プラズマジェットによるプロパンの熱分解反応

(昭和44年6月20日受理)

高橋武重^{*1}・筒井 知^{*2}・中塩文行^{*1}・竹下健次郎^{*3}・坂井 渡^{*1}

アルゴンプラズマジェットを用いてプロパンの熱分解反応を試みた。分解反応による主生成物はアセチレンで他に少量のエチレン、プロピレンが生成した。

アセチレン収率に影響するいくつかの因子について検討した。その結果、ジェット入力 3.5 kW、全ガス流量 11.0 l/min が最適な操作条件であることがわかった。プロパンを水素で希釈して水素と炭素のモル比 (H/C) を変えその影響を検討した。また同時に 2000~6000°K の平衡組成の計算および C₂ スワンバンドによる温度測定を行なった。アセチレン収率は H/C の増加とともに増加し、測定された温度は逆に低下した。この傾向は平衡計算の結果と一致している。温度測定と同時に進めたアルゴン原子線スペクトル (AI=4158.59 Å) の半径方向の大きさも H/C の増加とともに小さくなることより、反応中に加えられた水素分子がジェット中で吸熱的に解離し、そのためジェット周辺部の温度が低下し、そこに吹き込まれたプロパンがよい収率でアセチレンに転化すると推察される。

1 緒 言

最近高温化学の分野でプラズマジェット(以下ジェットと略記)は注目を集めてきたが、その特徴をみると、今までの高温源に比較して、さらに一桁高い温度が容易に得られ、また熱の集中度が高いことがあげられる。そこで、この特徴を生かして多くの分野で基礎的研究およびその応用がなされている。

この中で、高温化学反応を注目すると、高融点金属化合物の合成や炭化水素の分解反応が行なわれている。特に、窒素の存在しない系での炭化水素の分解反応では、アセチレンが高収率で得られることが知られている¹⁾。しかしながら、これらの研究は定性的なものが多く、反応を考察する際に重要な因子であると考えられる反応部分の温度についてはほとんど考慮がなされていない。そこで、著者らは(1)反応を行なわない時のジェット自身の温度測定、(2)アセチレン収率に影響する操作因子の検討、(3)反応中の温度測定の結果について報告する。

2 実験装置および実験方法

実験に用いたジェット発生装置は日立製作所製直流アーク方式

図1 実験装置フローシート

非移行型の金属切断用の装置である。陰極は棒状で 10% トリウムを添加したタンガステン製であり、陽極は口径 5 mm のノズルで銅製である。反応系はジェット発生装置、ガス流量設定部、反応管、冷却管、試料採取部よりなる。そのフローシートを図1に示す。反応管は真ちゅう製で長さ 250 mm、内径は 18 mm である。原料ガス吹き込み口はジェットノズルの下流 4 mm の位置にジェット流に対して直角に作られている。スペクトル観測用窓は、ジェットノズルの下流 8 mm に 6 mm の幅で開けられ、光学仕上げをした石英ガラスが取付けられている。この反応管(反応管1)と反応中に生成するススがガラス窓に付着するので、それを防ぐ目的で側流アルゴン吹き込み口をつけた反応管(反応管2)を用いた。反応管出口において、生成ガスの温度は 300°C 位であるので、反応管の下流に反応管と同じ内径を有する長さ 500 mm の冷却管を取付けた。

反応中に存在する化学種の確認および反応中の温度測定に用いた分光器は島津製作所製平面回折格子分光器 GE-100 形である。反応ガス流量の設定はすべてロータメータを用い、全反応ガス流量の測定は湿式ガスメータで行なった。なお、反応に用いたアルゴン、水素およびプロパンはすべて市販品を用いた。

