— 論 文 —

(日本化学会誌, 1982, (11), p. 1795~1799)

© 1982 The Chemical Society of Japan

急速加熱法によるエチレンの熱分解速度 に対する希釈剤の影響と壁効果¹⁾²⁾

(1982 年 4 月 15 日 受 理)

久 住 真*・柳 生 智・佐々木 裕・武上 善 信

750~890°C におけるエチレンの熱分解速度と生成物種類に対する希釈剤（水蒸気、窒素、ヘリウム）の影響を、器壁の影響に関連させて整理できた。実験は球型反応部を備えた透明石英製反応器を用い、希釈剤の顕熱によって反応温度をたもつ常圧流通法により、滞留時間 0.02~0.65 秒、エチレン分圧 0.02~0.8 atm の範囲で調べた。本熱分解の見かけの反応次数は、水蒸気希釈ではエチレン分圧 0.2 atm 以上のときエチレンに関して 1.3 次、エチレン分圧 0.02 atm のとき 0.3 次であり、エチレン分圧がさらに低いと 0 次に近づく傾向があった。窒素希釈ではエチレン分圧全範囲にわたって 1.3 次で表わされた。エチレン低分圧における水蒸気希釈下のエチレン変化速度は、窒素希釈下の値よりも高くなった。窒素希釈とヘリウム希釈との影響の差は現われなかった。エチレン低分圧におけるおもな生成物は、水蒸気希釈下ではアセチレンとメタンであり、窒素あるいはヘリウム希釈下ではアセチレンになることがわかった。水蒸気と窒素、ヘリウムとの希釈効果の差は、シリカ表面と炭化物表面との作用の差に帰着させて説明された。反応速度のエチレン分圧依存性も生成物の種類と関係することが明らかにできた。

1 緒 言

希釈下、1000°C 前後以下の温度におけるエチレンの熱分解については、窒素で希釈した Kunugi ら³⁾ (温度範囲 703~854°C) と Towell ら⁴⁾ (730~1330°C) の研究、および水素で希釈した原口ら⁵⁾ (850~1150°C) の研究などが報告されているが、速度と希釈との関係についてはほとんど研究されていない。

著者らは前報²⁾で 750~890°C の温度範囲におけるエチレンの熱分解の初期生成物と希釈との関連について検討し、希釈剤として水蒸気を用いたときと、窒素を用いたときとでは、初期生成物の異なることを認め、これら生成物の生成経過を壁効果と関連させて説明できることを報告した。

本報では、前報の結果と、希釈剤としてヘリウムを用いた結果とを総合して、反応速度と希釈剤およびその希釈度との関連性について検討し、二、三の新しい知見と、希釈剤の影響を統一的に整理できる手がかりとを得たので報告する。

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 2 報)”とする。
- 2) 前報 (第 1 報), 久住 真, 柳生 智, 佐々木 裕, 武上 善信, 日化, 1981, 1757.
- 3) T. Kunugi, T. Sakai, K. Soma, Y. Sasaki, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 8, 374(1969).
- 4) G. D. Towell, J. J. Martin, *A. I. Ch. E. Journal*, 7, 693(1961).
- 5) 原口俊秀, 中塩文行, 坂井 渡, 化学工学, 36, 1223 (1972).

2 実 験

希釈剤の窒素とヘリウムは市販の高圧容器入りの高純度ガスをそのまま用い、水蒸気は蒸留水を定量ポンプによって石英製水蒸気発生器に送って発生させ実験に供した。エチレンは前報に示したように純度 99.985% のものをそのまま用いた。反応器は透明石英製の球型反応部を備えたもので、前報²⁾に詳細を示したが、高温にした希釈剤の顕熱によって原料エチレンを加熱して反応温度をたもつ構造のものを用いた。実験は、常圧流通法により、750~890°C, エチレン分圧 0.02~0.8 atm, 滞留時間 0.02~0.65 秒の範囲で行なった。実験法、分析法の詳細は前報に示した。

