アルゴンプラズマによる石炭からアセチレンの生成

(昭和40年12月20日受理)

川名 善男・牧野 光男・木村 竜男*

プラズマの超高温を利用し、石炭からアセチレンを製造する技術の開発をめざし、まずアルゴンプラズマにより石炭からアセチレンが生成する場合の、アセチレンの生成と種々の実験条件との関係を求めた。さらに副生するカーボンの性状についても若干ふれた。使用したプラズマ発生装置は直流電源を持つ放電容量 20 kW のもので、反応室と急冷冷却室を持っている。石炭試料はアルゴンによりプラズマフレームに直角に吹き込まれ、生成ガスはガスクロマトグラフにより、カーボンはX線、電子顕微鏡などによりその性状を調べた。得られた結果の概要はつぎの通りである。(1) 石炭中の炭素に対し、最高 52% がアセチレンとなり、電力 1 kWh 当りのアセチレン収量は最高 7.4 g であった。(2) 高い反応率が得られないのは試料が十分にプラズマフレームの中に入らないためと考えられる。(3) 反応室とプラズマガンのノズル中に生成するカーボンは、やや結晶度の悪い黒鉛でデンドライト状をしている。

1 緒 言

プラズマの持つエネルギーは金属の切断、溶射、溶解、溶接などに最近広く利用されている。またロケット、ミサイルなどの高速飛翔体の研究、耐熱材料の試験、MHD 発電、電磁流体力学の研究、高温化学反応などに利用されようとしている。そこで著者らは石炭中の炭素と水素の比がアセチレンと同様に 1:1 に近く、また炭化水素を 3500°C 以上の高温で分解した場合、アセチレンが熱力学的に最も安定なことに注目し、石炭を原料としてアルゴンプラズマを用いて、アセチレンの直接製造を試み、一連の実験を始めた。

プラズマを利用してアセチレンを直接製造しようとする研究は、外国でもかなり行なわれているようであるが詳細は不明なものが多く、既報のものとしては、石炭を試料とした英国の石炭研究組合 (Bcura) の Bond ら¹⁾の簡単な報告、メタンを試料とした Temple 大学の Leutner ら²⁾のものがあるにすぎない。Bond らの場合はプラズマ用ガスとして純アルゴンを使用した場合、アセチレンの生成率は最高 20%、水素 10% 入りアルゴンを使用した場合、最高 45% である。しかし試料の供給速度が小さく、1 kWh 当りのアセチレン収量は問題にならないほど小さい。また Leutner らの場合ではアセチレン生成率 80% と高いが、試料供給速度は前者同様非常に小さい。

著者らは今回の実験でこれらの文献の結果より遙かに良好な結果を得ることはできたが、それでも 1 kWh 当りの最高アセチレン収量は、石炭試料で純アルゴンを用いた場合、7.4 g という少なさであった。しかしながら著者らは以下の実験によりこの値を、種々の実験条件を変えることにより、さらに高めうる見通しを得ることができた。

2 実 験

2.1 試 料

炭素に対する水素の割合が多く、なるべく酸素の少ない石炭として太平洋炭を試料として選んだ。表 1 が元素分析ならびに工業

表 1 太平洋炭の分析値

工業分析, %				
水分	灰分	揮発分	固定炭素	
6.1	10.0	45.6	38.3	
元素分析, % d.a.f.				
炭素	水素	窒素	硫黄	酸素
78.2	6.4	1.1	0.1	14.1

分析の結果である。

試料は奈良式粉碎機で粗粉碎し、ボールミルにておよそ 100 mesh 以下に粉碎して使用した。また著者らのプラズマガス化装置の性能を、Leutner らのものと比較するためメタンを試料とする実験を 1 回行なった。