実験はまず反応系に残存する空気をアルゴンで置換し、作動ガス(アルゴン)、原料ガス流量を設定後、初濃度測定のため原料ガスを気体捕集管に採取した。流量設定が完了した後、原料ガスの供給を中断し、ジェットを発生させた。発生後約 10 分間ジェットを安定させ、この系に原料ガスを供給して反応を開始した。反応開始後、分光写真撮影、ジェット入力の調節、生成ガス流量の測定を行なった。反応時間は 15 分間で反応開始後、2, 4, 6, 8, 10, 12, 15 分に生成ガス組成の分析のためにガス捕集を行なった。ジェット入力電流と電圧の積より求めた。なお、ガス分析はガスクロマトグラフで行ない、カラム充填剤は 1.5% のスクアランをテーリング防止剤として添加した活性アルミナ²⁾を用いた。

*1 Takeshige TAKAHASHI, Fumiyuki NAKASHIO, Wataru SAKAI 九州大学工学部合成化学科：福岡市箱崎。

*2 Satoru TSUTSUI 千代田化工建設(株)技術総合研究所：川崎市池上新田字拝領地。

*3 Kenjiro TAKESHITA 九州大学生産科学研究所：福岡市箱崎。

1) 例えば、H. W. Leutner, C. S. Stokes, *Ind. Eng. Chem.*, 53, 1341 (1961)。

2) 原 伸宜, “化学の領域増刊, No. 49, ガスクロマトグラフィー第3集”, 南江堂 (1962) p. 60。

3 実験結果および考察

3.1 反応を伴わないときの温度測定

反応器を取付けずに、直接大気中にジェットを放出する時の温度分布をアルゴンの原子線スペクトル ($\lambda = 4158.59 \text{ \AA}$) の強度分布を用いて、Larentz の方法³⁾により測定した。その軸方向の温度分布を図2に示す。これよりわかるように、最高温度はジェットノズルの下流 5 mm の位置に存在し、約 15500°K であった。また反応管1を取付け、原料ガス吹き込み口よりアルゴンを吹き込んだ時の半径方向の温度分布を図3に示す。反応管を取付けると、反応器壁からの冷却により温度は全般的に低くなり、また吹き込み口からのアルゴン流量の増加とともに温度は低下した。この Larentz の方法は peaking function method ともいわれるが、この方法の欠点は、(1)アルゴン原子線スペクトルを用いた時、9000°K 以下の温度測定が不可能であること、(2)最高温度が 15400°K 以下の時はやはり正確な温度測定ができないことである。著者らは先に最高温度が 15400°K 以下の温度測定の近似法について検討を行なっており⁴⁾、ここでもこの近似法を用いた。

炭化水素の熱分解反応に重要であると考えられる温度領域、す

図2 プラズマジェットの軸方向温度分布

作動ガス流量: $30.0 \pm 0.5 \text{ l/min}$, 入力: $6.00 \pm 0.02 \text{ kW}$
 a: 9000°K, b: 10000°K, c: 11000°K, d: 12000°K, e: 13000°K,
 f: 14000°K, g: 15000°K, h: 15500°K

図3 アルゴン吹き込み量と半径方向温度分布の関係

○: 吹き込み量 0 l/min, ●: 2.00 l/min, ◐: 4.00 l/min
 作動ガス流量 $25.0 \pm 0.5 \text{ l/min}$, 入力 $3.80 \pm 0.02 \text{ kW}$

なわち 2000~5000°K の温度測定には上の方法を用いることができないので C_2 スワンバンドの振動単位の異なる二つのバンドのバンドヘッドの強度比による温度測定を行なった。

3.2 プロパン熱分解反応の結果と考察

プロパンの熱分解反応を行なう際にアセチレン収率に影響すると考えられるいくつかの因子について、その影響を検討した。その因子として、(1)ジェット入力、(2)全反応ガス流量、(3)原料吹き込み口のジェットノズルからの距離、(4)プロパン濃度、(5)原料ガス中の水素と炭素のモル比、を考えそれぞれについて実験を行ない考察を試みた。

3.2.1 ジェット入力および全反応ガス流量の影響 プロパン熱分解を行なうにあたり、アセチレン収率を高く、ススの生成を小さくする反応条件を求めるために、反応管1を用いてジェット入力および全反応ガス流量を変化させて実験を行なった。図4および図5にその結果を示す。図4はジェット入力を変化させた結果であり、図5は全反応ガス流量を変化させた結果である。ジェット入力および全反応ガス流量の増加は、ともにアセチレン収率

