

管状炉による軽油の熱分解と反応モデル

Gas Oil Pyrolysis by Tubular Reactor and Its Simulation Model of Reaction

平 戸 瑞 穂*
Mizuho Hirato

吉 岡 進*
Susumu Yoshioka

田 中 充 広**
Michihiro Tanaka

宮 寺 博*
Hiroshi Miyadera

島 田 一 成*
Kazunari Shimada

要 旨

管状実験炉を用いて水蒸気希釈下における軽油の熱分解を行ない、分解生成物に及ぼす反応温度、滞留時間の影響を検討した。実験の結果によれば軽油の熱分解ではガス転化率が30%程度までは生成する分解ガスの組成はほぼ一定になる。そこで実験的にこの割合を決め、これを基準にして脱水素、脱メタン、環化、重合などの諸反応を仮定し、熱分解はこれらの化学量論式に従うものと仮定して反応速度式をたて、既往の反応速度定数を用いて分解ガス組成の推定を行ない、実験結果と比較して両者がよく一致することを確認した。

1. 緒 言

石油化学工業の基礎原料であるエチレンは現在ナフサを熱分解して作っているが、最近その需要が著しく増加しているため原料のナフサがしだいにひっ迫し、灯軽油などの重質留分まで利用しようとする機運になっている。

このように重質化してきた原料を管式炉で熱分解する場合の問題点としては、原料の違いによる分解ガス組成変化のほか、原料が重質化したために熱分解反応過程で生成するカーボンの問題や、大量に出てくる分解油の処理およびその利用法などがあり、いずれもいまだ解決されていない。

炭化水素の熱分解については1930年ごろからかなり研究され、その反応機構も明らかにされているが、これらはいずれも純粋な単一成分の場合がほとんどで、ナフサや灯軽油のような混合成分についての研究は少なく、現状ではこれらの結果から混合成分に関する分解ガス組成を推定することはできない。また原料が重質化したためのカーボン析出などに対する検討もじゅうぶんにはなされていない。

そこでわれわれはこれら諸因子の影響を明らかにするため小形の管式実験炉を作り、原料に市販のディーゼル軽油を用いて種々の熱分解実験を行ない、分解ガス組成、各成分の収率および分解油などについて検討した。一方、分解炉の合理的な設計法を確立するためには分解生成物を予測したり、反応温度、反応圧力などの影響を検討することは不可欠な要素となる。このためには熱分解反応を表わすシミュレーションモデルを作り、いろいろな条件下での熱分解について検討する必要があるが、熱分解反応は本質的に複雑であり、かつ混合成分である軽油の場合を考えるとこの反応を理論的に解析し、計算することはほとんど不可能に近い。そこでわれわれは富永氏、功刀氏らの方法を参考にして反応のシミュレーションモデルを作り、これを軽油に適用して種々の条件下における分解ガス組成および反応条件の影響などを検討し、これらのモデルがよく実験結果と一致することを確認したので報告する。

2. 熱分解の反応機構およびシミュレーションモデル

炭化水素の熱分解については反応機構およびエチレン分解炉設計の立場より種々検討されている。まず反応機構についてRice氏⁽¹⁾は炭化水素の熱分解を遊離基の生成およびその反応によるものとし、

C₂~C₆のパラフィン炭化水素について低転化率領域での分解生成物を推定した。しかしこの説では転化率が大きくなり、分解生成物の再反応が始まると、最も単純な組成のエタンの場合でさえも完全な生成物分布は求められなくなり、炭化水素の全領域の熱分解を表わすには不完全なものである。

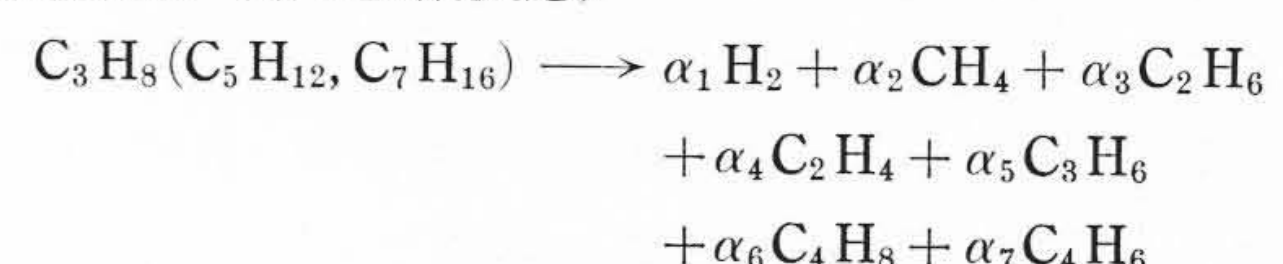
遊離基あるいは遊離基どうしの複雑な反応を簡略化する方法でわれわれの必要とする結果を説明するには、熱分解反応を二つの段階に分けて考えると便利である⁽²⁾。すなわち、まず反応物は遊離基説により分解して水素、メタン、エチレンおよび原料より低位のオレフィン生成する第1段階反応を考える。次にこれらの分解生成物に対し次の三つに分類される第2段階反応を考える。

- (1) 第1段階の反応生成物中のオレフィンの分解反応
- (2) オレフィンからパラフィンを生ずる水素添加反応や、ジオレフィンおよびアセチレンなどを生ずる脱水素反応
- (3) 2個以上の軽質分が結合してシクロジオレフィンおよび芳香族のような安定な成分を生成する縮合反応

第2段階の反応は第1段階反応がじゅうぶん進み、かなりの量の分解生成物が存在する状態になって初めて起こるものである。この方法は各成分の時間的変化が明確になり、特に反応のシミュレーションモデルを考える場合に便利である。

以上は代表的な二つの熱分解機構の考え方であるが、これ以外の実験および解析も数多く発表されている。次に熱分解炉設計を対象としたものにはS. B. Zdonik氏らのエチレン製造に関する解説がThe Oil and Gas Journal 1966. 11. 28~1969. 5. 26の間に17回にわたり連載され、熱分解反応の基礎から反応速度、原料問題、分解条件およびCracking Severity Functionなどについて詳細に論じられており、現在の管式熱分解炉の技術水準を知ることができる。これらはいずれも分解炉の設計で分解生成物を定量的に押えようとする試みであるが、最近、前述した簡略化反応機構を基礎にして化学量論式を仮定し、既知の反応速度定数を用いて分解生成物を推定しようとする反応のシミュレーションモデルが発表されている。たとえば富永氏、功刀氏ら⁽³⁾⁽⁴⁾はプロパン、*n*-ペンタン、*n*-ヘプタンの水素存在下の高温熱分解反応について次のような動力学モデルを提案した。

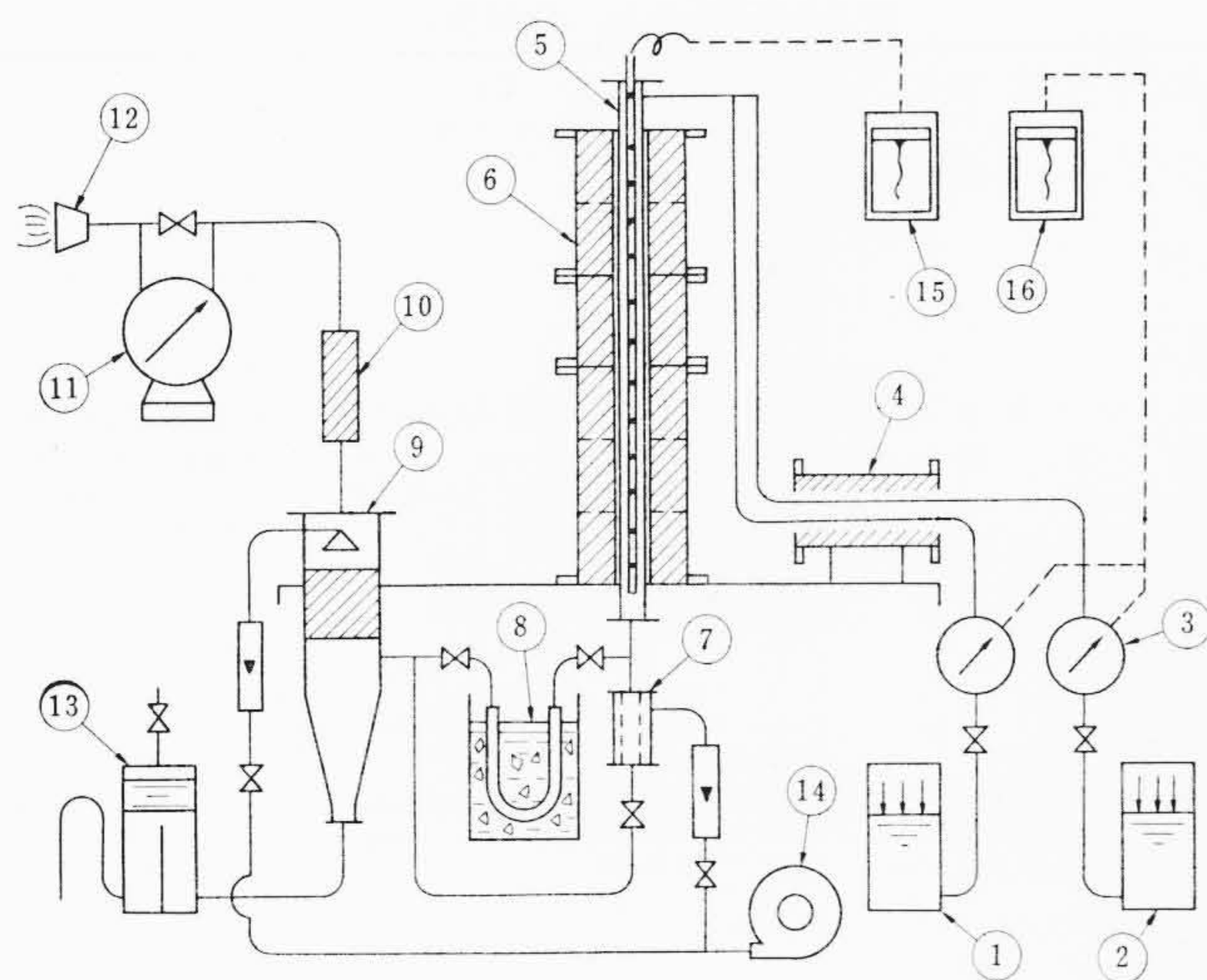
初期分解反応 (第1段階反応)



