

氏名(本籍)	むら た みつ お 村 田 三 雄 (新潟県)
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 4 4 5 号
学位授与年月日	昭和 4 9 年 3 月 2 6 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科専門課程	東北大学大学院工学研究科 (博士課程)化学工学専攻
学位論文題目	鎖状飽和炭化水素混合物熱分解反応の シミュレーションに関する研究 (主査)
論文審査委員	教授 前田 四郎 教授 斎藤 正三郎 教授 只木 楨力 教授 天野 杲

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 論

石油系炭化水素の熱分解プロセスの設計においては、分解生成物分布に関する知見が重要となる。しかし工業上使用される分解原料は鎖状飽和炭化水素を主成分とする炭化水素混合物であり、その熱分解機構は未だ十分に解明されておらず、そのため炭化水素混合物からの熱分解生成物分布の推算法も確立されていないのが現状である。

そこで本論文においては、炭化水素混合物の熱分解生成物分布を個々の成分の反応機構に基づいて推算する理論的手法の確立を目的として、直鎖状飽和炭化水素混合物の熱分解生成物分布の推算法について述べた。はじめに各成分についての初期生成物分布を検討し、次いで高転化率域までの熱分解反応のシミュレーションを行なった。さらに混合系において共存する成分間の相互

作用を考察し、それに基づき直鎖状飽和炭化水素混合物の熱分解生成物分布の推算を行なった。

第 2 章 鎖状飽和炭化水素熱分解反応に関する既往の研究

これまでの鎖状飽和炭化水素熱分解反応に関する研究の多くは、主として単一成分系の低転化率域における初期熱分解反応を対象としたものであり、工業的プロセスの設計に必要な高転化率域あるいは混合物についての研究は非常に少ない。

鎖状飽和炭化水素初期熱分解の反応機構として、遊離基連鎖機構説がほぼ確立されているが、それに基づく初期生成物分布の推算法が極めて煩雑であるため、その適用例は少ない。また温度原料分圧などの反応条件が初期分布に与える影響についても解明されておらず、工業的熱分解条件に近い高温下での初期分布の推算に問題が残されている。

高転化率域における熱分解は初期生成物の関与する二次的反応のため、その現象は一層複雑となり、生成物分布についても転化率の増加に伴う初期分布からの変化については明確にされていない。また原料炭化水素と初期生成物である鎖状不飽和炭化水素との相互作用による self-inhibition effect が指摘されているが、その効果が生成物分布形成に与える影響を検討した研究はほとんどみられない。

さらに鎖状飽和炭化水素混合物の熱分解における、共存する成分間の相互作用については未だ定量的な解釈はなされておらず、混合物熱分解を各成分の反応機構に基づいて考察する場合の基礎が確立されていない。

第 3 章 擬等温型流通式反応装置の検討

一般に使用される通常型流通式反応装置においては、反応管軸方向の温度分布が避けられず、そのため反応温度および反応容積を厳密に規定することが困難である。また、これまでに反応熱を考慮した解析例は少ない。

ここでは反応条件を厳密に規定するための基準を明らかにするため、反応管壁温度がほぼ一定とみなされる擬等温型流通式反応装置を試作し、炭化水素熱分解の吸熱反応に伴う管内温度分布について、理論的ならびに実験的に検討を加えた。その結果、鎖状飽和炭化水素の熱分解反応の中でも比較的吸熱量の小さなエタン熱分解の初期反応においてさえも、不活性ガスによる希釈の程度が小さな場合にはかなりの温度低下が認められ、反応管壁温度をもって反応温度とすることには大きな誤差の伴うことが示された。不活性ガスによる希釈が管内温度低下の防止に著しい効果の有することが認められたが、その他、同じ転化率を得る場合にも、より低温かつ滞留時間の長い反応条件が管内温度分布の均一化に好ましいことが明らかにされた。

