火 炎 反 応 に つ い て

五 味 真 平*

1 緒 言

火炎反応の正確な定義を著者は承知していないが、これは次のような二つの反応に分類することができると思う。

すなわちその一つは、目的生成物をつくる反応が発熱反応であって、反応が火炎状態で行なわれる場合であり、他の一つは、目的生成物をつくる反応が吸熱反応であって、この反応を高温で行なうために、火炎状態の燃焼反応の反応熱、またはその反応温度を利用する場合である。

前者に属するものの一例としては、塩素と水素の燃焼により塩化水素を合成する場合があり、後者に属するものとしては、炭化水素の部分燃焼によりアセチレン、エチレン等を製造する反応、および高温の燃焼ガス中に炭化水素を導入して熱分解によりアセチレン、エチレン等を製造する反応が挙げられる。

本稿においては、炭化水素の熱分解反応と火炎反応に関して概説し、特に高温の燃焼ガス中に炭化水素を導入して熱分解を行なう場合(狭義の火炎反応と呼ばれる)について、二、三の知見を述べてみよう。

2 炭化水素の熱分解技術と火炎反応

2.1 炭化水素の熱分解技術

石油系炭化水素を原料として、化学工業の重要な原料であるアセチレン、エチレン等を得るために、これまでに種々の熱分解方式が開発され工業化されたが、その主なものを挙げると表1のようになる。

表 1

分解方式	主 製 品	例
1) 外熱式熱分解	エチレン、プロピレン	S & W 方式
2) 内熱式熱分解		
部分燃焼方式	アセチレン(エチレン)	BASF 方式
火炎分解方式	アセチレン、エチレン	H. T. P. 方式
3) 接触式熱分解		
蓄熱炉方式	アセチレン、エチレン	Wulf 方式
流動接触方式	エチレン、プロピレン	Lurgi 方式
4) 電気式熱分解		
電弧方式	アセチレン	Huls 方式
プラズマ方式	アセチレン(エチレン)	Knapsack方式

ここに示された諸方式の中で、先に述べた火炎反応に属するものは、2)の部分燃焼方式と火炎分解方式である。そこで先ずこの二つの技術について、その概略と開発の歴史を紹介してみよう。

2.2 火炎反応による炭化水素熱分解

2.2.1 部分燃焼方式 メタンの部分燃焼によりアセチレンが生成されることは、1860年に、Berthelotにより発見されているが、その後、工業化のための研究は、1939年に Kaiser Wilhelm Instituteにおいて、Fisherらにより始められた。その方式は、メタンと酸素とを別々に予熱してのち、これを混合し、混合過程での着火を防止して、混合ガスを反応室に導き、ここで着火、部

分燃焼を行ない、その後急冷してアセチレンを製造するものである。この研究は BASF において、Sachsse, Bartlomé 等に引継がれて工業化が完成されたが、1948年以降、アセチレンと同時に併産する水素、一酸化炭素等の廃ガスの利用によるアンモニア、メタノール等の合成技術と結びついて、広く、アメリカ、イタリア、フランス、日本、ルーマニア、ソビエト等の国々において、つぎつぎに工場が建設され、現在では、この方式により生産されるアセチレンは、年間 30 万 t を越えるに到っている^{1,2)}。

一方この技術は、イタリアの Montecatini 社においても、1948年以後、Fauser 等により研究され、Novara にその最初の工業化プラントが建設された。彼らはその後、加圧下にて部分燃焼を行なうこと、およびナフサによる分解ガスの急冷でエチレンを併産することを提案している³⁾。

この部分燃焼方式は、最近 BASF において更に研究され、次のような新しい技術が開発された。

その一つは、原料メタンのかわりにライトガソリンまたはそれよりも低位の炭化水素を原料として、その部分燃焼によりアセチレンを製造するもので、1963年、Ludwigshafen に、日産 150 t のアセチレンを生産する工場が建設された。この技術の開発で、部分燃焼方式における原料の自由度が大きく上げられることになった。

また他の一つは、原油等の液状炭化水素を原料として、その中に加熱された酸素を吹込み、加圧下、液中における部分燃焼によりアセチレン、エチレンを製造する技術である⁴⁾。これは、上記の技術に加えて、更に広範囲の原料の使用を可能としたものである。

わが国においては、阪大堤教授により、1952年以来、減圧下におけるナフサの部分燃焼により、アセチレン、エチレンを製造する技術の研究が行なわれ⁵⁾、1960年以後、高分子原料開発組合および東亜合成株式会社において、パイロットプラントによる研究が実施されている。