逐次反応 (第2段階反応) -1, (脱水素, 水素化, 水素化分解)

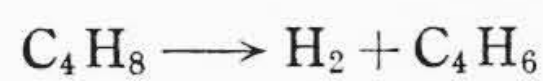
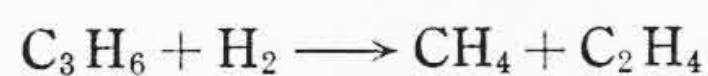
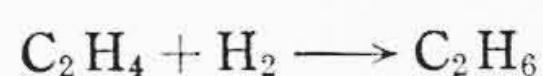
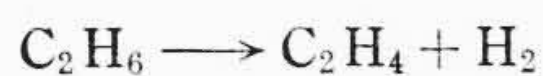
* 日立製作所日立研究所

** バブコック日立株式会社呉研究所

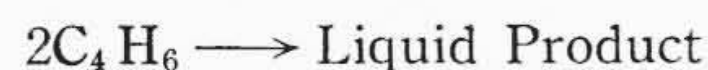


- | | | |
|-----------|----------|-----------|
| ① 原料加圧タンク | ⑦ 冷却スプレー | ⑬ 油分離タンク |
| ② 水加圧タンク | ⑧ 分解油凝縮器 | ⑭ 冷却水ポンプ |
| ③ 流量計 | ⑨ 洗浄塔 | ⑮ 温度記録調節計 |
| ④ 蒸発炉 | ⑩ フィルタ | ⑯ 流量記録計 |
| ⑤ 反応管 | ⑪ ガスメータ | |
| ⑥ 分解炉 | ⑫ バーナ | |

図1 熱分解実験装置系統



逐次反応(第2段階反応) - 2, (重合, 環化脱水素)



これらの各式に対する反応速度定数は既知であるので、両者を組み合わせて反応速度式を求め、各成分についての物質収支式を考えてこれらを解けば分解ガス組成が求まる。

以上はいずれも炭化水素の熱分解に関する一般論であるが、軽油に関する熱分解については原料事情の変化、分解副生物の有効利用の点から注目され始め、1969.3, アメリカ New Orleans で開催された A. I. Ch. E. 64 National Meeting で重質留分の熱分解に関する8件の報告がなされ⁽⁵⁾、現在の管式炉で特に問題ないこと、原料組成により分解ガス組成が大きく変わってくること、硫黄含有量が多くなるのでこれに付随した問題が起こることなど多くの点が明らかにされた。

3. 実験装置

実験はステンレス鋼管の流通式反応装置により電気炉で加熱して行なわれた。図1は装置の系統を、また図2はその外観を示したものである。原料の軽油および希釈蒸留水は加圧タンクより流量計を通り蒸発器で気化したのち反応管に送られる。反応管は外径 34φ 肉厚 3 mm の外管と、外径 14φ 肉厚 1.5 mm の内管よりなる二重管構造で、軽油および水蒸気の混合ガスをこの環状部に導き熱分解させる。材質はいずれも SUS-42 である。内管の内部には 200 mm 間隔に Pt-Pt・Rh 熱電対をそう入し、この測定温度をもって反応部の温度分布とした。反応部へ供給する混合ガス予熱温度はこの部分で

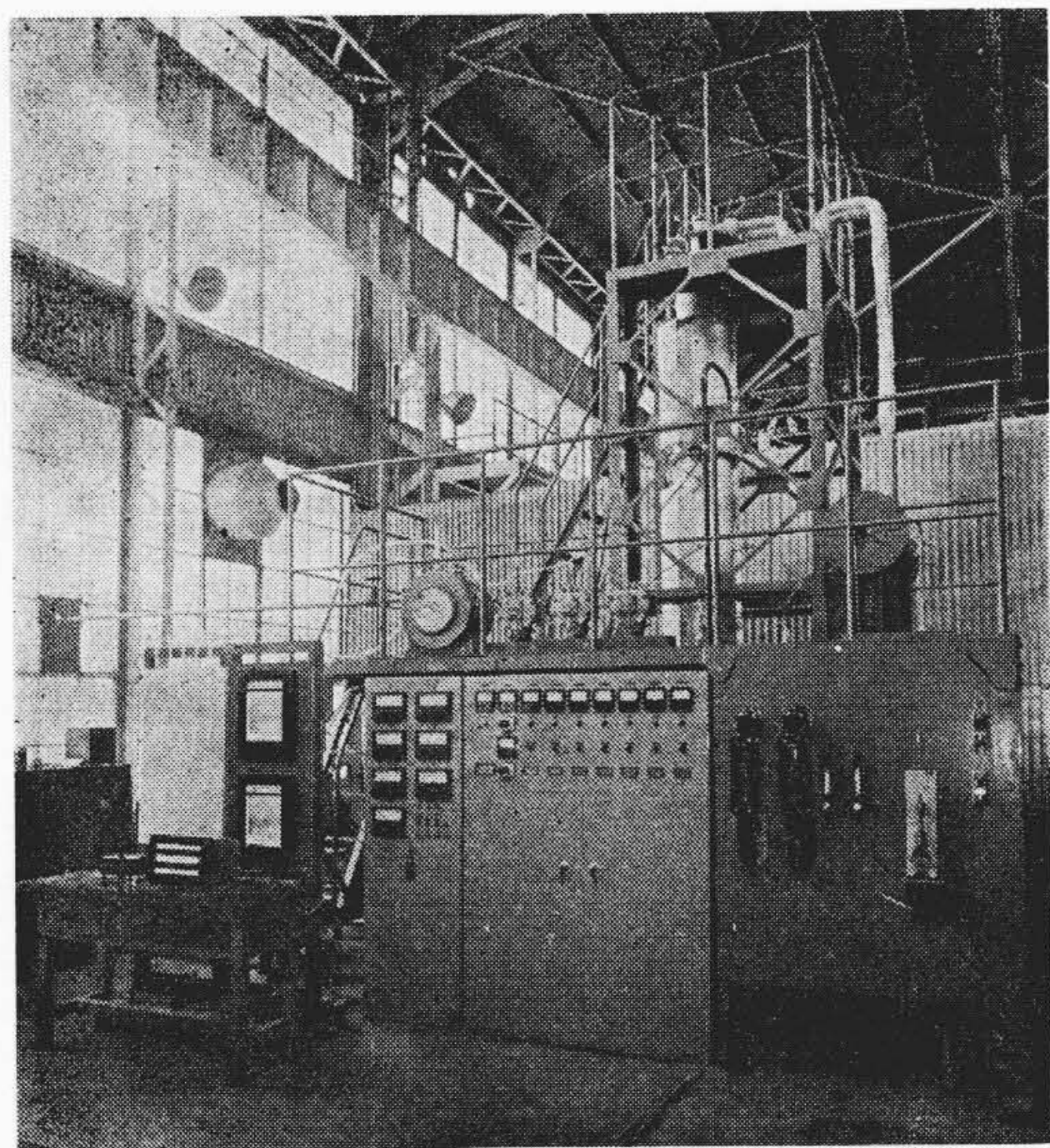


図2 実験装置

の分解を防ぐため 400°C 近辺に押えた。反応部の加熱には加熱部有効長さ 2,400 mm を 6 等分し、個々の出力が自動調節されている電気炉を用いた。各炉の設定温度は炉出口に相当する場所の反応管内での測定温度である。反応部の熱分解によりできた反応生成物は定常態になるまでは直接水噴射により急冷し、洗浄塔で気液分離したのちガス成分はバーナで焼却した。性能測定時には反応部よりの分解生成物全量を分解油凝縮器に導き、ここで水を用いて 0°C 付近まで冷却して液状生成物を凝縮させたのち、分解ガスはガスメータで定量するとともに一部をサンプリングしてガスクロでの組成分析、比重の測定などを行なった。一方、凝縮器中の液状物に対しては遠心分離機で水と油分を分離して定量したのち、油分に対してはガスクロでの組成分析のほか、炭素、水素の元素分析および平均比重測定などを行なった。