図4 アセチレン、エチレン収率およびカーボンロスと入力の関係

○: アセチレン収率, ●: エチレン収率, ◐: カーボンロス
 プロパン濃度: $5.0 \pm 0.5\%$, 全反応ガス流量: $10.5 \pm 0.5 \text{ l/min}$

図5 アセチレン、エチレン収率およびカーボンロスと全反応ガス流量の関係

○: アセチレン収率, ◐: カーボンロス, ●: エチレン収率
 プロパン濃度: $5.0 \pm 0.5\%$, 入力: $3.50 \pm 0.02 \text{ kW}$

3) R. W. Larentz, Z. Physik, 129, 343 (1951).

4) 高橋武重, 中塩文行, 坂井 渡, 竹下健次郎, 九州大学生産科学研究所報告, 46, 1 (1967).

を減少させることがわかった。すなわちジェット入力および反応ガス流量はできるだけ小なる方がよいことがわかった。しかしながら、全ガス流量を 10 l/min 以下およびジェット入力を 3.0 kW 以下では、ジェットの安定な炎が得られないので、以後の実験はすべて全反応ガス流量を 10.5~11.0 l/min, 入力を 3.5 kW で行なった。また、本実験では、プロパン濃度は 5% であった。なお、アセチレン収率、エチレン収率、カーボンロス、原料プロパンの炭素重量を基準として求めた。そしてこの実験範囲では、プロパン転化率は 99% 以上であった。

3.2.2 吹き込み位置の影響 ジェット入力 3.5 kW, 全反応ガス流量 11.0 l/min, プロパン濃度 5% の操作条件で、ジェットノズルと反応管 1 の間に内径 18 mm, 長さ 6, 10, 15 mm の 3 種の接手管を取付けてプロパンの吹き込み位置をジェットノズルより 10, 14, 19, 20, 25, 35 mm と変化させて、アセチレン収率に対する影響を検討した。その結果を図 6 に示す。

図 6 アセチレン、エチレン収率およびカーボンロスの試料吹き込み位置の関係

○：アセチレン収率，●：カーボンロス，●：エチレン収率
入力：3.50±0.02 kW, 全反応ガス流量：10.5±0.5 l/min,
プロパン濃度：5.0±0.5%

これからわかるように接手管をつけて吹き込み位置を変えてもアセチレン収率には大きな変化が見られなかった。反応終了後、反応管を観察すると接手管およびノズル電極内にもススの付着がみられることより、吹き込まれたプロパンは反応中一度電極ノズル付近まで逆流し、そしてジェット炎と混合すると考えられる。そのために、ジェット炎とプロパンの混合時間に変化がなく、アセチレン収率にも影響を与えなかったと考えられる。この結果より、今後の実験では、原料吹き込み口の位置は 4 mm で行なった。また、これまでの実験は反応器 1 を用いて行なったが、前にも述べたように、この反応器ではスペクトル観測用の窓ガラスに反応中生成するススが付着するので、反応中のスペクトル測定ができなかった。そこで、この点を改良した反応管（反応管 2）を用いて次の実験を行なった。

3.2.3 水素希釈の影響 プロパンを水素で希釈して水素と炭素のモル比を変化させてその影響を検討した。プロパンを水素で希釈する方法としては、表 1 に示すような A 系列、B 系列の二通りの方法がある。また、表 1 には、その操作条件も合わせて記した。A 系列では、プロパン濃度は一定で水素流量の増加とともに作動ガス流量が減少する。B 系列では、原料ガス流量（水素+プロパン）が一定で、この中のプロパンと水素の比を変化させる。