以上は、いずれも酸素を用いてメタンから原油に到る種々の原料炭化水素の部分燃焼によりアセチレン(エチレン)を製造する技術であるが、その共通点として、アセチレン以外に水素、一酸化炭素等を含有する廃ガスを多量に併産するところに、工業的な特徴があるといえよう。

2.2.2 火炎分解方式 この方式の代表的なものとして、ドイツの Hoechst 社による HTP プロセスが挙げられる。これは水素等のガス状燃料の燃焼により生成する高温の燃焼ガス中に軽質ナフサを吹込み熱分解してアセチレン、エチン等を製造する技術である。Hoechst 社においては、1954年にその研究が開始され、1960年にその最初の工業化プラントが運転されている^{6,7)}。

またベルギーの SBA 社においても、1948年に研究が開始され、1962年に住友化学において、その最初の工業化プラントの運転がみられた。

* Shimpei GOMI, 呉羽油化株式会社:

わが国においては、千代田化工建設株式会社において行なわれてきた基礎研究に基づき、1960年に、高分子原料開発組合が組織され、パイロットプラントによる研究が重ねられたが、組合の一員である呉羽化学工業株式会社がその最初の工業化に着手し、1964年に最初の工業化プラントが建設され、運転されるに及んでいる。

またこの種の技術は、アメリカの Tennessee Eastman 社においてもパイロットプラントによる研究が行なわれている⁸⁾。

以上はいずれも、ガス状燃料の燃焼によって得られる高温の燃焼ガス中にナフサを吹込み、熱分解してアセチレン、エチレン等を製造する技術であるが、その工業的な特徴は、アセチレンおよびエチレンを同時に、かつ任意の割合に生産できること、および燃焼に分解の際に生成する水素、一酸化炭素、メタン等の廃ガスの大部分を循環使用するため、廃ガスの量が比較的少ないことにある。

このように、部分燃焼方式および火炎分解方式は、いずれもが酸素を用いる燃焼反応を利用して吸熱反応である炭化水素の熱分解反応を行なわせるものであり、これは、他の熱分解方式と比較すると、次のような長所および短所が認められる。

すなわち短所としては、酸素を使用することと、分解生成物が比較的多量の燃焼生成ガスにより希釈され、その濃度が低いこと、および燃焼生成ガス（とくに炭酸ガス）の共存が目的生成物の分離濃縮を困難にすること等が挙げられ、また長所としては、比較的簡単に高温多量の熱を供給できるため反応装置が小さく、したがってその設備費等も少なく、また原料炭化水素からの目的生成物の収量が比較的高いこと等である。

したがって、これらの技術は酸素の価格、分離技術の進歩の度合、およびアセチレン、エチレン、プロピレン等生成物の需要とその量的なバランス等の事情によって、他の諸技術と共に今後の工業的立場を競ってゆくものと思われる。

3 火炎分解方式の技術問題

図1 火炎分解装置

火炎分解においては、すでに述べたように、ガス状燃料と酸素との燃焼反応で得られる高温の燃焼ガス中に原料炭化水素を噴射し、燃焼ガスの有する熱エネルギーにより高温において原料炭化水素を分解し、アセチレン、エチレン等を得るものであり、したがってその反応器は、一般に図1に示されるような構造のものとなる。すなわち分解炉は、燃料と酸素の反応する燃焼室と、原料炭化水素の噴射孔、熱分解反応のための反応室、および反応を終結させるための冷媒の噴射孔を有している。そして一般には、燃焼室、反応室はともに高温に耐えるために、耐火物により内張りがされていることが多い。

この種の火炎分解装置において、目的とする分解生成物を収率よく得るためには、次のような条件が満たされる必要がある。すなわち

- 1) 燃焼室において、安定な燃焼が行なわれ、その結果適当な温度に調節された燃焼ガスが得られること。
- 2) 上記燃焼ガス中に、原料炭化水素が迅速かつ均一に噴射混合されること。
- 3) 反応室において、適当な反応温度^{*1} および反応時間^{*2} で熱分解反応が行なわれること。
- 4) 反応室出口において、反応終結のために反応ガスの迅速な急冷が行なわれること。