4. 実験方法

実験の際は反応温度および滞留時間を変化させ、これらの因子が熱分解生成物にどのように影響するかを検討した。反応温度の変化範囲は 650~900°C 間である。滞留時間を変えるには反応部の温度分布を規定の値に保ちつつ原料供給量を変え、管内流速を変化させた。実験中希釈水蒸気は原料に対し重量比で 0.7 一定とした。実験条件を変えると反応管内の温度は 30 分から 1 時間で安定するので、その状態で温度分布、分解ガスおよび分解油量を定量した。またこれと同時に両者のサンプリングを行ない組成、密度および分解油の C/H を測定した。

実験に用いた原料の軽油は市販のディーゼル軽油である。表1および図3にその性状および蒸留曲線を示す。参考のため API 方式で求めた平均分子量、特性係数もあわせて示した。われわれの使用した軽油組成は中間基系である。これらの値から実験分子式を求めると $\text{C}_{15.46}\text{H}_{29.02}$ となる。分解生成物の各成分を検定するにはガスクロを用い絶対検量線法で分析した。表2は分析条件を示したものである。採取した分解ガス中には表2の分析条件では検出し得ない C_5 以上の成分が含まれているので、ガス分析とは別に比重ビンを用いてガス密度の直接測定を行なった。分解油の C/H は島津有機元素微量定量分析装置 UM-3 形により炭素および水素量を測定し求めたものである。次に温度分布のある場合の滞留時間については実験時の反応温度を決め、この温度に対する有効反応管長さを Watson 氏ら⁽⁶⁾の方法により(1)式で求め、この部分を通過する分解ガス、

表1 軽油の性状

試料名称	ディーゼル軽油	S	1.11 W%
反応性	中	N	0.35 W%
比重(15/4)	0.838	C/H	6.35 W%
セタン価	56	組成分析	
引火点	80℃	芳香族	26.3 Vol. %
粘度(30℃)	3.5 CS	オレフィン	0.1 Vol. %
流動点	-17.5℃	飽和分	73.6 Vol. %
残留炭素	10% 残油 0.01W%	平均分子量	215
元素分析		実験式	C _{15.46} H _{29.02}
C	85.81 W%	特性係数	11.8
H	13.52 W%		

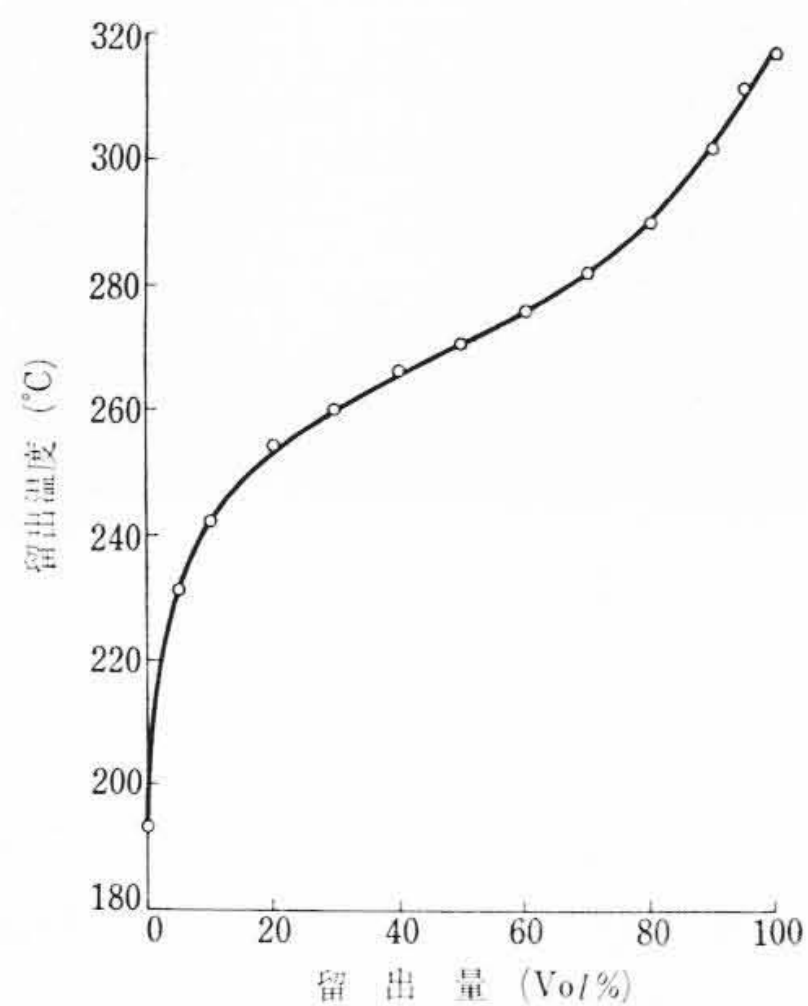


図3 軽油の蒸留曲線

分解油、希釈水蒸気のそれぞれのモル数より(2)式のように計算した。

$$L_e = e^{\frac{E}{RT_e}} \sum_{i=1}^{n-1} \frac{e^{-\frac{E}{RT_i}} + e^{-\frac{E}{RT_{i+1}}}}{2} \times \Delta L \quad \dots (1)$$

$$\theta = \frac{SL_e}{(M_P + M_O + M_S) \frac{RT_e}{P}} \quad \dots (2)$$

なお計算では ΔL : 0.2 m, n : 13, T_e : 調節計に設定した反応温度とし、 E は 60 kcal/mol と仮定して用いた。

次に分解生成物の収率は原料の単位重量から生成される各成分の重量とし、反応部出口で測定した分解ガス量とその分析値から求めた。たとえばエチレンの場合には

$$Y_{C_2H_4} = \frac{V_P \cdot X_{C_2H_4} \cdot \gamma_{C_2H_4}}{W_F} \times 100 \quad \dots (3)$$

となる。液状生成物の収率もガスの場合と同様生成した分解油量とその組成より求めた。たとえばベンゼンの場合

$$Y_{C_6H_6} = \frac{(W_F - W_P) \cdot X_{C_6H_6}}{W_F} \times 100 \quad \dots (4)$$

とした。

5. 実験結果

5.1 反応部温度分布

図4は実験時における典型的な反応管温度分布の一例を示したものである。入口から700, 1,500 mmの点で30~60℃の温度降下を生じたが、これは加熱炉フランジ接合部のためである。これらの温度分布より(1)式を用いて求めた有効反応管長さを図中に表示した。反応部の温度はほぼ均一に保たれたものと考えることができる。

5.2 ガス転化率

目的とするオレフィン収率はガス転化率とオレフィン各成分の濃度に大きく関係する。図5は反応温度と滞留時間を変えた場合のガス転化率の変化を示したものである。なおこの場合の転化率とはガ

表2 分解ガス、分解油の分析

分析対象物	H ₂ O ₂ N ₂ CH ₄ CO	C ₁ ~C ₄ 炭化水素ガス	ベンゼン トルエン キシレン スチレン エチルベンゼン ナフタリン インデン
ガスクロ形式	日立 KGL-2B	日立 KGL-S	日立 KGL-2B
検知器	熱伝導形 モレキュラシーブ	熱伝導形 スクリーン付活性 アルミナ	水素炎イオン化形 ゴーレイカラム
カラム長さ	13X 2 m	3 m	U-45 45 m
カラム温度	40℃	40℃	50℃ ただし ナフタリン)115℃ インデン
キャリアガス	Ar	H ₂	Ar
キャリア流量	30 cc/min	45 cc/min	