第4章 直鎖状飽和炭化水素および直鎖状不飽和炭化水素の熱分解に関する実験 一 分解生成物組成分布の実測

常圧流通式反応装置を用い、反応温度700～730℃、窒素希釈率5～10、滞留時間0.05～46.1 secの条件下で、プロパン、n-ブタン、n-ヘキサン、n-ヘプタンおよびn-オクタンの5種の直鎖状飽和炭化水素、ならびに1-ヘキセン、1-ヘプテンの2種の直鎖状不飽和炭化水素についての熱分解を行ない、転化率の増加に伴う分解速度および生成物分布の変化を検討した。その結果を次のようにまとめることができる。

1) 直鎖状飽和炭化水素について

総括反応の1次速度定数は転化率の増加に伴い、急速に減少する。初期生成物は水素、メタン、エチレン、エタン、プロピレンおよびC₄以上の1-オレフィンである。転化率の増加に伴い生成物分布は初期分布から著しく変化するが、この原因として、生成オレフィンのうち炭素数のより大きなものから順次分解することが示唆された。転化率の増加に伴う水素量の変化は緩やかであり、水素の二次的反応への影響は本実験条件下では小さいと考えられる。

2) 直鎖状不飽和炭化水素について

総括反応の1次速度定数は転化率によらず、ほぼ一定である。転化率の増加に伴う生成物分布の変化は非常に小さく、ほぼ一定とみなせる。

第5章 鎖状飽和炭化水素混合物の初期熱分解に関する実験 一 共存する他成分の分解反応に与える影響の検討

炭化水素混合物熱分解反応を理論的に検討するには、各成分の熱分解に対する反応機構を明らかにすると共に、共存する成分間の相互作用を解明することが必要である。ここでは反応機構が比較的良好に知られている炭素数2～5の鎖状飽和炭化水素からなる5種の二成分系混合物（プロパン-i-ブタン系、プロパン-ネオペンタン系、i-ブタン系-ネオペンタン系、n-ブタン-i-ブタン系およびエタン-プロパン系）の熱分解を行ない、共存する他成分の反応に与える影響を検討した。常圧流通式反応装置を用い、反応温度650～690℃、滞留時間0.8～3.6 sec混合モル比0.5および1の条件下で得られた結果を次のようにまとめることができる。

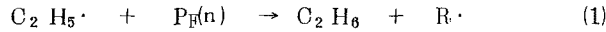
- 1) エタン-プロパン系を除くいずれの混合系においても、一方の分解は加速され、他方の成分の反応は混合による影響を受けていない。
- 2) しかし、その加速の程度は各混合系によって異なる。
- 3) エタン-プロパン系においては、両成分ともに識別しうる程度の混合の影響を受けていない。
- 4) 混合系における各成分の生成物分布は、単一系の場合の分布とほぼ同じである。