また実際にこれらの条件がそれぞれ関連して分解生成物の組成、収量に影響を及ぼすところに、この技術の複雑さがある。

そこで上記のうち、特に重要と思われる 1) および 3) に関して、以下に著者の知見を述べ、ご参考に供したいと思う。

3・1 燃焼反応

火炎分解では、普通燃焼室における燃焼は、極めて高負荷で行なわれる。これは燃焼室の壁面からの熱損失を少なくするためと、燃焼反応の安定化および燃焼生成ガスの流体力学的定常性のために必要となり、 1 m^3 当り 10^9 kcal に達する場合が経験されている。したがって燃焼室の構造は、このような高負荷において燃焼が安定に行なわれるように特殊な考慮を要求される。

次に燃焼生成ガスの温度とその組成の調節の問題であるが、目的生成物であるアセチレン、エチレン等を高い収量に得るためには、燃焼生成ガス中に、原料炭化水素と反応して酸化炭素、水を生ずる遊離の酸素およびラジカル類が、極力少ないことが必要である。

図2に、水素、メタン、一酸化炭素を主成分とする燃料を酸素で燃焼させ、その温度を水蒸気で調節した場合の燃焼生成ガスの平衡組成の一例を示した。図にみられるように、温度が高くなると原料炭化水素と反応する遊離の酸素およびラジカル類が増加し、実際に炭化水素からのアセチレン、エチレンの収量は低下する。

図2 燃焼平衡組成⁷⁾

^{*1} 反応温度は、燃焼ガスの温度とその量、および炭化水素の量、質、およびその予熱温度等により定まる。

^{*2} 反応時間は、反応室の容積とここを通過する全ガス量とその温度により定まる。

またこの平衡組成は、燃料の種類および酸素との量比によっても多少異なるが、温度による影響が大きく、燃焼室における温度調節の重要性を示しているといえる。実際には、多くの場合、燃焼の温度調節は燃焼室に導入される水蒸気の量の調節によって行なわれ、また燃焼温度と反応温度との温度差が熱効率を支配するため、燃焼温度はあまり低くなると熱経済の面から逆に不利な条件となるので、その中間の適当な条件が選ばれている。

3・2 炭化水素の熱分解反応

高温の燃焼生成ガス中に噴射された炭化水素が、どのように分解するか、また反応温度および反応時間が分解にどのような影響を与えるかということは、最も興味ある問題であり、また技術的に重要な問題である。

反応温度の問題に関しては、その一要因となる原料炭化水素に対する燃焼エネルギーの量比についてすでに詳細な報告がある⁶⁾のでこれに譲り、本稿では反応時間の問題について、著者の知見からその一端を紹介したい。図3に反応室内の反応状況を実測により求めたものの一例を示した。図は定常状態における反応室内の諸分解生成物の生成状況を示しているが、その表現としては、横軸に反応時間(反応室内の滞留時間)、縦軸に各分解生成物の収量(1時間当たりの流量)を示してある※3。この資料は、ナフサ処理量毎時 600 l の規模のパイロットプラントにおいて、反応室内のガスの採取により得たものである。高温の反応室内からのガスの採取は、数多くの研究者の非常な努力により可能となり、またそれは信頼できるものであった。

図3 反応室内状況

図にみられるように、原料炭化水素は、高温の燃焼生成ガス中に噴射されると、0.001 秒以内の短時間にその大半が分解されアセチレン、エチレン、メタンおよび水素となる。これに続いてエチレン、プロピレン、ブタジエン等の減少がみられるが、これはそれらの分子が更に小分子に分解されたり、脱水素されたりする反応を示し、これが一方で水素、メタン、アセチレンの増加とな

※3 図中カーボンタールについては観察によるその生成の傾向を示したもので、縦軸の尺度とは関係がない。

って現われているものと考えられる。一方ビニルアセチレン、ベンゼンおよびカーボンタール等の増加は、分解生成物の重縮合および過分解反応の存在を示し、またメチルアセチレン、アレン等にあまり変化の認められないのは、これらが前二者の中間の性質を有し、生成と消滅速度がほぼ一定なためと考えられる。

この反応室内の反応の様相は、反応温度等分解条件により多少異なったものとなるが、本質的な傾向には変りはなく、これ等諸々の生成物の生成状況は、興味深い多くの問題を呈示しているものと思われる。