2.2 装 置

著者らの使用したプラズマガス化装置は日本プラズマフレーム (株) 製のもので、図 1 がその全容ならびに一部を示す写真であり、そのフローシートが図 2 である。直流電源 (1) は容量 20 kW で、200 V の交流はここで整流され、コントロール盤 (3) に入り、運転開始時において、約 50 A、その後は適当な電流量に調整されてプラズマガン (5) に入りアークを発生させる。アーク電圧はアルゴンをプラズマ用ガスとした場合 17~21 V、水素 5% 入りアルゴンの場合 31.5 V 前後となる。この電圧は電極間隔あるいはガス流量によっても変化する。一方アルゴンガスはポンプ (2) より一次減圧器で 3 atm に調整され、コントロール盤 (3) に入り、ここでプラズマフレーム用と試料送込用に分けられ、それぞれフローメータにより適当な流量に調整されプラズマガンと試料供給器 (4) に送られる。プラズマガン内に入ったアルゴンガスは、ここでプラズマ状態となり、試料供給器よりアルゴンガスによって送られた石炭試料に作用しアセチレンを発生させる。試料供給器は一種の回転羽根フイダで、ホッパーの下に歯車をつけ、モーターでこれを回転させ、下に落ちた試料をアルゴンガスによりノズルの出口近くに送入する。プラズマガンは最大容量 20 kW で銅陽極 (12) とトリウム 2% 入りタングステン陰極 (13) が非移行型に配置されており、これらが冷却用ポンプ (11) により強制的に間接冷却されるようになっている。プラズマガンの先には試料とフレームの接触をよくし、また反応時間がある程度長くするためのカーボン製の反応室 (6) と生成したアセチレンが炭素と水素に再分解しないようにするための急冷冷却室 (7) が設けられている。冷却室の冷却は室内の冷却板一枚と室の外壁から行なわれるようになっている。冷却室内の圧力は

*1 Yoshio KAWANA, Mitsuo MAKINO, Tatsuo KIMURA
工業技術院資源技術試験所：川口市寿町。

1) R. L. Bond, I. F. Galbraith, W. R. Ladner, G. I. T. McConnell, *Nature*, 200, 1313 (1963).

2) H. W. Leutner, C. C. Stokes, *Ind. & Eng. chem.*, 53, 341 (1961).

図1 プラズマガス化装置

1: 直流電源, 2: アルゴンポンプ, 3: コントロール盤, 4: 試料供給器, 5: プラズマガン, 6: 反応室, 7: 冷却室, 8: ガス放出口, 9: 試料ガス採取器, 10: 真空ポンプ, 11: 冷却水ポンプ, 12: 陽極, 13: 陰極

図2 プラズマガス化装置のフローシート

+30~40 mmHg であるが、これはガス放出口 (8) の先端に逆流止めが付いているためである。生成ガスはガス放出口から放出されており、時々ガス採取器 (9) に採取され、ガスクロマトグラフにより分析される。また実験台の下には真空ポンプ (10) が入っており、装置の運転開始前に装置内の空気をアルゴンと置換できるようになっている。

装置の運転は、まず冷却用水タンクに水を満し、100 V と 200 V の電源を入れ、アルゴンポンプの減圧弁をあける気圧に調整する。この間に冷却室内の空気を真空ポンプで引いておき、アルゴンと置換する。そして試料ガス採取器 (5 本使用) をすぐ交換できるように準備しておく。これらを終了したならばポンプのスイッチを入れ冷却水を流し、整流器のスイッチを入れ、電流が運転開始時に約 50 A になるように電源コントロール盤上の出力調整ツマミをまわし、スタータスイッチを押す。プラズマフレームが発生したならば、これが安定であることを確認し、出力調整ツマミをまわし適当な出力にする。つぎに試料送入用アルゴンを第 2 流量計の目盛を見ながら調整し、試料供給器のモーターのスイッチを入れ、試料をプラズマフレームの中に送り込む。最後には生成ガスを試料ガス採取器に取ってガスクロマトグラフにかけ分析する。

実験時間は 15~20 分であるが、実験終了後冷却室を前後より開け内部のカーボンあるいは未反応炭を集め性状試験用とする。また試料を送入しない場合には装置は長時間安定に運転しうる。

