。このこととシーズニングによる安定化とは矛盾がない。

すなわちエチレン低分圧において反応の大部分を占めるアセチレンの生成は、器壁における反応が支配的になっていると推定できる。また(3)式の反応初期におけるメタン生成も、図4と6における収率の傾向から見て、器壁の作用が支配的であろう。

3.2 滞留時間の影響

図7に、 825°C 、水蒸気希釈、エチレン分圧 0.2 atm における τ の影響を示す。

水素収率は、 τ 0.1 秒（反応率 1% ）以下で減少し、また、ブタジエン収率は、 τ が短くなると漸増して、 τ 0 秒に外挿すると、それぞれ $40 \sim 50$ になり、反応初期ではほぼ同じ量になると考えられる。アセチレン収率は τ 0.05 秒のとき最大値 22 を示し、 τ がさらに短くなると 0 に収斂する。他の生成物のうち、エタン収率は τ にあまり関係なく一定値 7 を与えているが、そのほかは、いずれも τ を 0 に近づけると 0 に収斂する。損失エチレンは

Fig. 8 Plots of the yields of products and the conversion of ethene vs. residence time at $890 \pm 5^\circ\text{C}$ in the presence of steam

Feed composition : $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 4$
1~9 : See Fig. 3.
10 : Unidentified (a few kinds).

Fig. 9 Plots of the yields of products and the conversion of ethene vs. residence time at $825 \pm 3^\circ\text{C}$ in the presence of nitrogen

Feed composition : $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{N}_2 = 1 : 4$
1~8 : See Fig. 3.

τ 0.03 秒以下では無視できる。

図8に示す 890°C の結果からも同様の傾向が与えられる。

図9には希釈ガスとして窒素を用いた結果を示す。希釈ガスのほかは図7の反応条件と同じである。

図9において、 τ 0 秒に外挿すると水素とブタジエン収率はと

22) 原材料の性能試験前に一定条件下におき、ひずみや経時変化をなくすこと。ここでは、反応器に一定条件で原料ガスを通し、反応の経時変化をなくすことをいう。

Table 2 Effect of partial pressure of ethene in pyrolysis at 890°C for 0.02 s residence time in the presence of steam

No.	Partial pressure of ethene (atm)	Conversion of ethene (%)	Yield of product (moles/100 moles of ethene converted)							
			H ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₆	CH=CH	CH ₂ =CHCH ₃	CH ₂ =CHCH=CH ₂	Lost C ₂ H ₄ ^{a)}
11	0.198	1.1	58		3.4	5.5	20.5	1.9	31.1	14.4
21	0.019	3.2	100	6.5	7.7	1.5	53.6	0.4	10.4	32.7

a) See Fig. 3.

Fig. 10 Plots of the yields of products and the conversion of ethene vs. residence time at 890±5°C in the presence of steam

Feed composition: C₂H₄:H₂O=1:50

1~9: See Fig. 3.

もに 50 に近くなり、エタンは 5 に、ほかの生成物収率は 0 に収斂する傾向がある。アセチレン収率は、水蒸気希釈のときと異なり、最大値を示さず、その値は 7 以下であった。これらの収率は、水蒸気希釈の場合とくらべると数値上は差異はあるが、アセチレンを除き傾向は変わらない。

エチレン分圧が高いと、反応器の構造と反応法から考えて、 τ の短いときには反応ガスと希釈ガスとの十分な混合が起こらずに、エチレンと反応器壁との接触が少なくなるおそれがある。このために、 τ 0.05 秒以下であったかもアセチレンが減少したように見える可能性がある。したがって、アセチレンの多量生成する条件で生成物の生成経過を確かめる必要があるだろう。この、壁とエチレンとの接触が少なくなっていないことの確認のために、実験上は、エチレン分圧を十分低くして、 τ と反応率との関係に大きなばらつきが出るかどうかを調べ、かつ、アセチレン収率の減少する τ 0.05 秒以下においてエチレン分圧の影響を検討して、 τ の長いときのエチレン分圧の影響を調べた結果と比較し、生成物収率の傾向に差異が現われるかどうかを見た。

図 10 に、水蒸気希釈のもと、エチレン分圧を 0.02 atm にして τ の影響を調べた結果を示し、表 2 に τ 0.02 秒でエチレン分圧を 0.198 atm と 0.019 atm にしたときの結果を示す。

図 10 に示すように、反応率と τ との関係は、なめらかな曲線で与えられた。生成物の大部分がアセチレンと水素であるのは、エチレン分圧が低いためであり、生成物収率の傾向はエチレン分圧 0.2 atm のときの図 7 と変わらない。また、表 2 と図 3 ならびに図 4 とをくらべると、損失エチレンを除き、収率の傾向は変わ

Fig. 11 Effect of residence time on the yields of hydrogen and 1,3-butadiene in the presence of nitrogen

Heating method: Heated up from outside of the reactor wall by the heater (5) in Fig. 2, and not by sensible heat of heated nitrogen.

The nitrogen as diluent was fed with ethene from the inlet (1) in Fig. 2.