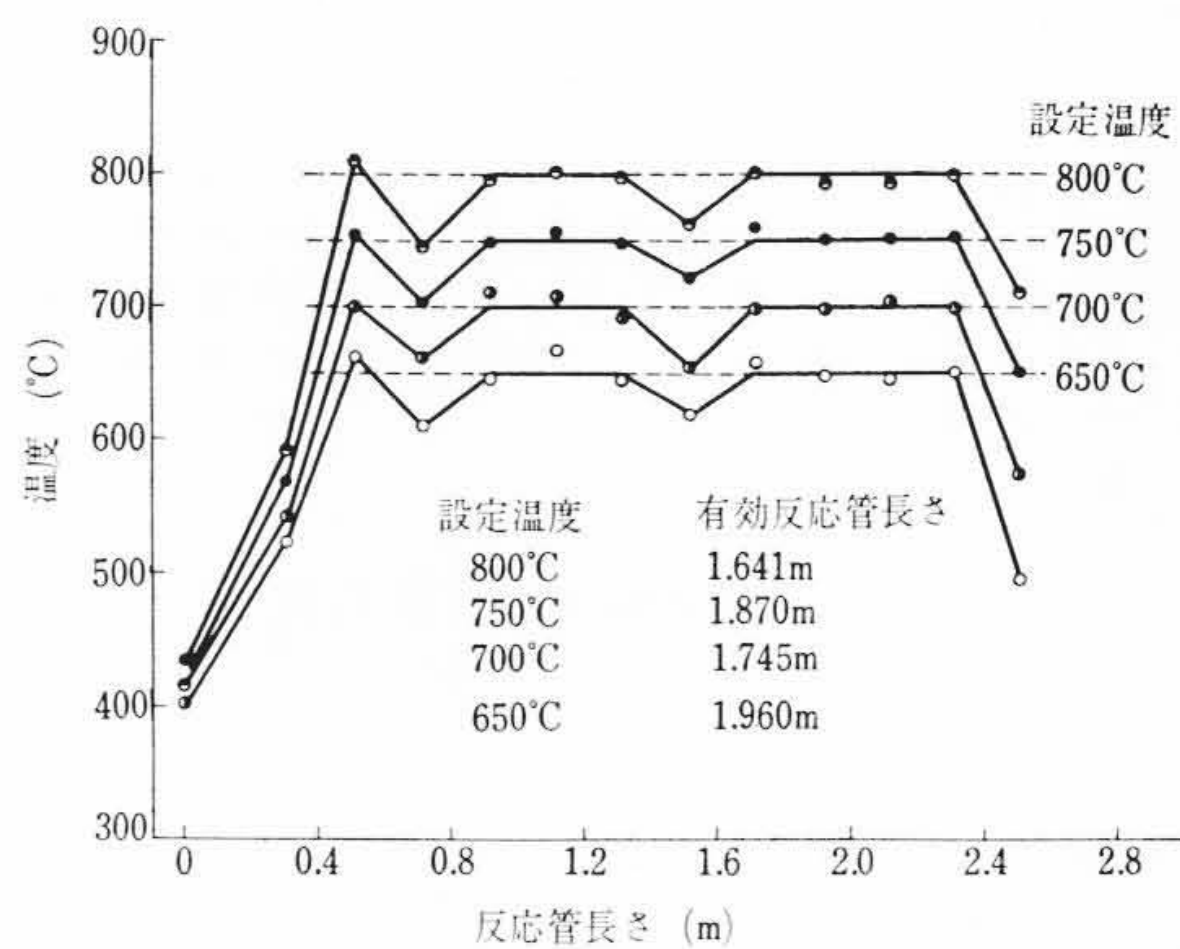


図4 反応管内温度分布

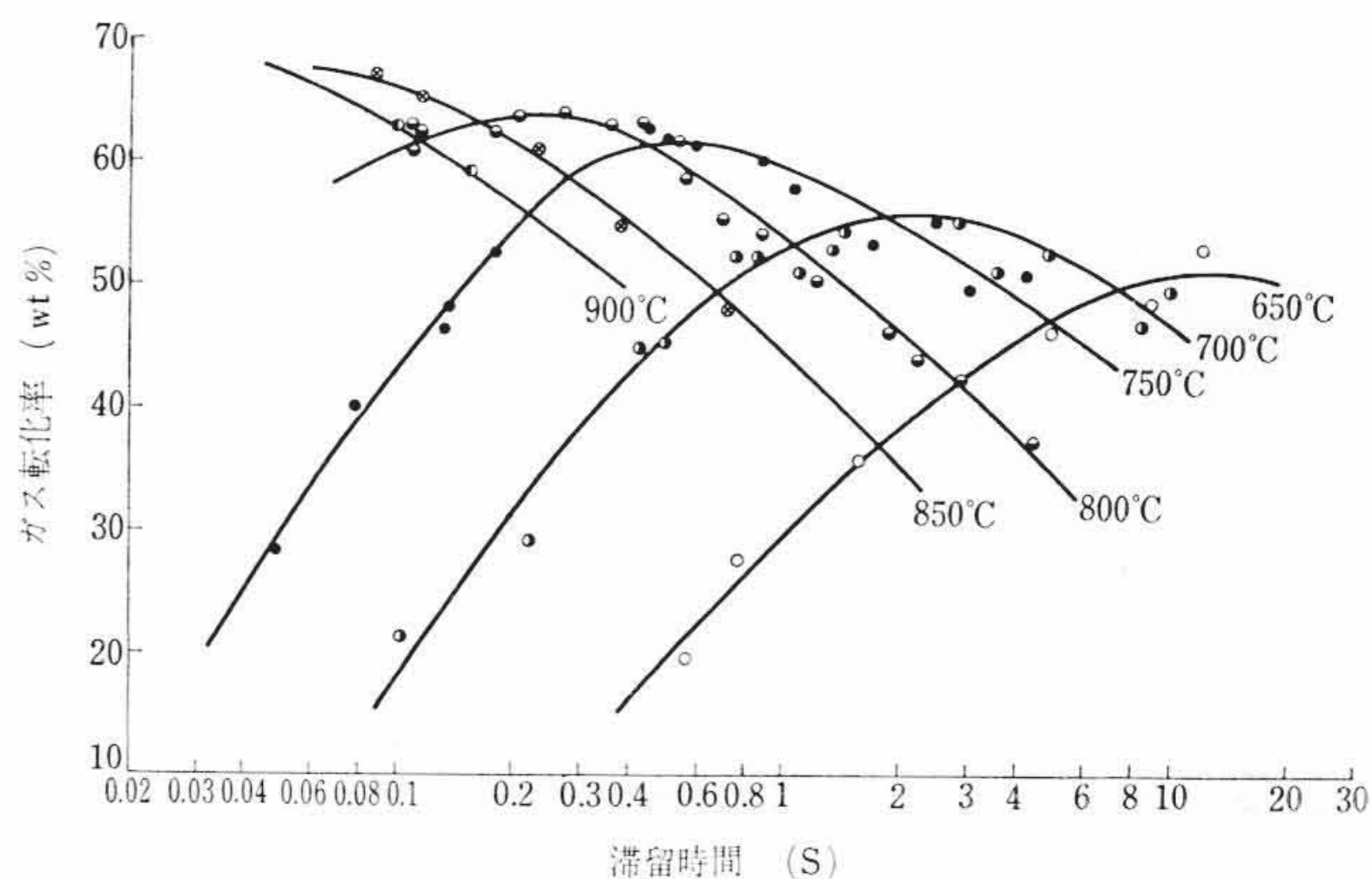


図5 ガス転化率

スメータで測定した分解ガス量とガス密度からガスの重量流量を求め、これと供給原料の比を百分率で示したものである。ガス転化率は分解が進むにつれて大きくなるが生成物の重縮合による液状あるいはタール性物質も増加し始めるのである点で最大値となる。熱分解あるいは重縮合反応は反応温度に強く影響されるので、転化率の最大値およびその場合の滞留時間は各反応温度によって大幅に違ってくる。なお原料中の安定な成分と考えられるアルキル芳香族なども高温になるとかなり分解するので、最大転化率は反応温度の増加とともに少しずつ大きくなっている。

5.3 分解ガス組成

図6は反応温度800℃の場合に得られた分解ガス組成の一例を示したものである。分解ガスの組成は滞留時間が短い場合、すなわち低転化率領域では一定の組成に近づくが、これは炭化水素の初期の熱分解反応ではC₄以下の成分のガスがほぼ一定の割合で生成されることを示すものと考えられる。この領域で得られる分解油はほぼ