3・3 原料炭化水素種類の問題

火炎分解において、アセチレン、エチレン等の収率におよぼす原料種類の影響は大きく、この問題に関してもすでに詳細に報告されている⁶⁾。その概略は次のとおりである。

原料には、アセチレン、エチレンの収率の多いこと、およびター生成量の少ないことからみて、*n*-パラフィンが好ましく、その中でも $C_7 \sim C_{10}$ が最適であり、ついで *n*-オレフィン、ナフテン等が良く、芳香族炭化水素は全く不適當で、むしろ煤の生成等のために有害となる。またイソパラフィンは分岐するメチル基の数に応じて悪くなり、これらの傾向が、分解条件がエチレンを多く製する場合(比較的低温)により明確に現われ、アセチレンを多く生成する条件(比較的高温)ではあまりみられなくなると報告されている。またこれらが、原料炭化水素の構造と反応条件におけるその分解機構に帰因するものとして、各原料別にその反応条件における C-C 切断反応、脱メチル反応、脱水素反応および分解生成物の重縮合反応等の度合が異なることにより説明されている。

4 火炎分解の実績

以上火炎反応の主題のもとに、炭化水素の火炎分解について述べてきた本稿のむすびとして、筆者らがこれまでに得たこの分解法での実績を紹介したいと思う。

表2は、高分子原料開発組合において、ナフサ処理量 1500 l/hr の規模を有するパイロットプラントにより得られた結果の一例である。原料には表3の成分を有するクエート原油からの軽質ナフサを用い、また燃料は分解生成ガスをそのまま用いた場合のもの

		表 2				
S & W 法 ^{9,10)}		火炎分解法			BASF 法 ²⁾	
原 料	重質ナフサ	軽 質 ナ フ サ			天然ガス	
反応温度(℃) ²⁾	(750)	850	1,000	1,100	1,250	1,500
反応時間(sec)	0.6~1.3	0.002~0.01				0.01
分解ガス組成 (vol%)						
CO	—	12.37	9.46	16.30	23.10	25.9
CO ₂	—	22.88	29.43	21.45	19.04	3.9
H ₂	11.0	23.20	25.30	27.50	33.30	54.8
CH ₄	28.0	11.13	11.00	10.90	7.13	4.4
C ₂ H ₂	0.0	2.00	6.10	9.62	11.53	8.0
C ₂ H ₄	25.8	18.59	14.69	10.50	1.82	0.3
C ₂ H ₆	8.6	1.03	0.19	0.0	0.0	0.0
C ₃ H ₆	15.4	2.42	0.56	0.35	0.0	0.0
C ₃ H ₄	0.0	0.77	0.54	0.51	0.19	0.08
C ₄ H ₆	} C ₄ 6.9	0.69	0.19	0.12	0.0	C ₄ H ₂ 0.1
C ₄ H ₄		0.19	0.12	0.21	0.09	0.05
C ₆ H ₆		—	0.21	0.23	0.64	0.42

収 率 (wt%)

C ₂ H ₂	0.4	4.7	16.4	24.6	40.2	28.0
C ₂ H ₄	22.2	47.5	42.4	28.9	6.8	1.1
C ₃ H ₆	12.0	9.3	2.4	1.5	0.0	0.0

a) 反応終結温度：物質熱収支より算出

である。また表にはエチレンの製法の代表例として S & W 法、アセチレンのそれとして BASF 法を参考資料として載せた。

表 2 に見られるように、火炎分解法は、その原料、反応温度および分解生成物の組成からみて、S & W 法、BASF 法の中間の位置を占めるものと考えられる。そして、表に挙げた四つの場合のように、アセチレン、エチレンを任意の割合に、しかも他の方法と比較して高収率に得られるという特徴は、アセチレンの製法としてはもとより、エチレンの製法としても注目されるべきものといわなければならない。

その意味において、筆者は、火炎分解法が今後の新しい工業

表 3 ナフサ成分表

原油	クエート
沸点範囲	34~122°C
比重 d_{4}^{15}	0.6640
平均分子量	100
パラフィン分	$\left\{ \begin{array}{l} n \text{ 50\%} \\ iso \text{ 38\%} \end{array} \right.$
オレフィン分	0
ナフテン分	10
芳香族分	2

環境において、アセチレン、またはエチレンの製法として再検討されるべきことを提唱し、これに関連した諸技術の進歩を期待して止まないものである。

一文献一

- 1) *British Chemical Engineering*, May (1960).
- 2) *Petroleum Refiner* 33, No.12, 160 (1954).
- 3) Paper by Giacomo Fauser, Given at Engineers Association of Italy, Nov. 19 (1959).
- 4) Section 4, Paper 9, PD 8, Sixth W.P.C. June(1963).
- 5) Section 4, Paper 26, PD 8, Sixth W.P.C. June(1963).
- 6) Section 4, Paper 5, Fifth W.P.C. (1959).
- 7) Section 4, Paper 12, PD 8, Sixth W.P.C. June(1963).
- 8) *Chem. Eng. Progress*, 54, 41 (1958).
- 9) *Oil & Gas J.* 54, Feb. 13, 98 (1956).
- 10) *Petroleum Refiner* 31, No.9, 220 (1951).