表 1 水素希釈の操作条件

	全ガス流量	作動ガス流量	H/C	プロパン濃度
A 系列	一定 (11.0 l/min)	変 化	変 化	一定 (5.0%)
B 系列	一定 (11.0 l/min)	一定 (8.6 l/min)	変 化	変 化
C 系列	一定 (11.0 l/min)	一定 (8.6 l/min)	一定 (2.67)	変 化
A 系 列				
作動ガス流量		x l/min		
側流アルゴン流量		1.30 l/min		
プロパン流量		0.55 l/min		
水 素 流 量		$R \times 0.55$ l/min		
(水素/プロパン=R)		R=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6		
B 系 列				
作動ガス流量		8.60 l/min		
側流アルゴン流量		1.30 l/min		
原料ガス(水素+プロパン)流量		1.10 l/min		
(水素/プロパン=R')		R'=0, 1, 2, 3, 5, 7, 9		
C 系 列				
作動ガス流量		8.60 l/min		
側流アルゴン流量		1.30 l/min		
原料ガス(アルゴン+プロパン)流量		1.10 l/min		
(アルゴン/プロパン=R'')		R''=0, 1, 2, 3, 5, 7, 9		

したがって、プロパン濃度は H/C の増加とともに減少する。そこでプロパン濃度のアセチレン収率に対する影響を検討するために B 系列と同じ条件で、水素のかわりにアルゴンを用いた C 系列の実験も合わせて行なった。また、各条件の下で反応中に存在する化学種として $C_1, C_2, C_3, H, H_2, CH, CH_2, CH_3, CH_4, C_2H, C_2H_2, C_2H_4$ の 12 種を考え、Marynowski ら⁵⁾の方法にしたがって、均一系での平衡計算を行なった。その熱力学的定数は Duff ら⁶⁾の値を用いた。そして、高温時において存在する C_2H, C_2H_2 が冷却されてアセチレンが生成すると仮定して⁷⁾、平衡アセチレン収率を求めた。

A 系列の反応結果を図 7 に示す。また、この図中、細線で示し

図 7 アセチレン、エチレン収率と H/C の関係

○：アセチレン収率，●：エチレン収率，A 系列
a：2400°K, b：2600°K, c：3000°K, d：3400°K, e：3600°K, f：3800°K

- 5) C. W. Marynowski, R. C. Phillips, J. R. Phillips, N. K. Hiester, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, 1, 52 (1962).
- 6) R. E. Duff, S. H. Bauer, *J. Chem. Phys.*, 36, 1754 (1962).
- 7) R. F. Baddour, J. M. Iwasyk, *Ind. Eng. Chem., Process Design Develop.*, 1, 169 (1962).

たのは平衡アセチレン収率である。図よりわかるように、アセチレン収率は H/C の増加とともに上昇し、 $H/C=5$ 付近で最大収率 70~75% を示し、 H/C がこれを越えるとアセチレン収率は減少する傾向がみられる。一方、平衡アセチレン収率は同一温度において、 H/C の増加とともに単調に増加する。このように、アセチレン、エチレン収率とも極大値を示すのは、A 系列では、 H/C の増加とともに原料ガス流量が増加し、作動ガス流量が減少するので、ジェット炎が小さくなり、プロパン転化率が下がるためである。

B 系列の結果を図 8 に示す。図よりわかるように、アセチレン収率は $H/C=11$ 付近で最大収率 95% を示すが、それ以上の H/C では大体一定の値を示す。平衡アセチレン収率は A 系列とは異なり、 H/C にはあまり依存せず温度に大きく依存する。また、アルゴン希釈で行なった C 系列の結果を B 系列と比較するために図 8 に示した。[希釈 Ar]⁴/ C の増加、すなわちプロパン濃度を減少させてもアセチレン収率は増加するが、その最大値は約 60% であった。このことより、原料ガス中の水素は単なる希釈ガスではなく、何らかの形で反応に関与していると考えられる。

図 8 H/C または [希釈 Ar] $/C$ とアセチレン、エチレン収率の関係

○: B 系列, アセチレン収率, ●: C 系列, アセチレン収率, ●: B 系列, エチレン収率

a: 2400K, b: 2800K, c: 3200K, d: 3600K, e: 4000K

このような高温での反応においては、当然冷却過程での原子、分子およびラジカル間の反応が問題になるが、ここでは、まずアセチレン収率の温度および H/C に対する依存性を平衡論的に検討した。