3 結 果 と 考 察

3.1 エチレン変化速度

水蒸気希釈下の 890°C と 825°C におけるエチレン変化速度 (atm/s) とエチレン分圧 (初濃度) との両対数プロットを図 1 の線 1 (890°C) と線 2 (825°C) に示す。線 1 と 2 は同じ傾向になっていて、エチレン分圧 0.1 atm 以下では曲線の勾配が緩やかになり、エチレン分圧 0.02 atm のときは、図上で求めた切線の傾斜から反応次数はエチレンに関して見かけ約 0.3 次となる。エチレン分圧がさらに低くなると、曲線の傾向から見て 0 次に向かうものと推定される。

エチレン分圧 0.1 atm 以上では、鎖線で示す約 45° の傾斜の直線となり、見かけ 1 次となるが、エチレン分圧 0.2 atm 以上では線 6 と 7 に示した直線のように反応次数は約 1.3 次となった。

Fig. 1 Plots of logarithm of the reaction rates of ethene vs. logarithm of the partial pressure of ethene in the presence of steam

Temp. (°C) :

1 ; 890, 2 ; 825, 3 ; 870, 4 ; 775, 5 ; 750

Table 1 The specific rates of the ethene pyrolysis in the presence of steam

Corrected for 100% ethene concentration in Fig. 1

Pyrolysis temperature (°C)	890	870	825	775	750
$k(\text{atm}^{-0.3} \cdot \text{s}^{-1})$	0.90	0.42	0.21	0.050	0.022

Table 2 The specific rates of the ethene pyrolysis in the presence of nitrogen

Corrected for 100% ethene concentration in Fig. 2

Pyrolysis temperature (°C)	890	825
$k(\text{atm}^{-0.3} \cdot \text{s}^{-1})$	1.01	0.26

エチレン分圧 0.2 atm における 750, 775, 870°C のときの測定点から、点線で示したように線 6 または 7 に平行線を引き、エチレン分圧 1 atm (すなわちエチレン 100%) の縦軸との切片を求めると、エチレン濃度 100% (——したがって水蒸気がないと仮定される——) における各温度での速度定数が得られる。この値を表 1 に示す。

窒素希釈では、水蒸気希釈のときと異なり図 2 に示すように、エチレン分圧とエチレン変化速度との両対数プロットは、全分圧範囲にわたって直線となり、その傾斜から反応次数は 1.3 次程度が得られた。図 1 と同様にして、エチレン分圧 1 atm における切片から表 2 に示す速度定数値が与えられた。

ヘリウム希釈での速度は、図 2 の△印に示すように窒素希釈のときと同じであった。

一般に、壁効果は原料分圧の低いときほど強く現われる。エチレン高分圧のとき、水蒸気希釈と窒素希釈とで同じ次数が観測されたのは、表面の影響が少ないためである。本反応の窒素希釈では、生成した炭化物が器壁に付着蓄積するのに対し、大過剰の水蒸気希釈では、水性ガス反応によって器壁は比較的に新鮮な状態

Fig. 2 Plots of logarithm of the reaction rates of ethene vs. logarithm of the partial pressure of ethene in the presence of nitrogen or helium

Temp. (°C) :

1 ; 890, 2 ; 825, 3 ; 824

○, □ : Diluted by nitrogen, △ : Diluted by helium

Heating method for the experiments of square points : Heated up from outside of the reactor wall by the heater 5 in Fig. 2 in the previous report²⁾, and not by the sensible heat of heated nitrogen.

Fig. 3 Plots of 1.3th order relating to ethene vs. residence time in the presence of diluents

1 : 890°C, $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 4$

2 : 825°C, $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 4$

3 : 890°C, $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{N}_2 = 1 : 4$

4 : 825°C, $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{N}_2 = 1 : 4$

△ : Diluted by helium.

にたもたれる²⁾と考えられる。このことから、エチレン低分圧側での水蒸気希釈と窒素希釈との反応次数の違いを生じたものであろう。

Fig. 4 Logarithmic plots of the rates of product formation vs. the partial pressure of ethene in the presence of diluents

1: 890°C, steam dilution; 2: 825°C, steam dilution; 3: 825°C, nitrogen dilution; Δ : 825°C, helium dilution

図2の線3は、本実験法として用いた希釈剤の顕熱で加熱する方法ではなく、反応器の外側からの加熱によって反応温度をたもつ方法で熱分解させた結果である。本反応のように全体として大きな吸熱の場合には、とくに反応器壁部を高温にしなければ反応温度を維持できないので、器壁部に多量の炭化物が析出し、その炭化物の影響が強く現われる。この影響は、壁面積に対する反応量から見て、エチレン高分圧のときほど顕著となると推定される。線3から得られる反応次数は1.5次で、この値はKunugira⁹⁾が適当とした値に近い。