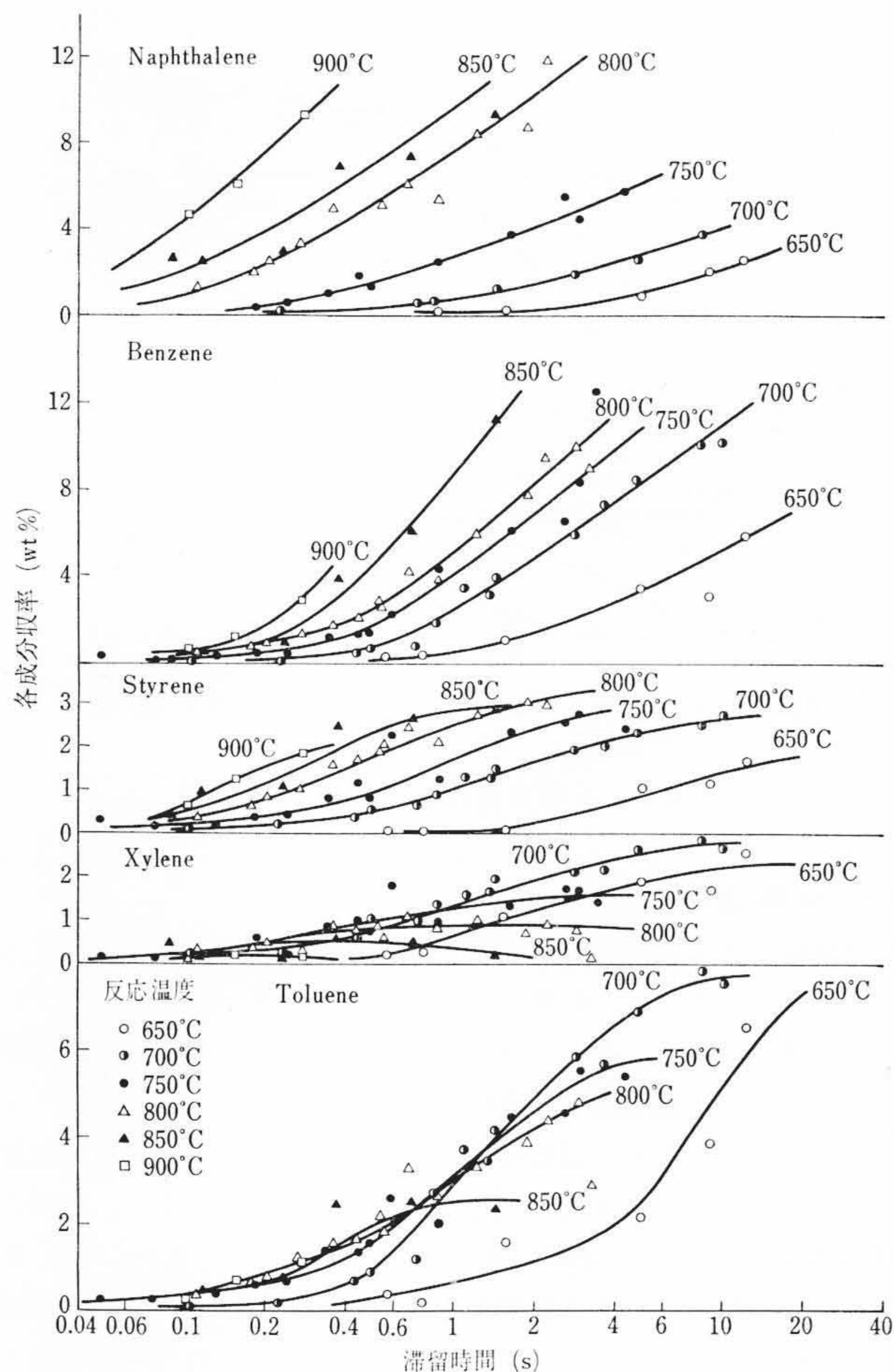


図9 主要液状生成物の収率

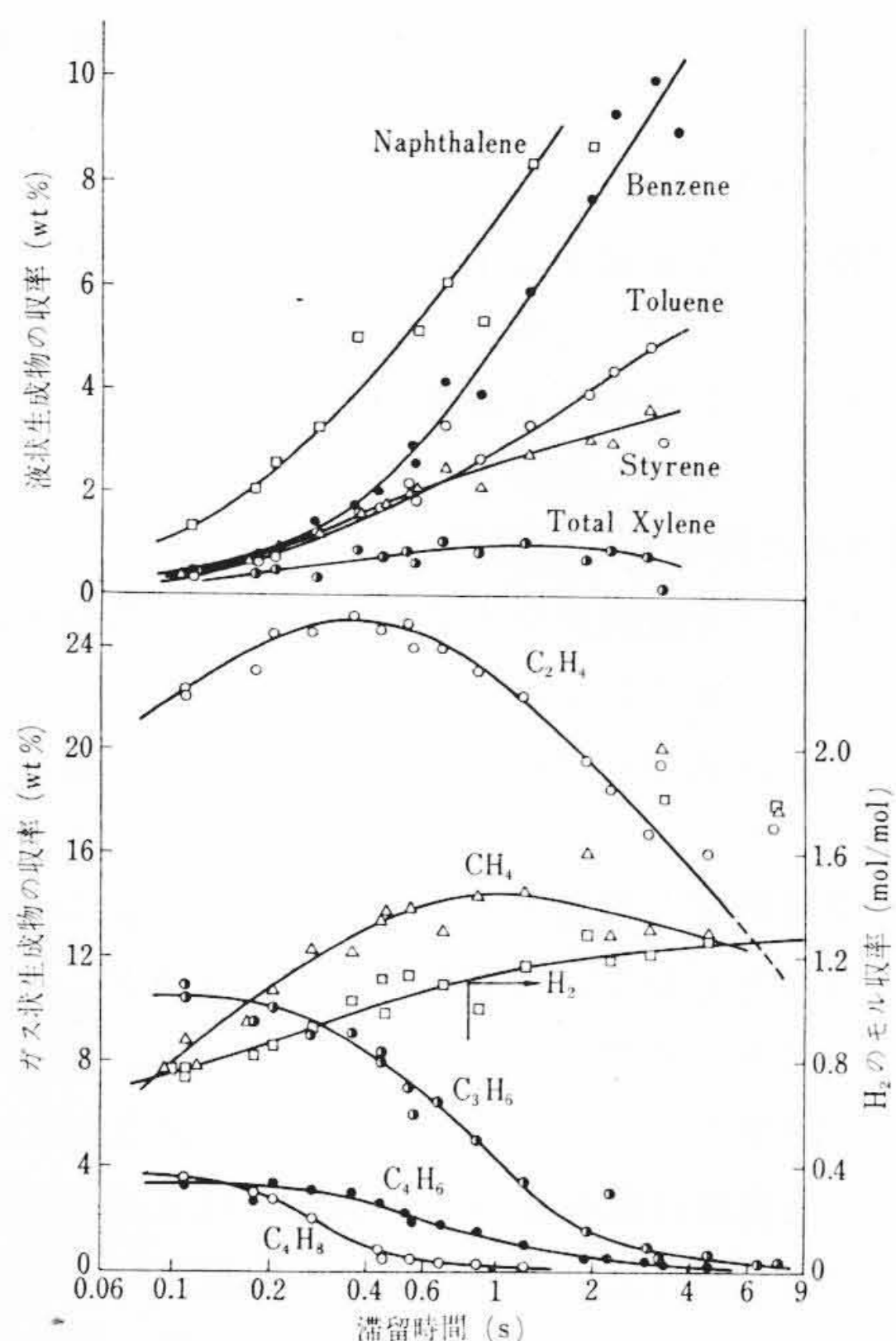


図10 主要生成物収率の変化 (800°C)

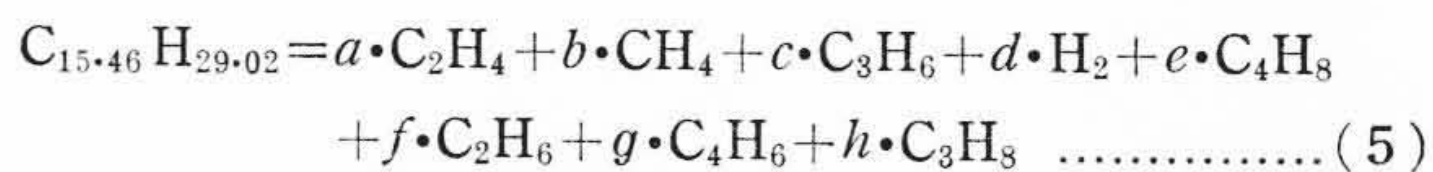
図10はエチレンの減少とともにナフタリンが増加し始め、この傾向をよく表わしている。特にエチレン、ブタジエンがほとんど同時に減り始めることはこの説の妥当性を示すものと考えられる。メタン、水素などは熱分解の最終生成物であるためかなり生成するが、分解が進んでくると脱メタンより脱水素反応が多くなるためメタンは減少し始める。

6. 反応のシミュレーションモデル

炭化水素の熱分解反応は前述したように遊離基による複雑な反応が逐次あるいは併発的に進むので、その分解生成物を予測することは非常に困難である。軽油は表1および図3に示したように炭素数10~20の間にあるパラフィン、オレフィン、ナフテンおよび芳香族の混合したものであり、このような混合物の各成分に対し遊離基などの素反応式を適用し、反応速度論的な手法で分解生成物を推定することは反応解析をいたずらに複雑にするのみで賢明な方法ではない。そこでわれわれは簡略化した方法である富永氏、功刀氏らの方法を参考にし、実験結果を用いて次のような反応のシミュレーションを行なった。

6.1 軽油の初期分解反応 (第1段階反応)

原料の軽油は熱分解によりほかの成分に転化するが、混合成分である軽油の転化率を決めることは不可能である。そこで軽油からC₄以下の軽質成分に転化したもののみで軽油の転化率を定義した。まず軽油はC_{15.46}H_{29.02}の実験式をもつ単一成分であると仮定し、C₄以下の軽質成分には初期反応領域では一定の比率で転化するものとする。



なお初期反応では上記以外の軽質分はトレース程度しか存在しなかったものでいずれも無視した。(5)式による軽油の反応速度 r は

$$r = \frac{dx}{d\theta} = k_f \cdot p_f = k_f \cdot P \cdot \frac{n_f}{n_t} \quad (6)$$

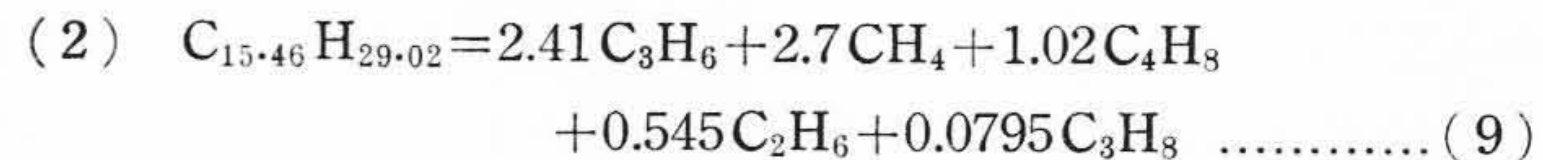
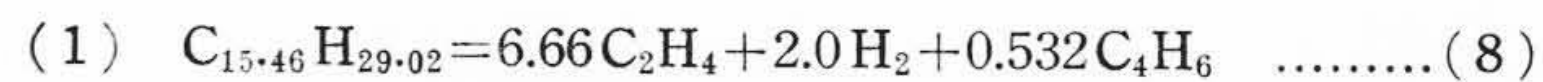
したがって

$$k_f = \frac{1}{P \cdot \theta_x} \int \frac{n_t}{n_f} dx \quad (7)$$

となり軽油の第1段階反応速度定数を求めることができる。ここで(5)式による生成物の選択率 $a \sim h$ は普通反応温度により変化しないものとして取り扱われているが、われわれの結果では反応温度によりかなりの差が認められたので(5)式を便宜的に次の二つのグループに分けて考えた。

温度とともに選択率の大きくなるもの……C₂H₄, H₂, C₄H₆
 温度とともに選択率の小さくなるもの……C₃H₆, CH₄, C₂H₆, C₄H₈, C₃H₈