2.3 実験方法

2.3.1 試料供給速度 アセチレン生成実験を始める準備として、試料供給量の測定、ガスクロマトグラフ運転の準備を行なった。試料供給量とモーターの回転数 (rpm) との関係を求めるべく、4, 6, 10 分間の 3 つの場合において 1 分間当りの試料供給量に大きな差が現われないことを確認し、以後モーターの電圧を変えることによってその回転数を変え、5 分間に供給される試料量を秤り、1 分間当りの試料供給速度を求めた。そしてモーターの回転数と試料供給速度との関係求めたものが図 3 である。1 分間のモーターの回転数が 6 回以上の所をとれば、回転数と試料供給量は直線関係にある。そこで以後の実験においてはモーターの回転数を測定し図 3 より試料供給速度を決めた。またモーターの回転数は、電源電圧が日によって変動し、モーターの抵抗も変わると考えられるのでモーターの電圧によってこれを決めず、直接ストップウォッチを用いて実験を行なうごとに測定した。

図3 モーターの回転数と試料供給速度の関係

2.3.2 アセチレン生成実験

(1) 試料の単位時間当りの供給量がアセチレンの収量あるいは石炭中の炭素からアセチレン中の炭素への変換率に対して、どのような影響をおよぼすかを調べるために、プラズマアーク容量 7.02~7.56 kW、プラズマフレーム用アルゴンガス 25 l/min、試料送入用アルゴンガス 4.3 l/min で一定とし、試料量を 1 分間に 0.4 g から 2.86 g まで変化させて実験を行ない、生成ガスをガスクロマトグラフで分析し、1 kWh 当りのアセチレン収量ならびに石炭中の炭素に対するアセチレンの生成率を求めた。

また文献と比較するため、プラズマ用ガスはアルゴンのままメタンを試料とし毎分 3.76 l 送入する実験と、プラズマ用ガスとして水素 5% 入りアルゴンを使用し、石炭を毎分 1.04 g 送入する実験を行なった。

(2) プラズマアーク容量がアセチレンの収量、生成率にどのような影響を与えるかを調べるために、アルゴンガスを (1) と同量、試料供給速度を 2.61~2.86 g/min で一定とし、プラズマ

アーク容量を 3.8 kW から 7.6 kW まで変化させ (1) と同様にアセチレンの収量, 生成率を求めた。

(3) 最後にプラズマフレーム用アルゴンガスの流量が, アセチレンの収量, 生成率および装置の運転に対して, どのような影響を与えるかを調べるために, アーク容量を 3.4 kW~3.8 kW, 試料供給速度を 2.63~2.79 g/min, 試料送入用アルゴンガスを 4.3 l/min で一定とし, プラズマ用アルゴンガスを 20 l, 25 l, 30 l/min と変化させたものについて (1) と同様にアセチレンの収量, 生成率を求めた。

(1)・(2)・(3)においてアーク容量, 試料供給速度が完全に一定とならないのは, プラズマガンあるいは試料供給器のモーターにかかる電圧が完全に一定とならないためである。またいずれの場合も運転時間は 15~20 分位である。

2・3・3 ガスクロマトグラフによる生成ガスの分析 著者らの使用したガスクロマトグラフは島津製 GC-2B 型で, 実験条件はカラム充填剤ジメチルスルホラン, キャリヤーガスは水素で流速 25 ml/min, デテクターならびにカラム温度 35°C である。最初に島津検量線ガスサンプラーを用いてアセチレンの検量線(図 4)を求めた。またこのガスクロマトグラフではガスの濃度の関係でアセチレン以外のガスの分析が十分でないので, 外部に依頼して

図 4 アセチレンの検量線

水素炎デテクターで分析してもらったものの一つが図 5 である。これはまだアセチレンが十分生成していない研究の初期のものであり, カラム充填剤は活性炭であるが, その後の実験による生成ガス分析によれば, メタンなどの割合はさらに少なくなっており, 他のカラム充填剤を使用した場合もアセチレン以外のガス濃度はアセチレンに比べ 1 桁以上小さくなっている。また著者らのガス