第 6 章 直鎖状飽和炭化水素の熱分解生成物分布の推算

直鎖状飽和炭化水素混合物の熱分解反応を各成分の並発反応で考え、その生成物分布を推算する場合の基礎となる三つの問題を検討したが、以下に順を追って述べる。

i) 単一系熱分解における初期生成物分布の推算

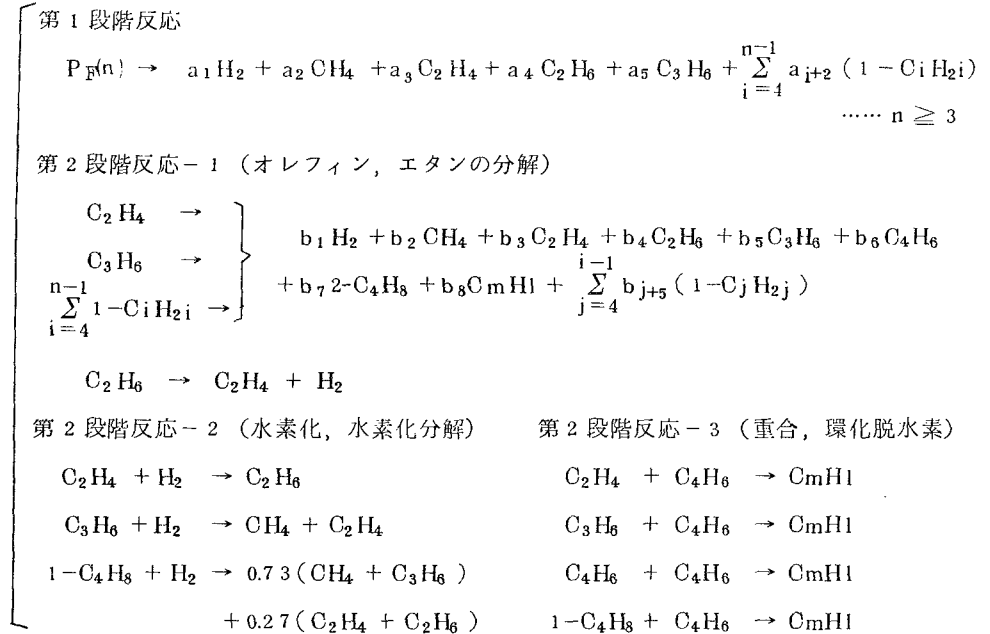
炭素鎖の長い遊離基の異性化反応をより単純な反応モデルで置きかえることにより、Rice - Kossiakoff 機構に基づく初期分布の推算が電子計算機を利用して容易に行なえることを示した。またエチル基の関与する次の二つの反応



の競合を考慮することにより、温度ならびに原料濃度の広い反応条件下での初期分布が良好に推算されることを示した。

ii) 単一系熱分解における高転化率域の生成物分布の推算

i) で求められる初期分布を基礎に、転化率の広い領域にわたる生成物分布を推算するため、任意の炭素数の直鎖状飽和炭化水素熱分解反応に適用しうる、次のようなシミュレーションモデルを提案した。



各成分の物算収支を示す連立常微分方程式を Runge - Kutta - Gill 法を用いて解き、分解生成物と滞留時間との関係を求めた。なお計算に用いた各反応の速度式および速度定数については主

として文献値を使用した。プロパンからn-オクタンまでの実測値との比較から、本シミュレーションモデルにより転化率の広い領域にわたる生成物分布を良好に推算しうることが認められた。また第1段階反応速度の抑制を表わす self-inhibition effect が、転化率の増加に伴う生成物分布の変化に大きく寄与していることが明らかにされた。

iii) 混合物熱分解における各成分の初期分解速度の推算

遊離基連鎖機構に基づけば、総括の分解反応速度は一般に次式で表わされる。

$$-\frac{d[P_F(n)]}{dt} \doteq (k_{p1}[H\cdot] + k_{p2}[CH_3\cdot] + k_{p3}[C_2H_5\cdot])[P_F(n)] \quad (3)$$

それ故、他成分の存在による速度変化は $[H\cdot]$ 、 $[CH_3\cdot]$ および $[C_2H_5\cdot]$ の各連鎖担体の濃度変化によると考えられる。この濃度変化を求めるため、エタン、プロパン、n-ブタン、i-ブタンおよびネオペンタンの各単一系熱分解を表わす反応スキームを既往の研究から引用し、基本的にはそれらの組み合わせをもって混合系の熱分解反応スキームとした。長連鎖ならびに定常状態仮定により、単一系および混合系の両方について各連鎖担体濃度を求めた。その結果、混合により新たに増える素反応を考慮すれば、第5章の実測データを満足に説明しうることが示された。