実験結果および物質収支を用いて選択率を決めて反応式を求めると



次に(8),(9)式の反応速度および反応速度定数 r_1 , r_2 , k_1 , k_2 を(6)式および(7)式により求めると

$$r_1 = k_1 n_f (P/n_t) \quad (10)$$

$$r_2 = k_2 n_f (P/n_t) \quad (11)$$

$$k_1 = 1.45 \times 10^{13} \exp(-55630/RT) \quad (12)$$

$$k_2 = 1.50 \times 10^{12} \exp(-50560/RT) \quad (13)$$

となる。

6.2 軽油の第2段階反応

初期分解生成物の再反応としては富永氏、功刀氏らの式を参考にし、次のような脱水素、脱メタン、水添反応およびオレフィンの重縮合反応を考えた。

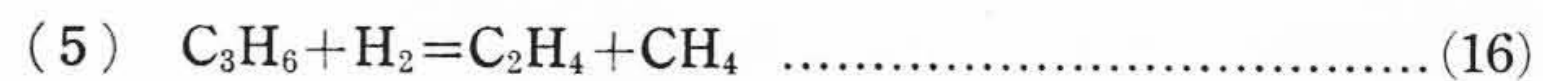
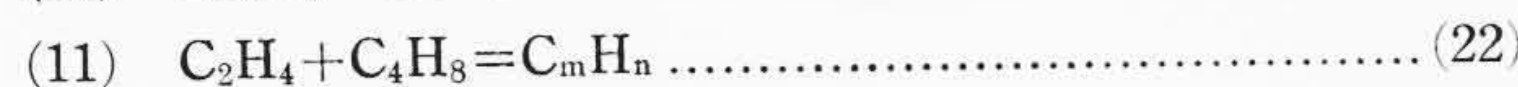
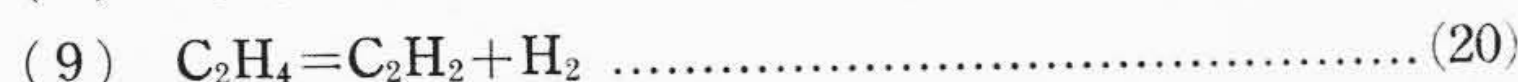
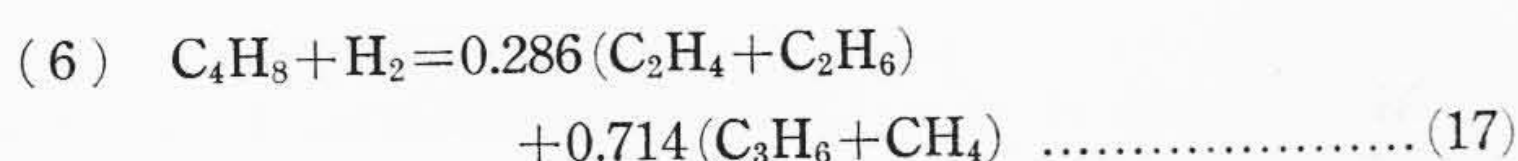


表3 反応速度および反応速度定数

r_i (mol/s)	A_i (mol/s·atm)	E_i (kcal/mol)
$r_1 = k_1 \cdot n_f \cdot (P/n_t)$	1.45×10^{13}	55.6
$r_2 = k_2 \cdot n_f \cdot (P/n_t)$	1.50×10^{12}	50.6
$r_3 = k_3 \cdot n_{C_2H_6} \cdot (P/n_t)$	7.44×10^{17}	78.4
$r_4 = k_4 \cdot n_{C_2H_4} \cdot n_{H_2} \cdot (P/n_t)^2$	5.61×10^{14}	63.6
$r_5 = k_5 \cdot n_{C_3H_6} \cdot n_{H_2} \cdot (P/n_t)^2$	1.26×10^{13}	59.9
$r_6 = k_6 \cdot n_{C_4H_8} \cdot n_{H_2} \cdot (P/n_t)^2$	2.67×10^{14}	62.4
$r_7 = k_7 \cdot n_{C_4H_8} \cdot (P/n_t)$	3.12×10^{13}	67.3
$r_8 = k_8 \cdot n_{C_3H_8} \cdot (P/n_t)$	1.15×10^{17}	72.7
$r_9 = k_9 \cdot n_{C_2H_5} \cdot (P/n_t)$	2.00×10^{15}	76.2
$r_{10} = k_{10} \cdot n^2_{C_3H_6} \cdot (P/n_t)$	1.91×10^{12}	44.4
$r_{11} = k_{11} \cdot n_{C_2H_4} \cdot n_{C_4H_8} \cdot (P/n_t)^2$	1.79×10^{11}	39.8
$r_{12} = k_{12} \cdot n_{C_2H_4} \cdot n_{C_4H_6} \cdot (P/n_t)^2$	1.68×10^{10}	37.4
$r_{13} = k_{13} \cdot n_{C_2H_4} \cdot n_{C_2H_2} \cdot (P/n_t)^2$	1.00×10^{10}	37.4

表4 物質収支式

- $\frac{d}{d\theta}(n_f) = -(r_1 + r_2)$
- $\frac{d}{d\theta}(n_{C_2H_4}) = 6.66r_1 + r_3 - r_4 + r_5 + 0.286r_6 + r_8 - r_9 - 2.4r_{11} - r_{12} - r_{13}$
- $\frac{d}{d\theta}(n_{H_2}) = 2.0r_1 + r_3 - r_4 - r_5 - r_6 + r_7 + r_9$
- $\frac{d}{d\theta}(n_{C_4H_6}) = 0.532r_1 + r_7 - r_{12} + r_{13}$
- $\frac{d}{d\theta}(n_{C_3H_6}) = 2.41r_2 - r_5 + 0.714r_6 - r_{10}$
- $\frac{d}{d\theta}(n_{CH_4}) = 2.7r_2 + r_5 + 0.714r_6 + r_8 + r_{12}$
- $\frac{d}{d\theta}(n_{C_4H_8}) = 1.02r_2 - r_6 - r_7 - r_{11}$
- $\frac{d}{d\theta}(n_{C_2H_6}) = 0.542r_2 - r_3 + r_4 + 0.286r_6$
- $\frac{d}{d\theta}(n_{C_3H_8}) = 0.0795r_2 - r_8$
- $\frac{d}{d\theta}(n_{C_2H_2}) = r_9 - r_{13}$
- $\frac{d}{d\theta}(C_m H_n) = r_{10} + r_{11} + r_{12}$



反応(6)式による C_4H_8 の水添反応は C_2H_4 と C_2H_6 へ28.6%, C_3H_6 と CH_4 へ71.4%とそれぞれ一定の割合で転化するものとした。 C_3H_8 は反応(8)式による脱メタン以外に脱水素反応も考えられるが、これらの量はわずかであるのでここでは省略した。反応(10)~(13)式はオレフィンの重縮合による液状物の生成を示したもので、生成物の実験式 $C_m H_n$ はその組成にはふれず元素分析よりその実験式のみを決めた。(8), (9)式および(14)~(24)式の化学量論に対し分圧で定義した反応速度式は表3に示すとおりである。これらの式中の反応速度定数 k_i は温度の関数として次式で示される。

$$k_i = A_i \cdot \exp(-E_i/RT) \quad (25)$$

これらの値としては最初既往の値をそのまま用いたが、実験と計算結果を合わせるため一部修正した。使用した反応速度定数の A_i および E_i の値を表4に併記した。

以上の軽油分解反応モデルにおける各生成物の物質収支は関係する化学量論式に従い表4に示すようになる。そこでこれらの式を解けば滞留時間に対する各成分の生成モル数を知ることができる。われわれはRunge-Kutta-Gill法を用いて反応モデルの計算プログラ