図 5 水素炎デテクターによる生成ガスの分析例

クロマトグラフでは充填剤にシリカゲルを使用しても無機ガスは測定にかからなかった。それゆえ島津 GC-2B 型ガスクロマトグラフによりアセチレンのみを分析し, 他のガスが全然生じなかったものと仮定してもアセチレンの収量にはあまり影響がないものとして以後の実験を行なった。また Bond らの結果¹⁾も生成ガス中の炭化水素の 95% 以上がアセチレンであることを示している。

アセチレンの収量はガスクロマトグラフによってアセチレンの濃度を求め, これとアルゴンガス流量とから計算した。(ただし石炭からはアセチレンのみが生じたものと仮定した。) また石炭中の炭素に対するアセチレン生成率は石炭の恒湿時の炭素割合と試料供給速度より石炭中の炭素の供給速度を求め, これに対するアセチレンとしての炭素の生成速度との比より求めた。参考のため行なったメタン試料の場合には $2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2$ の反応だけがおこり, アセチレンと水素以外のガスは生じないものと仮定し, 石炭の場合と同様にしてアセチレンの収量, 生成率を求めた。

2・3・4 副生するカーボン類の性状分析 生成するカーボンあるいは未反応炭はそのままの状態では X 線にかけ, また電子顕微鏡写真をとった。X 線測定は発生電圧 30 kV, 電流 15 mA で CuK_α 線を使用した。使用した電子顕微鏡は日本電子 (株) 製 JEM-6A 型である。

3 実験結果ならびに考察

3・1 試料供給速度を変化させた場合

試料供給速度を 0.4 g/min から 2.86 g/min まで変化させた場合の, プラズマアークエネルギー 1 kWh 当りのアセチレン収量と石炭中の炭素に対するアセチレンの生成率の変化を図 6 に示す。またその時のアセチレン濃度を図 7 に示す。これらの図より明らかなように, 石炭中の炭素に対するアセチレン生成率は試料供給速度が 0.4 g/min の場合 52% で最高であり, それより多くなると 30% 前後となり, 2.86 g/min に至って最低の 24% となった。また 1 kWh 当りのアセチレン収量は試料供給速度の増加と共に 1.2 g から 4.0 g まで増加し, 2.08 g/min と 2.86 g/min は同じ 0.4 g となった。この時のアセチレン濃度変化は当

図 6 試料供給速度とアセチレン収率の関係

A: 水素 5% 入りアルゴンを使用した場合
B: 石炭の代りにメタンを試料とした場合

図7 試料供給速度とアセチレンのガス中濃度の関係

A: 水素 5% 入りアルゴンを使用した場合
B: 石炭の代りにメタンを試料とした場合

然アセチレン収量と同様の関係を示し、試料供給速度の増加とともに 0.46% から 1.56% まで増加している。

図6ならびに図7のAは水素 5% 入りアルゴンを純アルゴンガスの代りに代用したもので、アセチレン生成率 59%, 1 kWh 当りのアセチレン収量 3.2 g, ガス中濃度 1.33% である。ただしこの時のプラズマアーク容量は 8.19 kW であった。またBはメタンを石炭試料の代りに使用したもので、生成率 90%, 1 kWh 当りのアセチレン収量 14.4 g, ガス中濃度 5.25% である。

ここで Bond らの結果³⁾を示すと、純粋のアルゴンをプラズマ用ガスとして使用した場合のアセチレン生成率の最高が 25%, 水素 10% 入りアルゴンを使用した場合の最高が 45% である。また試料供給速度は最高 1 g/min, アーク容量は純アルゴンの場合 6 kW, 水素 10% 入りアルゴンの場合 9 kW であることから、著者らの得た結果はプラズマ用ガスとして純粋のアルゴンを用いた場合においても、水素入りアルゴンを使用した場合においても、この文献のアセチレン生成率ならびに 1 kWh 当りのアセチレン収量をかなり上まわっている。それから著者らの実験においてもこの文献同様タール様物質はほとんど見あたらず、ガスと未反応炭あるいはカーボンなどの固体のみであった。