すなわち、本反応では、シリカ表面ではある滞留時間でエチレン変化量がその濃度に依存せず一定となり、反応次数は0次に近い。これに対し、炭化物表面では濃度依存性が現われ1.5次に近くなる。これらは、器壁表面において接触反応が起きていることを示している。

本反応におけるエチレン高分圧側の反応次数が、水蒸気希釈、窒素希釈、ヘリウム希釈の三者の間で差がなく1.3次であるこ

と、エチレン分圧を1 atmに仮定したときの、窒素あるいはヘリウム希釈下の速度定数値と、水蒸気希釈下の速度定数値とは、表1と2の比較からわかるように実質的な差があるとは考えられないこと、および、加熱方法によって反応次数の違いが現われることは、この壁効果の実験的な説明になっている。

用いた反応器は球型であるので、槽型流通反応器と考えるべきであろう。エチレン分圧0.2 atmにおける滞留時間に対する槽型流通反応としての1.3次プロットをすると、図3に示すように、エチレン変化率20%⁹⁾までの範囲にわたって原点を通る直線が得られ、時間についても1.3次となることが示された。線の傾斜から見ると、変化速度は水蒸気希釈のときがいくらか速い。この傾向は、表1と2に示したエチレン分圧1 atmに補正したときの傾向と異なるが、図1と2をくらべるとエチレン分圧0.2 atmのところでは、水蒸気希釈のときの方が窒素希釈のときよりエチレン変化速度はいくらか速くなっていることから見て、矛盾

6) エチレン変化率の値は前報の図7~9に示した。

してはいない。このように、エチレン分圧 0.2 atm 以上では、濃度および時間についての反応次数は希釈剤によって変わらず、自己誘導期も観測されない。

表 1 に示した値から、エチレン分圧 1 atm に補正したエチレン変化速度の温度依存性は(1)式で表わされる。

$$k = 5.47 \times 10^{10} \exp \{(-58000 \pm 5000)/RT\} \text{ atm}^{-0.3} \cdot \text{s}^{-1} \quad (1)$$

ここで、 R は気体定数 $1.987 \text{ cal} \cdot \text{deg}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 T は絶対温度 K である。

3.2 初期生成物の生成速度

初期生成物は、水素、1,3-ブタジエン、アセチレン、エタン、メタン、プロペンがおもなものであった²⁾。水素以外の初期生成物の生成速度とエチレン分圧との両対数プロットを図 4 に示した。線 1 と 2 は水蒸気希釈 890°C と 825°C、線 3 は窒素希釈 825°C の結果で、このうち、△印はヘリウム希釈の結果を示す。線 3 で、エチレン分圧 0.1 atm 以下では、プロペン、メタン、エタンの生成速度は 10^{-4} atm/s 以下となっていちじるしく小さく、測定誤差も大きくなったのでプロットを省略した。

図 4 全体を見ると、1,3-ブタジエンを除き、エチレン分圧に対する生成速度は、反応温度の別、および水蒸気あるいはその他の希釈剤の別によって、それぞれ異なった傾向がうかがえる。これに対し、1,3-ブタジエン生成速度は、どちらかといえばそれらの条件との相関関係の少ないことが特徴として挙げられる。

プロペンとエタンの生成速度は、線 2 の水蒸気希釈と線 3 の窒素希釈の結果とを見ると、この両者はエチレン分圧 1 atm において同じ値になっている。これに対し、エチレン分圧 0.2 atm 以下では希釈剤の違いによる顕著な差が現われ、窒素およびヘリウム希釈では、プロペンとエタンはほとんど検出されなくなった。水蒸気希釈では、この両者の生成速度は、エチレン分圧全範囲に対して対数比例的な関係が現われ、勾配から生成速度次数としてそれぞれ 1.5 次が与えられた。