3.3 反応中の温度測定結果

反応中のジェット炎をジェットノズルの下流 10 mm で分光写真撮影を行ない、反応中に存在する化学種の同定と C_2 スワンバンドを用いた温度測定を行なった。

反応中に存在する化学種として、水素および炭素原子、 C_2 , C_3 , CH , CN ラジカルが確認されたが、 C_2 ラジカルのスペクトルを

除いて強度が弱く定量的な測定は困難であった。 CN ラジカルは反応に用いたガス中の不純物である窒素に由来すると考えられる。

次に、 C_2 スワンバンドスペクトルの (1.1) バンドと (2.1) バンドのバンドヘッドの強度比を用いて Kroepelin らの方法⁸⁾で温度測定を行なった。B 系列について測定した結果を図 9 に示す。図 9 よりわかるように測定された温度は半径方向に大きな温度分布を有している。また、光の強度と写真乾板の黒化度の関係および黒化度と測微光度計の吸光度の関係の双方に直線関係が成立する領域、すなわち百分率吸光度で 30~85% で測定された温度を図 9 の実線で示した。そして、実線の領域の温度を平均して表 2 に A 系列, B 系列にわけて示した。表 2 よりわかるように A, B 両系列とも H/C の増加とともに測定された温度は低くなっている。すなわち、原料ガス中の水素が反応領域の温度を低くする作用を行なっていると考えられる。

図 10 には、B 系列 ($H/C=5.00$) のアルゴン原子線スペクトルの半径方向の強度分布を示す。試料吹き込み口から原料ガスに相当する量のアルゴンを吹き込んでもスペクトル線強度分布には大きな変化がみられないが、水素を吹き込んだ時および反応中に

図 9 反応中の温度分布と H/C の関係

○: $H/C=5.35$, ●: $H/C=6.85$, ●: $H/C=5.70$, ●: $H/C=7.12$, ●: $H/C=7.75$, ●: $H/C=8.11$

表 2 H/C と温度およびガス組成の関係

系 列	H/C	温 度 (°K)	アセチレン収率 (%)	エチレン収率 (%)	カーボンス (%)
A	2.67	4.7×10^3	54.6	2.7	42.7
	3.52	3.6×10^3	64.9	7.3	27.8
	4.30	3.0×10^3	65.6	12.4	22.0
	5.00	2.5×10^3	60.4	17.2	22.4
	5.11	2.6×10^3	63.6	18.8	11.6
	5.92	2.8×10^3	64.6	16.2	19.2
	6.45	2.5×10^3	69.3	14.9	13.1
B	5.35	5.6×10^3	73.7	1.5	24.8
	5.70	4.4×10^3	78.2	2.4	19.4
	6.85	5.0×10^3	75.5	3.2	21.3
	7.12	3.6×10^3	74.5	2.7	22.8
	7.75	2.9×10^3	75.9	0.9	23.9
	8.11	2.8×10^3	84.1	1.6	14.3

- 8) H. Kroepelin, E. Winter, "Thermodynamics and Transport Properties of Gases and Liquids", McGraw Hill Co. Inc. New York (1959) p. 438.

*4 原料吹き込み口より加えたアルゴンの量。

図 10 アルゴン原子線スペクトルの半径方向の強度分布

○：試料吹き込み口よりガスを導入しないとき，●：アルゴンを導入する

とき，●：水素または水素とプロパンを導入するとき

AI=4158.59 Å B系列，H/C=5.00

においては周辺部の温度分布に大きな差がみられた。すなわち，水素を吹き込むことにより，ジェットのエネルギーが水素分子を水素原子を解離するのに消費され，そのためにジェットの半径方向の大きさが小さくなり，また温度が低下すると考えられる。そして，この温度の低下した領域に吹き込まれたプロパンがよい収率でアセチレンに転化すると推察される。

ジェットのように半径方向，軸方向の双方に大きな温度分布を有する系では，反応領域，反応温度を正確に決定することが困難であり，速度論的考察を加えるには，なおジェット流と原料ガスの混合，半径方向および軸方向温度分布の測定等を検討する必要がある。