さらに Leutner らは石炭の代りにメタンを試料とした実験²⁾を行なっているが、その結果はメタンの 80% がアセチレンに変化し、未反応 7.1%, CO₂ 7.1%, カーボンブラック 5.7% となっている。ただしこの CO₂ は空気中の酸素がもれて入ったものである。

著者らはメタンの場合においてもカーボン、未反応メタンの分析は行なっていないが、メタンは $2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2$ の式にしたがって分解し、他の炭化水素を生じないものと仮定し、ガスクロマトグラフによって測定したアセチレン濃度から、反応したメタン量を逆算し、送入メタン量との比より計算して、90% の高いアセチレン生成率を得た。実際には $\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{C} + \text{H}_2$ の反応によって、アセチレンの一部がカーボンと水素に分解しているが、この場合のアセチレンの生成率を求めるには、カーボンの生成率を実測しなければ求められない。しかし定性的には、この場合のアセチレンの生成率の計算値は前記の 90% より幾分大きくなる傾向にあるが、プラズマガスとして用いたアルゴンの量がアセチレンや水素の量に比して極めて大きいので、前記 90% を大

きく越えることはない。そしてこの値は従来の熱分解法の 15.7%, 大電流アーク法の 12~14% のアセチレン生成率²⁾をはるかに上まわるものである。しかしこの方法は大電力を消費するので、著者らの実験で Leutner らの結果よりよくなったとはいっても単位電力当りの収量はまだ 14 g/kWh そこそこである。メタンからアセチレン 1 kg を生成するには理論的に 4.0 kWh³⁾ の電力量を必要とする。これにプラズマガンの効率を考慮しても、今後この値を高めることは十分可能なことである。

石炭の場合にもメタンと同様のことがいえるであろう。しかし石炭はメタンと異なって固体で、そのために生ずる問題がこの実験でもみられた。たとえば図6において試料供給速度が 2.08 g/min から 2.86 g/min と増大したにもかかわらずアセチレン生成率が下がり、1 kWh 当りのアセチレン収量が同じになってしまったことである。この原因として、つぎの二つが考えられる。

- (1) プラズマフレームの持つエネルギーに対して試料の量が多すぎる。
- (2) 試料がこの条件下ではある量以上うまくフレーム中に入らない。

前記の理論値 (メタンの場合であるが) と、著者らの装置とは容量もガス流量も違っているが、坂部⁴⁾の算定したガン効率とから判断しても、(1)が原因であることはまずないであろうと考えられる。それゆえ (2) が原因であると思われるので以下の実験を進めた。

3.2 プラズマのアーク容量を変化させた場合

3.1 で問題となった原因を調べるために、アーク容量を 3.8 kW から 7.5 kW まで変化させ、1 kWh 当りのアセチレン収量ならびに石炭中の炭素に対するアセチレン生成率を求めた。その結果が図8である。この図より明らかなようにアセチレン生成率はアーク容量の変化にもかかわらず 20% 前後でおよそ一定値を示す。その結果当然 1 kWh 当りのアセチレン収量は、アーク容量の増加に伴い減少してくる。

またこの実験においては試料供給速度が 2.61~2.86 g/min と前記の実験の最も大きい場合について行なったので、1 kWh 当りのアセチレン収量は、アーク容量 3.8 kW の場合 6.4 g と前記実験の 4.0 g をかなり上まわった。

図8でアーク容量が 3.8 kW でも 7.56 kW でも反応率にほとんど変化がないということおよび冷却室内にたまるものが、すべ

図8 プラズマアーク容量とアセチレン収率の関係

- 3) Von K. K. Neumann, *Erdöl u. Kohle*, 17, 708 (1964).
- 4) 坂部, 佐藤, 秋山, 日立評論 45, 1379 (1963).