メタン生成速度の水蒸気希釈のときの傾向は、エチレン変化速度(図 1)の傾向に酷似している。窒素希釈では、プロペンとエタンの窒素希釈のときの傾向に似ている。

アセチレン生成速度は、水蒸気と窒素希釈との別によっていち

じるしく異なる。エチレン分圧 1 atm における生成速度値は、水蒸気希釈の方が格段に大きい。エチレン分圧と生成速度との両対数プロットは直線であり、その傾斜から水蒸気希釈では 0.3 次、窒素希釈では 0.6 次前後の次数となった。ヘリウム希釈のときは窒素希釈のときと変わらないものと見られる。

1,3-ブタジエン生成速度は、前に述べたようにエチレン分圧 1 atm から 0.1 atm までにわたって希釈剤種類との相関関係は少ないと見られるが、0.1 atm 以下のエチレン分圧では、窒素希釈のときの値が水蒸気希釈のときよりもいくらか小さくなった。しかし、他の生成物のエチレン低分圧のときのようないちじるしい差は現われていない。図 4 の各図とくらべてわかるように、その生成の活性化エネルギー値は、アセチレン、メタンにくらべて、はるかに小さいと考えられる。

エチレン分圧 0.01 atm に外挿してエチレン低分圧のときの生成物を見ると、おもな炭素質生成物は、1,3-ブタジエン、アセチレン、メタンの 3 種になる。

水蒸気希釈では、この 3 種のうち、1,3-ブタジエンの値が小さいから、エチレン低分圧に外挿すれば、壁反応における生成物がメタンとアセチレンとになることがわかる。これは、この条件でエチレン変化速度が 0 次になることにも対応している。また、3.1 に述べたように水蒸気希釈では、壁表面はシリカが主体となっているとしてもよい。すなわち、シリカ表面の反応はメタンとアセチレンの生成反応がおもになっていると結論される。

窒素希釈のときは、エチレン分圧 0.01 atm で見ると、生成物の大部分はアセチレンになる。また、その生成速度値は水蒸気希釈のときにくらべて約 1/5 である。窒素希釈では、壁表面は炭化物でおおわれているから、炭化物表面ではアセチレン生成反応が支配的になる。このときのエチレン変化速度は 1.3 次であって、シリカ表面とくらべて主として起こる反応の異なることがわかった。

エチレン高分圧、高変化率のときは、生成物の二次的変化などのほかの要因を考えなければならない。

この研究は、石油化学基本反応のナフサの熱分解によるオレフィン製造プロセスにも関連しており、その基礎的データの一つにつながるものと考えられる。

Effects of Diluents on the Pyrolysis Rates of Ethene by a Quick
Heating Method—a Wall Effect†Makoto HISAZUMI*, Satoshi YAGYU, Yutaka SASAKI and
Yoshinobu TAKEGAMI*Department of Hydrocarbon Chemistry, Faculty of Engineering,
Kyoto University; Sakyo-ku, Kyoto-shi 606 Japan*

Effects of diluents (steam, nitrogen, and helium) on the ethene pyrolysis rates in the temperature range 750~890°C under atmospheric pressure have been studied. The pyrolysis was carried out by a flow method in a spherical quartz reactor of complete mixing type. Ethene was heated up by the sensible heat of heated diluents. The range of the residence time was 0.02~0.65 s, and that of the partial pressure of ethene was 0.02~0.8 atm. When diluted with steam, the reaction order was 1.3 with respect to ethene at the ethene partial pressure of 0.2 atm or higher, and 0.3 at the partial pressure of 0.02 atm. At the partial pressure lower than 0.02 atm the reaction order decreased to zero (Fig. 1). When diluted with nitrogen, the reaction order with respect to ethene was 1.3 in all the range of the partial pressure of ethene (Fig. 2). The rates of ethene conversion in the presence of steam were higher than those in the presence of nitrogen at the low partial pressure of ethene (Figs. 1 and 2). The rates in the presence of nitrogen and helium were almost equal. Temperature dependence of the over-all rate constants corrected to the ethene pressure of one atm was given as follows: $k = 5.47 \times 10^{10} \exp \{(-58000 \pm 5000)/R(\text{cal}) T\} \text{ atm}^{-0.3} \cdot \text{s}^{-1}$. The major products at the low partial pressure of ethene in the presence of steam were acetylene and methane, whereas the product in the presence of nitrogen or helium was acetylene. The effects of steam, nitrogen, and helium were attributed to different states of the surface, quartz or carbon deposits.

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