(昭和 44 年 3 月 31 日，日本化学会第 22 年会発表)

本研究の費用は文部省特別設備費研究助成金によった。深く感謝の意を表する。

バナジウム-リン系触媒によるブテンの部分酸化反応と触媒作用^{*1,*2}

(昭和 44 年 6 月 21 日 受理)

相 衛・新国 時生・鈴木 貞雄^{*3}

酸化バナジウム-リン系触媒の組成を P/V (原子比)=0, 0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 1.8 と変えた 6 種の触媒で，ブテンの酸化を行ない，リン添加の効果を検討した。リンの添加により，ブテンの酸化活性は著しく減少し，無水マレイン酸の収率は 22% から 42% へと増大した。この原因を調べるため，無水マレイン酸生成の最終中間体であるフランの酸化を行なった。フランの酸化活性および無水マレイン酸生成活性は，リンの添加によりほぼ同程度に被毒され，無水マレイン酸の選択率はフランの転化率に無関係に一定であり，リンの量の増加により 60% から 50% へと幾分低下した。リンの添加によるブテンから無水マレイン酸への収率が増大する原因は，フランから後の段階にあるのではなく，フランに至る前の段階にあって，主反応と並列的に起こる副反応をリン添加が選択的に抑制するためと考えられる。

1 緒 言

無水マレイン酸は現在，主に合成樹脂，プラスチック原料として広く用いられている。一方，無水マレイン酸製造の研究は古く 30 年前から，ベンゼンを主原料に，あるいはフタル酸製造の副生成物として行なわれてきた^{1,2)}。その後，クロトンアルデヒドを原料にした研究も行なわれ³⁻⁵⁾，現在では石油精製の際多量に

得られるナフサ中の B-B 留分等を原料にしたマレイン酸製造の研究が盛んである⁶⁻¹²⁾。

元来，部分酸化用触媒のなかで，不飽和有機塩基酸製造用触媒としては，オレフィン類の単なるアリル酸化¹³⁾によるアクロレイン，アクリル酸，ブタジエン，ベンズアルデヒド，安息香酸などの生成に用いる触媒，すなわち，Mo-Bi, Co, Fe, V 系触媒等

に比べ，より“強い酸化能”を有する触媒が必要と考えられ¹⁴⁾，

*1 この報文を「炭化水素の接触部分酸化に関する研究 (第 2 報)」とする。

*2 前報(第 1 報)，相 衛，原田勝利，鈴木貞雄，工化誌投稿中。

*3 Mamoru AI, Tokio NIHKUNI, Sadao SUZUKI 東京工業大学資源化学研究所：東京都目黒区大岡山。

1) J. M. Weiss, C. R. Downs, U. S. P., 1318633 (1920)。

2) A. Wohl, D. R. P., 379822 (1916)。

3) W. L. Faith, J. Amer. Chem. Soc., 60, 52 (1938)。

4) S. K. Bhattacharyya, N. Venkataraman, J. appl. Chem., 8, 737 (1958)。

5) J. M. Church, Ind. Eng. Chem., 2, 61 (1963)。

6) R. H. Bretton, S. W. Wan, B. F. Dodge, Ind. Eng. Chem., 44, 594 (1952)。

7) 北原，科研報告，34, 283, 289 (1958)。

8) 永廻，松本，伊香輪，坂本，タール誌，11, 121 (1959)。

9) 松本，伊香輪，永廻，工化，63, 734 (1960)。

10) 松本，伊香輪，香西，永廻，土屋，石油誌，3, 394 (1960)。

11) B. L. Moldavskii, Y. D. Kernos, Kinetika i Katliz, 1, 267 (1960)。

12) W. A. Skinner, D. Tieszen, Ind. Eng. Chem., 53, 557 (1961)。

13) W. M. H. Sachtler, N. H. de Boer, Proc. Intern. Congr. Catalysis 3rd, Amsterdam, 1964, p. 252 (1965)。