Feed composition: C₂H₄:N₂=1:4

○, △: 875±2°C

●, ▲: 824±2°C

らない。したがって、 τ の短いときの反応部におけるエチレンと器壁との接触は十分起っていると見なすことができる。

壁効果をさらに検討するため、窒素希釈のもと、2 に記載した反応法によらず、すべてのガスを図 2 (1) の原料供給口に送り、電気炉本体のヒーター {図 2 (5)} で加熱して反応温度をたもつ加熱法によって行なった、 τ と水素ならびにブタジエン収率との関係を図 11 に示した。824, 875°C の反応温度において、双方とも τ を 0 に近づけると、水素収率は 200 に収斂することがわかる。このときは、伝熱抵抗があるために、 τ を 0 に近づけるほど反応器壁温度を高くしないと反応温度が維持できない。したがって、器壁の効果が強く現われるはずである。すなわち、反応器外側から加熱する方法によると、 τ の短いところでは壁反応が大部分で、化学量論から、(2) 式の水素生成がおもになっていると考えられる。

以上の 3.2 に述べた結果から、本反応の気相における初期生成物が希釈ガスの種類にかかわらずに水素とブタジエンになるとする結論を導くことができる。このことは 1931 年の Schneider ら²³⁾ による指摘に一致する。水蒸気希釈で、 τ に対してアセチレン収率が最大値を示し、窒素希釈でこの最大値が現われないことは、前に述べたように、反応器壁で大部分のアセチレンが生成す

23) V. Schneider, Per K. Frolich, *Ind. Eng. Chem.*, 23, 1405(1931).

Fig. 12 Plots of the yields of products vs. the conversion of ethene

Pyrolysis temperature (°C)		Feed composition	
○	825±5	$C_2H_4 : H_2O = 1 : 4$	
●	890±5	$C_2H_4 : H_2O = 1 : 4$	
◊	750±5	$C_2H_4 : H_2O = 1 : 4$	
△	825±3	$C_2H_4 : N_2 = 1 : 4$	
▲	890±2	$C_2H_4 : N_2 = 1 : 4$	

と考えれば説明できる。

3.3 反応率と収率との関係

供給組成 $C_2H_4 : H_2O(N_2) = 1 : 4$ のときの、反応温度 750~890 °C の範囲における反応率と生成物収率との関係を図 12 にまとめた。

同じ反応率におけるブタジエン収率についての希釈ガスによる違いを見ると、水蒸気希釈よりも窒素希釈の方がいくぶん高いが、反応温度 825°C と 890°C との差は認められない。換言すれば、ブタジエンの供給エチレンに対する生成率が、825°C と 890°C とでエチレン分圧以外の反応条件にそれほど影響されないことが示唆されている。水素収率を支配するエチレン分圧以外の因子は反応温度であって、希釈ガス種類とは関連性がない。アセチレン、プロペン、エタン、メタン収率は、それぞれ反応条件に対

応する別のカーブで示された。とくに、プロペン、メタン、エタン収率が、エチレン反応率の同じときには反応温度の低いほど高くなっていることは、壁効果とも関連すると見られる。また、エタン収率が反応温度、希釈ガス種類それぞれによって異なった傾向になっていることも、反応機構との関連性が伺われる。損失エチレン収率と反応率との関係は、反応温度や希釈ガス種類と関連せず、1本のカーブで表わされた。このことはタール生成の中味にもつながるものであり、反応機構とともに今後の検討課題である。

以上の結果には、初期反応の進行をラジカル機構だけでは説明できないことを含んでいると考えられる。

本研究には京都大学教授岡本邦男博士の御提言を受けた。ここに記して感謝の意を表わします。

Primary Products and Wall Effects on the Ethene Pyrolysis
by a Quick Heating Method in the Presence of
Heated Gaseous Diluents†

Makoto HISAZUMI*, Satoshi YAGYU, Yutaka SASAKI
and Yoshinobu TAKEGAMI

*Department of Hydrocarbon Chemistry, Faculty of Engineering,
Kyoto University; Sakyo-ku, Kyoto-shi 606 Japan*

Primary products and reactions on the ethene pyrolysis in the range of 750 to 890°C under atmospheric pressure in the presence of high temperature diluents (steam and nitrogen) has been studied. The pyrolysis was carried out by a flow method in a spherical quartz reactor. The range of the residence time was 0.02~0.65 s, and the range of the partial pressure of ethene was 0.02~0.8 atm.

The reaction products obtained in the pyrolysis were hydrogen, 1,3-butadiene, acetylene, propene, methane, ethane, butenes, polymer and/or tar, and carbon. Initial product formed was an equimolar mixture of hydrogen and 1,3-butadiene. A major product at the lower partial pressure of ethene was acetylene. The acetylene formation was not concerned with 1,3-butadiene formation, and that recognized as an effect of the reactor wall. Steam dilution was different in the rate of over-all reaction from nitrogen dilution. The rate in the steam dilution was first-order with respect to ethene, though changed to zero-order at the partial pressure lower than 0.1 atm, while that in the nitrogen dilution was approaching to second-order.

† Pyrolysis of Hydrocarbons by a Quick Heating Method. I.