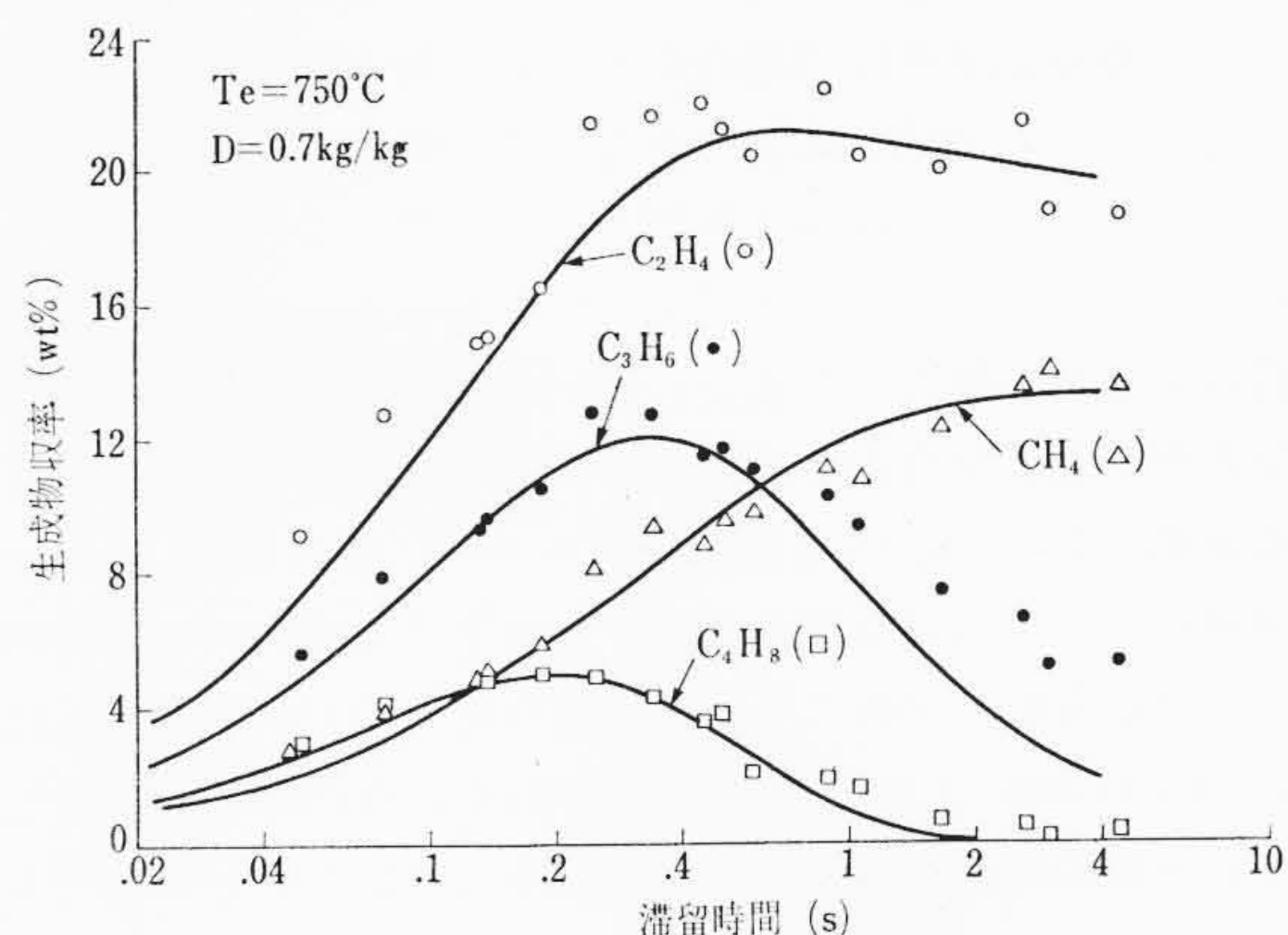


図11 反応モデルの計算結果 (750°C-1)

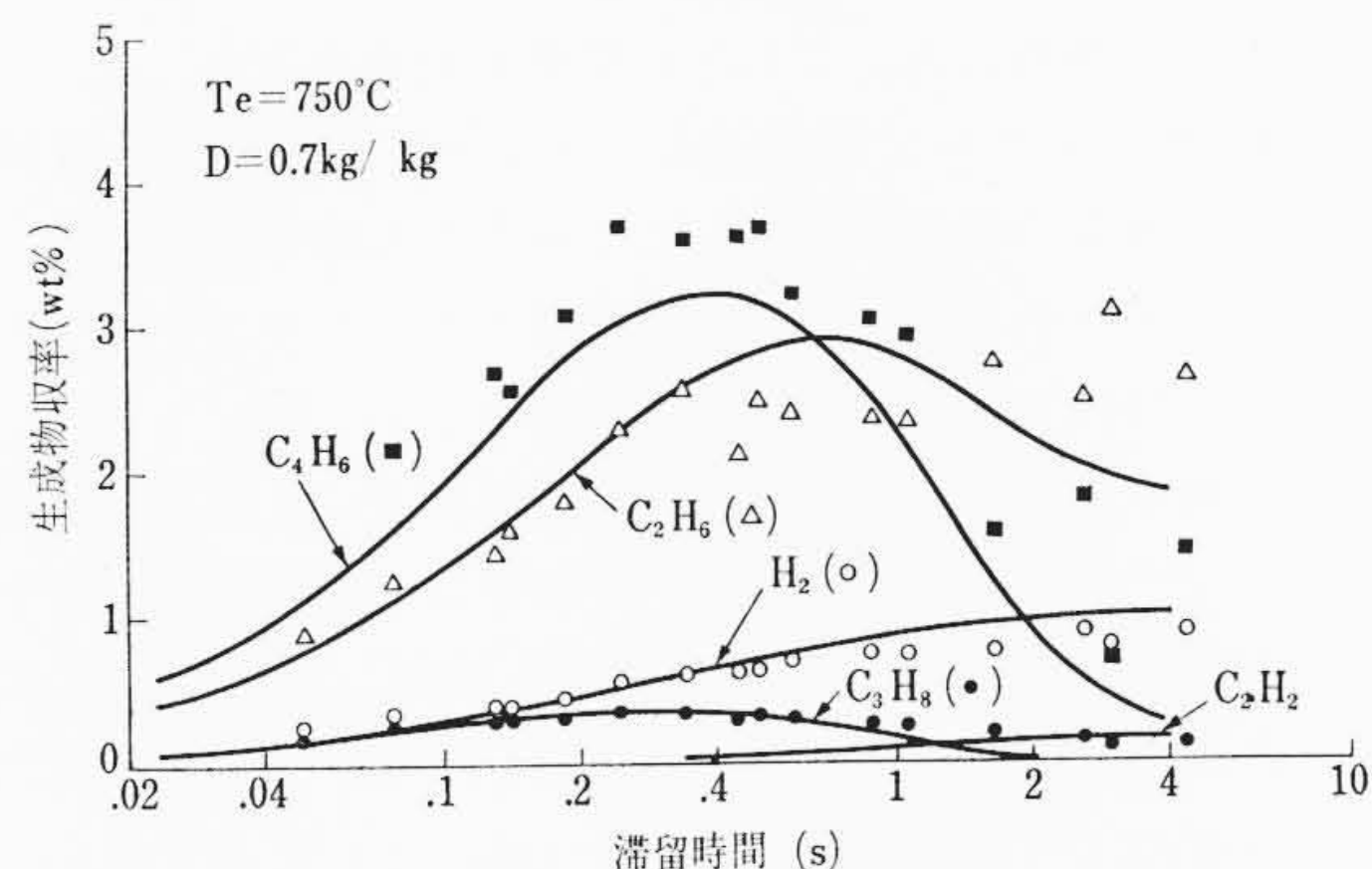


図12 反応モデルの計算結果 (750°C-2)