で完全にカーボンブラックになっていないで、未反応炭を含む(メタンの場合はすべてカーボンブラック)ことから、反応率の低い原因として試料がプラズマフレーム内に完全に入らず、3500°C以上に達しないものが多いと考えられる。このことを確めるため、さらにつぎの実験を行なった。

3・3 プラズマ用アルゴンガス流量を変化させた場合

プラズマ用アルゴンガスの流量を増加させれば試料が今までよりもフレーム中にうまく入り、アセチレン生成率も上がるのではないかという予想のもとに、ガス流量 20, 25, 30 l/min の三つの場合について実験した。その結果が図 9 である。図のようにアセチレン生成率はアルゴンガス流量の増加とともに 6% から 24% と高くなっている。この際のアーク容量が 3.4 kW ~ 3.8 kW と今回の実験における最小の所であることを考えれば、アルゴン流量 30 l/min でアセチレン生成率 24% はかなりよい結果である。

図 9 プラズマ用アルゴンガス流量とアセチレン収率の関係

また 25 l/min のアルゴン流量では実験中にプラズマガンのノズルの中心部にカーボンを生ずるが、30 l/min の場合には生じなかった。すなわちプラズマ用アルゴンガス流量 30 l/min, アーク容量 3.8 kW, 試料供給速度 2.74 g/min が今回の一連の実験中で最もよい実験条件であった。そしてこの場合に、メタンを試料とした場合を除いて、1 kWh 当りのアセチレン収量の最高である 7.4 g を得た。

これまでの結果からアセチレンの生成率が低いのは、試料がプラズマフレーム中に十分入っていないためであり、逆に試料をいかにうまくフレームの中に入れるかが、アセチレン生成率を高めるための重要な条件であるということがわかった。

3・4 分析用ガス採取時間

石炭あるいはメタンを試料として、プラズマのエネルギーを利用し、アセチレンを直接生成するためには装置の運転を継続する時間が問題となる。しかし今回の実験においては、試料を送入しない場合の装置の運転は問題にならなかったが、試料を送入した場合には、実験中に反応室の周囲あるいはプラズマガンのノズルの中心部にカーボンが発生した。そのためにプラズマフレーム

や試料の供給状態がみだされ、長時間安定な運転ができず、試料ガス採取時間とアセチレン生成量との関係を調べることができなかった。また今までの分析値は 3 分~12 分後の間に生成ガスを採取し分析したものの最高値を取ったものである。このカーボンの生成を防ぐことは、試料をフレーム中にうまく入れることと共に、今後の実験の最大の課題である。

3・5 副生するカーボン類の性状

最後にカーボンについてであるが、冷却室内には副生するといえないような未反応炭からカーボンブラックまでがたまり、反応室の周囲ならびにノズルの中心部には黒鉛に近い結晶度を持つデンドライト状カーボン(図 10)が発生する。これらの X 線回折図が図 11, 12 である。

図 11 の (1) は冷却室の中央の冷却板よりノズルに近い方半分にたまったもので、(2) は冷却室の後半分にたまったもの、(3) は一番後の壁に付着したもの、(4) はメタンを試料とした時のものである。この図より 20°~30°(2θ) に現われる (002) のピークが

図 10 反応室の周囲に発生したデンドライト状カーボン

て右によって行き、ピークも鋭くなってきていることがわかる。また原炭より (1) の方が SiO_2 のピークが大きくなり、その後減少し (4) に至って消えている。このことは未反応炭あるいは揮発分がぬけただけのようなものが、多く反応室の近くに落ち、やや反応したものが遠くに落ち、もっともよく反応し結晶度も高くなったものが後の壁に付着しているものと思われる。(3) はかなりカーボンブラックに近いが、まだ完全なものではない。しか

図 11 冷却室内にたまったカーボン類の X 線回折図

- (1) 冷却室のノズルに近い方半分にたまったもの
- (2) 冷却室の後半分にたまったもの
- (3) 冷却室の後の壁に付着したもの
- (4) メタンを試料とした場合のもの

図 12 デンドライト状カーボンのX線回折図

- (1) ノズルの中央部に生じたもの
(2) 石炭試料の場合に反応室の周りに生じたもの
(3) メタン試料の場合に反応室の周りに生じたもの

し(4)は、アセチレンブラックより粒度はこまかくなっているが、やはり一種のアセチレンブラックと考えられる。それゆえこれは一度生じたアセチレンが、カーボンと水素に再分解して生じたものと思われる。