固体触媒の工学的問題

小林 晴 夫*

1 緒 言

固体触媒上での反応は次のような諸過程を経て進行している。

i) 触媒表面への反応物の拡散, ii) 触媒表面での吸脱着を含む化学反応, iii) 生成物の流体本体への逆向きの拡散。このうち i), iii) は物理的過程でさらに, a) 触媒粒子外部境界膜内の拡散, b) 触媒粒子の細孔内拡散, に分けられる。これらを総合した総括反応速度は、各速度過程の複雑な関数になる。

化学技術者が触媒を工業的に使用する際に、先ず必要なのは、ある必要な操作条件下でこの触媒がどれだけの反応速度を示すかということである。この触媒の性能は、触媒固有の活性（表面積当り）のほかに、触媒の比表面積、細孔分布、粒子径などの幾何学的因子に大きく左右され、またその程度は使用する反応条件（温度、流速、圧力、組成など）によって複雑に変化する。したがって、ある特定の反応条件下で測定した反応速度をそのまま反応装置設計の資料として用いることは危険であり、常にこれらの因子の影響を適切に考慮した上で用いなければならない。

逆にまた、実験室で触媒の活性を測定する場合には、これらの物理的過程の影響を受けないように周到な注意と巧妙な実験方法を用いて真の触媒固有の活性を測定することが重要である。後にのべるように、これらの物理過程が顕著に影響する場合には、見かけの反応次数、活性化エネルギーなども物理過程の影響のない場合と異なってくるし、複合反応ではその選択性も左右されるので、触媒反応そのものを追求する触媒化学者にとっても触媒の研究の十分な検討が必要である。これまで固体触媒の速度論的研究は非常に多いが、このような立場からの十分な検討がなされたものは比較的少なかったように思われるが、最近接触反応の実験法並びに実験用反応装置に関する報文も屢々目につくようにな

り、この方面の関心が高まってきたことはよろこばしい。

本稿では、触媒をある形状、大きさで使用する時、触媒上の諸速度過程がどのように影響されるかを中心にのべてみたい。触媒を使用する立場にある化学技術者にとって、触媒は単に与えられるものではなく、形こそ小さいがやはり反応装置と同じように設計しなければならないものである。その際の指針ともなればというのが筆者のねがいである。

2 触媒粒子外部における物質移動と熱移動

固体触媒表面には流体力学的な境界層が存在し、これを通しての物質および熱の移動が行なわれている。表面の化学反応によって消費される反応物あるいは生成される生成物の消費（生成）速度がこの境界層を通しての物質移動の速度に等しくなるように触媒表面上の濃度が保たれてこの系は定常状態となる。熱についても同様である。物質移動は分子拡散によって行なわれるが、これが表面反応の速度に比し十分に早ければ触媒表面上の反応物分圧 p_1 は流体本体内の分圧 p と等しくなるが、逆に非常に遅ければ 0 に近くなる。すなわち、反応物の触媒表面での分圧低下割合 $(p-p_1)/p$ は 0~1 の間にある。しかし生成物の物質移動が表面反応に対し十分遅く律速的であれば生成物については $(p_1-p)/p$ は 1 を越えていくらでも大きくなりうる。

流体の組成は流体本体の組成としてしか測定できないし、また触媒の表面温度を直接測定することも困難であるので、触媒表面では測定した組成、温度と異なった組成、温度で反応が進行している場合が非常に多い。最近吉田ら²⁾ は既往の多数の接触反応の実験結果を検討した結果、 $\Delta p/p$ は反応物に対し 0.0004~0.5、生成物に対し 0.001~8.0 なる範囲にあり、極めて多数の実験結果がこの物質移動抵抗を無視できない条件下で行なわれていることを示している。

この場合 $\Delta p (= p - p_1)$ は次式で与えられる。

* Haruo KOBAYASHI, 北海道大学工学部合成化学工学科：札幌市北 12 条西 8 丁目。