第7章 シミュレーションモデルの直鎖状飽和炭化水素混合物熱分解反応への適用

上述のシミュレーションモデルおよび混合に伴う初期分解速度の変化に関する知見に基づいて、直鎖状飽和炭化水素混合物の熱分解生成物分布の推算を行なった。

混合原料としてナフサの約40wt%を占めるn-ペンタン、n-ヘキサンおよびn-ヘプタンの三成分系混合物を選んだ。シミュレーションモデルを混合物に適用するにあたり、第1段階反応に混合物各成分の並発反応を考え、その速度定数を共存する他成分の影響を考慮して決めた。この速度定数推算のため、炭素数4以上の直鎖状飽和炭化水素初期熱分解に適用できる簡略化した反応スキームを提案した。なお第2段階反応には単一系の場合と同じものを用いた。その結果、実測値と計算値とは転化率の広い領域にわたって良好な一致を示すことが確かめられた。

以上のことから、直鎖状飽和炭化水素混合物については、混合に伴う各成分の初期分解速度の変化を考慮すれば、混合系の反応を各成分の並発反応として取り扱えることが示されたと考えられる。

第8章 総括

以上の結果を総括した。

使用記号

a_j : 直鎖状飽和炭化水素の初期熱分解の量論係数

b_j : 1-オレフィンの初期熱分解の量論係数

C_mH_l : 芳香族炭化水素および脂環不飽和炭化水素を表わす生成物

k_{p1} : 水素原子による水素引抜き反応の速度定数

k_{p2} : メチル基による水素引抜き反応の速度定数

k_{p3} : エチル基による水素引抜き反応の速度定数

$P_{\overline{n}}$: 炭素数 n の直鎖状飽和炭化水素

$R\cdot$: 遊離基

審査内容の要旨

石油系炭化水素の熱分解プロセスの設計においては、分解生成物分布に関する知見が重要となる。しかし工業上使用される分解原料は、鎖状飽和炭化水素を主成分とする炭化水素混合物であり、その熱分解機構は未だ十分に解明されておらず、そのため炭化水素混合物からの熱分解生成物分布の推算法も確立されていないのが現状である。

本研究は直鎖状飽和炭化水素混合物の熱分解生成物分布を個々の成分の反応機構に基づいて推算する手法として、はじめに各成分についての熱分解反応のシミュレーションを行ない、ついで混合系において共存する成分間の相互作用を考察し、さらにこれらの結果に基づいて直鎖状飽和炭化水素混合物の熱分解生成物分布の合理的な推算法を示したものである。

本論文はこれらの研究をとりまとめたもので、全編8章よりなっている。

第1章は緒論であり本研究の意図を明らかにしている。

第2章は既往の研究を調査検討したものであり、これまでの研究経過を述べ、本研究の立場を明らかにしている。

第3章は実験方法について述べている。すなわち反応管壁温度をはほぼ均一にした反応装置を試作し、主として反応熱に伴う管内温度分布について検討を加え、厳密に反応条件を規定するための基準を明らかにしている。

第4章は炭素数3～8の直鎖状飽和ならびに不飽和炭化水素の熱分解に関するもので、転化率の広い領域にわたり生成物分布についての資料を得ている。

第5章は反応機構が比較的良好に知られている炭素数2～5の鎖状飽和炭化水素からなる二成分系混合物の熱分解に関するものである。各成分単一系における反応速度との比較検討により、混合に伴う反応速度の変化を解析するための知見を与えている。

第6章は推算法に関するものである。任意の炭素数の直鎖状飽和炭化水素熱分解反応に適用しうるシミュレーションモデルを提案し、それにより転化率の広い領域にわたり生成物分布を良好に推算しうることを示している。

第7章は上述のシミュレーションモデルおよび混合に伴う初期分解速度の変化に関する知見に基づいて、混合物熱分解反応を個々の成分の並発反応と考えることにより、ナフサの主要成分である炭素数6, 7および8の直鎖状飽和炭化水素からなる三成分系混合物の熱分解生成物分布を良好に推算しうることを示したものである。

第8章は総括である。

以上要するに本論文は、石油系炭化水素熱分解反応に関して広範囲にわたる実験を行ない、それに基づいて、転化率の広い領域にわたり生成物分布を良好に推算しうるシミュレーションモデルを提案したもので、化学工業ならびに化学工学の進展に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。