また図 12 における(1)は、ノズルの中心部に生じたカーボンで、(2)は石炭を試料とした場合に反応室の周囲に生じたものである。(1)がもっとも結晶度がよいのは、温度が他のものより高い所で生じたためと考えられる。またこれらのカーボンは図 10 に示したようにデンドライト状をしている。さらに結晶度

が黒鉛に近く、灰分を含まないこと、それにプラズマの高温を交えさせると、このデンドライト状カーボンは、やはり一度生じたアセチレンが再分解によって生じた気体カーボンが結晶化したものと思われる。これが温度の低い冷却室内で結晶化した場合にカーボンブラックになるのであろう。

図 13 はカーボン類の電子顕微鏡写真であり、(a)は太平洋原炭、(b)は図 11 の(3)に相当するカーボン、(c)は同じく(4)に相当するカーボン、(d)はアセチレンブラックである。(b)はX線回折図からもわかるように、まだ完全にカーボンブラックになっておらず、石炭との中間状態のようなもの(再度プラズマにかけると、アセチレン生成率約 1%) であると思われる。しかし、この写真からはあまりはっきりしないが、メタンを試料とした場合にガス中アセチレン濃度 5% で完全なカーボンブラック(c)を(ただしアセチレンブラック(d)よりも粒度が細かい)生じているゆえ、石炭の場合もアセチレンのガス中濃度はメタンの場合よりも小さいがやはりカーボンブラックも一部生じているものと思われる。また写真には示さなかったが、図 10 に示したデンドライト状カーボンは、電子顕微鏡写真にて写した細部もデンドライト状をしていた。

カーボンブラック、デンドライト状カーボンについては、別報にて詳細に述べる予定である。

4 結 言

著者らの今回の実験結果は既報の文献値をかなり上まわることはできたが、まだまだアセチレン生成率は低く、単位電力当りのアセチレン収量は非常に少ない。その大きな理由としてつぎの3点が考えられる。

(1) ノズルの中心部にカーボンを生じて、長時間安定な運転ができない。

(2) 試料がうまくプラズマフレームの中に入らない。

(3) 量的には少ないが、生じたアセチレンが一部カーボンと水素とに再分解する。

これらの問題を解決しアセチレンの収量を高めるために、つぎのような方法が考えられる。

(1) プラズマ用ガスとして 30 l/min 以上を流し、プラズマガンのノズルの中心部にカーボンを発生させないこと。

ガス流量を大きくすれば、生じたカーボンも反応室外にとばされるであろうし、フレーム温度も試料送入によってそれほど下がらないゆえ、カーボンを生じなくなるであろうと考えられる。またガス流量の増大は試料がフレーム中へ入るのを容易にする。

(2) プラズマ用ガスとして、アルゴンの代りに水素を使用すること。

これによりプラズマフレームのエネルギーが増大するし、また水素が豊富になるゆえ反応性が増し、単位電力当りのアセチレン収量は増加するものと考えられる。

(3) アセチレンの再分解を防ぐため、冷却室内の冷却をもっと厳しくすること。

以上のことにより反応率が高まったならば、試料供給速度を増大させて 1 kWh 当りの収量を高めることが必要である。第 2 次大戦中にドイツで工業化された Bauman 法⁵⁾が 6~7000 kW の装置で、1 kWh 当りのアセチレン収量が、水素添加ガスを原料

5) P. Bauman, *Ang. Chem.*, B, 20, 257 (1948).