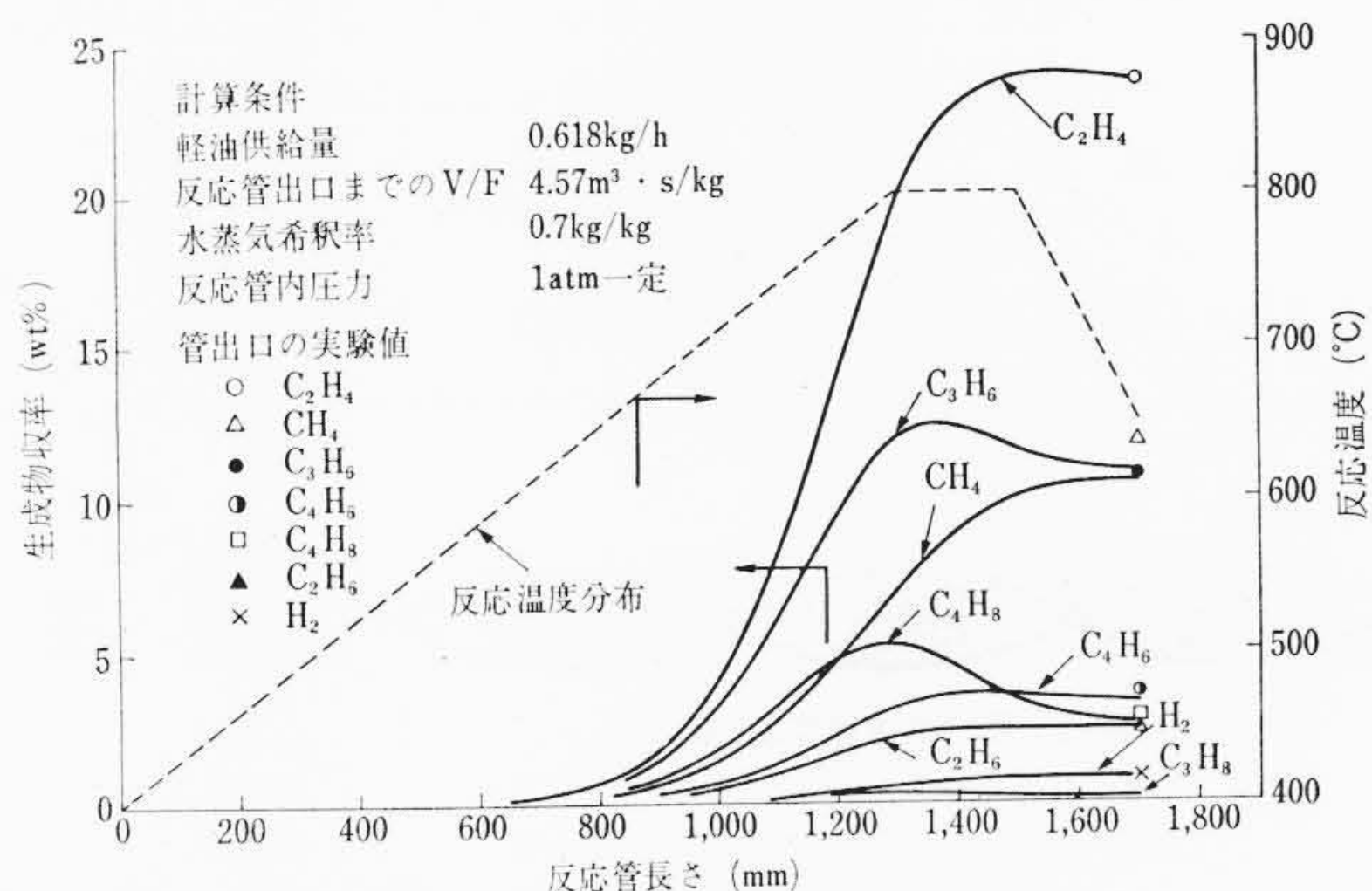


図13 反応管軸方向の生成物収率分布

ムを作り、反応温度、圧力、水蒸気希釈率、滞留時間の計算幅および初期値などを与え、HITAC 5020を用いて種々の条件下における分解生成物の計算を行なった。

7. 実験と計算結果との比較

以上の反応シミュレーションモデルを用い、650~900°Cの温度範囲で種々の実験条件を与え、おのおのの場合の計算を行なった。反応温度の低い場合には低転化率領域のデータも数多く得られ精度の高いものとなったが、850°C, 900°Cでは実験点も少なく、かつそれらのデータがエチレン収率最高点をすぎた過分解領域に集中したため正確な比較はできなかった。しかし全体としてかなりよく一致させることができた。一例として反応温度750°Cの場合における実験結果と反応モデルによる計算結果との比較を示したのが図11および図12である。プロピレンがピークを過ぎて早く減衰する以外は、全

域にわたり実験結果をほぼ正確に表現している。なお実験では得られなかった850°C, 900°Cの場合のエチレン最高収率を本モデルで推定するとそれぞれ29%, 32%とかなり高い値になり、炉の加熱方式を検討すればエチレン収率はかなり高くできることが考えられる。

反応のシミュレーションモデルは化学量論式と反応速度定数および物質収支式を基礎にして成立しているため、温度分布、反応圧力、水蒸気希釈率などを自由に変えておのおのの影響を検討することができる便利がある。図13は反応温度を400°Cから800°Cまで一様に増加させたのち、出口温度を650°Cまで下げた場合の反応管内の各場所における分解生成物の分布を推定したもので、実測値とは反応管出口(1,700 mm) 1点でしか比較されていないがよく一致している。なお計算に用いた種々の条件は図中に併記したとおりである。

8. 結 言

以上軽油の熱分解について実験の結果と反応のシミュレーションモデルについて報告した。これらの結果を要約すると

- (1) 軽油はエチレン原料としてナフサに代わり得る原料であり、現在の管式炉を用いてじゅうぶん熱分解できる。
- (2) カーボン析出に関しては反応管内でナフサよりは多かったが、特にトラブルの原因にはならなかった。
- (3) 分解ガス組成は原料である軽油の組成に大きく影響されるので、ほかの場合とエチレン収率などを単純に比較することはできないが、本実験の場合850°Cで最高27%に達した。なお反応モデルからの計算では900°Cで32%になる。
- (4) 分解油は芳香族が多く、高温分解になればベンゼン、ナフタリンなどが急増する。
- (5) 反応のシミュレーションモデルを作り、種々の実験条件の場合を比較してほぼ一致させることができた。これは反応条件の検討、最適操作条件の決定などに有効である。

記 号 説 明

A: ひ ん 度 因 子 (—)
D: 水 蒸 気 希 釈 率 (kg/kg)
E: 活 性 化 エ ネ ル ギ ー (kcal/mol)
L: 反 応 管 長 さ (m)

M: モ ル 流 量 (mol/h)
P: 反 応 全 圧 力 (atm)
R: ガ ス 定 数 (cal/mol.°K)
S: 反 応 管 断 面 積 (m²)
T: 反 応 温 度 (°C, °K)
V: 容 積 流 量 (l/h)
W: 重 量 流 量 (kg/h)
X: 分 解 生 成 物 濃 度 (vol. %, Wt%)
Y: 分 解 生 成 物 収 率 (Wt%)
a, b, ...h: 初 期 分 解 生 成 物 選 択 率 (mol/mol)
k: 反 応 速 度 定 数 (mol/s. ata)
n: モ ル 数 (mol/Feed mol)
p: 分 圧 (ata)
r: 反 応 速 度 (mol/s)
x: 転 化 率 (—)
γ: ガ ス 密 度 (kg/m³)
θ: 滞 留 時 間 (s)

添 字

e: 有 効 反 応 b: 分 解 ガ ス
f: 原 料 s: 水 蒸 気
o: 分 解 油

参 考 文 献

- (1) F.O. Rice: J. Am. Chem. Soc. 53, 1959 (1931)
F.O. Rice: ibid 54, 3529 (1932)
F.O. Rice: ibid 55, 3035 (1933)
F.O. Rice: ibid 55, 4245 (1933)
F.O. Rice: ibid 56, 284 (1934)
- (2) S.B. Zdonik: The Oil and Gas Journal, June 26, 1967, p. 97
- (3) 富永, 功刀ほか: 化学工業協会第6回総合シンポジウム(昭42.11)
- (4) 富永, 功刀ほか: 化学工学, 33, 393 (1969.4)
- (5) M.R. Kitzen et al: Chemical Engineering Progress 65 (7), 71 (1969)
- (6) O.A. Hougen, K.M. Watson: Chemical Process Principles (John Wiley, 1947)



登録実用新案 第843310号

新 案 の 紹 介



高 橋 喜 美 雄 ・ 畑 征 夫
神 村 邦 夫 ・ 石 川 博 章

小 形 電 動 機 の 刷 子 保 持 装 置

この考案は刷子とその保持筒間に生じる間隙(げき)による刷子の傾きに起因する電氣的整流火花、およびほかの機械的振動による火花発生などをごく簡単な構造にて解決した小形電動機に最適な刷子保持装置を提供するものである。

すなわち、整流子片1の半径方向に走る直線と一致する中心線を有する支持物2を電動機のハウジング3に装着し、前記支持物2の中心線を平行に変位させた直線と刷子4の中心線とが一致するよう支持物2に刷子4を設け、かつ整流子片1に対して角度付刷子として圧接するようにしたものである。このように構成することによって、電動機の運転時刷子4は整流子片1に対しある角度αを成し角度付刷子となるのでバネ圧Pの内 $P_0 = P \tan \alpha$ の分力が刷子4を支持物2の一端に押し付け摩擦により振動発生を防止できる。この角度αは変位位置δをモールド作業時に変更するのみで容易にある範囲調整でき、さらにハウジング3の加工も上下同心で同径の穴であるので、一工程で仕上できる利点がある。

以上のように、きわめて簡単な構造で、整流を著しく安定にし刷子の寿命を長くすることができる。

(星野)

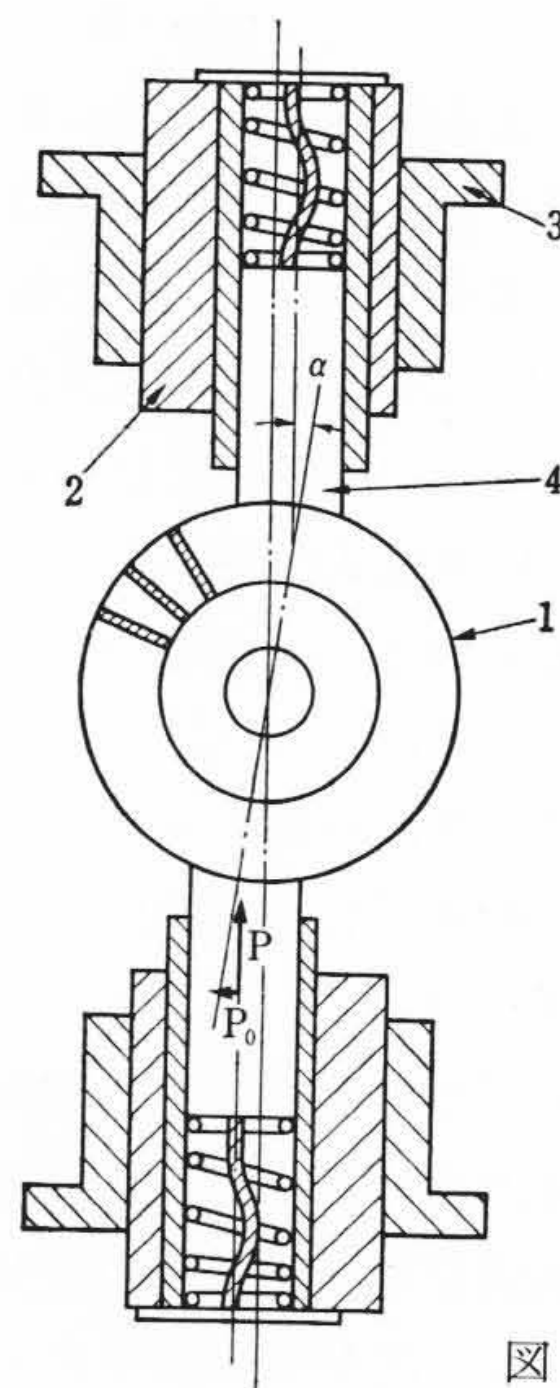


図 1