図 13 冷却室内にたまったカーボン類の電子顕微鏡写真

- a: 太平洋原炭 b: 図 11 の(3)に相当するもの
c: 図 11 の(4)に相当するもの d: アセチレンブラック

とした場合 110 g, 天然ガスを原料とした場合 87 g であることを考えると, 今回の実験における最高値 7.4 g/kWh を十数倍に高め, さらに規模を数千 kW 以上まで拡大することができれば, プラズマのエネルギーを利用し, 石炭から直接アセチレンを製造

することが可能となるであろう。

(昭和 40 年 10 月 19 日, 日本化学会他 2 学協会共催東海支部大会講演)

メタクリロニトリルよりメタクリル酸エステルの合成^{*1}

(昭和 39 年 12 月 21 日 受理)

中 島 和 久^{*2}

硫酸-水-メタノール系におけるメタクリロニトリルの加水分解エステル化反応によって, メタクリル酸メチルを合成する方法を検討し, 好適反応条件の選択によって, 仕込みメタクリロニトリルに対して 85% の好収率が得られた。また, アンモオキシデーションの副生物であるアセトニトリルおよびメタクロレインが共存する場合にも同様の好収率が得られること, したがって, アンモオキシデーション時に深冷捕集^{*3}される粗メタクリロニトリルが, そのままメタクリル酸エステルへの加水分解エステル化に使用しえることがわかった。なお, 反応液からのメタクリル酸エステルの分離精製および副生する硫酸水素アンモニウムの硫酸アンモニウムとしての回収について検討し, それぞれ高純度品として単離または回収することができた。

1 緒 言

不飽和ニトリルの加水分解によって, 対応する不飽和カルボン酸またはさらにそのエステルを合成することは, 古くから研究されており, アクリロニトリルとアルコールとから濃硫酸の存在下でアクリル酸エステルを得る特許¹⁾や, アクリロニトリルと濃硫酸とからのアクリル酸の合成例²⁾も発表されている。

しかし, メタクリロニトリルの加水分解エステル化によるメタクリル酸エステルの合成については, 具体例はほとんど発表されておらず, 香川³⁾がアセトニシアニヒドリンよりメタクリル酸メチルの合成過程の一つとして, メタクリロニトリルの加水分解を検討した報告があるのみである。

著者はイソブチレンを出発物質としてメタクリロニトリルを経由するメタクリル酸エステルを合成する一連のプロセスの最終の反応工程として, アンモオキシデーションで生成したメタクリロニトリルを単離せずにそのまま加水分解エステル化して, メタクリル酸エステルを合成する目的から, 以下に述べるような加水分解エステル化の反応方式, 反応条件および生成エステルの分離法, ならびに副生する硫酸水素アンモニウムの硫酸アンモニウムとしての回収法等について, 一連の検討を行なった。

メタクリロニトリルを加水分解エステル化して, メタクリル酸エステルを得る方式としては, 反応の中間過程から, つぎの二つのルートが考えられる。

(i) 中間体として, メタクリル酸アミド硫酸塩を経由する方

^{*1} 本報告を「イソブチレンよりメタクリロニトリルおよびメタクリル酸エステルの合成研究 (第 6 報)」とする。

^{*2} Kazuhisa NAKAJIMA 日本合成化学工業株式会社中央研究所: 尼崎市上食満。

^{*3} 深冷メタノールに吸収させて捕集する方法。メタクリロニトリルはメタノール溶液として得られる。〔前報参照, 中島, 北原: 工化, 68, 1815 (1965)〕

1) 例えば C. E. Brockway (Goodrich Chem. Co.), U. S. P. 2666782 (1954)。

2) F. J. Kaszuba, J. Am. Chem. Soc., 67, 1227 (1945)。

3) 香川, 土平, 工化, 53, 69 (1950)。

法。(表 1 の方式①)

この方式は, 硫酸水和物にメタクリロニトリルを反応させて, まず酸アミド硫酸塩とし, 分離することなく続いてアルコールを作用させてエステルとするものである。

(ii) 中間体としてメタクリル酸アミドのモノアルキル硫酸塩を経由する方法。(表 1 の方式②)

まず, モノアルキル硫酸を作り, これにメタクリロニトリルを反応させて, 酸アミドのモノアルキル硫酸塩とし, さらに水を加えて, モノアルキル硫酸塩を分解しつつアルコールを再生させて, エステル化を行なう方法である。

(i) および (ii) の方法は, いずれも反応上はアミド化を経由する 2 段階法であるが, 操作上からは 1 工程で行ない得て, 量論的には, つぎの (7) 式で表現できる。