水素プラズマジェットによる各種液体炭化水素からアセチレンの生成

(昭和 44 年 5 月 12 日 受理)

牧 野 光 男・川 名 善 男^{*1}

プラズマの持つ高エネルギーを利用し、各種の炭化水素からアセチレンを直接製造することを目的に一連の実験を進めてきた。今回は、液体を試料とした場合について、脂肪族、脂環族、芳香族炭化水素より 8 種の試料を選び、それぞれ化学構造とアセチレン生成との関係を調べた。さらにカーボン製反応室が必要かどうか調べた。その結果の要点はつぎのとおりである。(1)アセチレン生成率は、カーボン製反応室を付けない方が大となり、エチレン、メタン生成率は小となった。(2)アセチレン生成には脂環族が最も適し、デカリン試料の場合に最高のアセチレン生成率 105 g/kWh を得た。しかしこの値は、イソブタンの場合の 110 g/kWh を下まわり、ガス試料のように試料が充分プラズマフレームの中に入らないことを示した。(3)芳香族を試料とした場合にはアセチレン生成率はよいが、カーボンを生成することにより実験上の支障をきたした。(4)生成物の組成は、芳香族試料の場合に最も簡単となり、脂環族、脂肪族の順に複雑となった。

1 緒 言

著者らは、プラズマジェットの持つ高エネルギーを利用し、各種の炭化水素からアセチレンを直接製造する方法の確立を目指し、一連の実験を進めてきた。すでに石炭^{1,2)} および低級脂肪族炭化水素³⁾ を試料とする場合については報告した。そこで今回は液体を試料とした場合について、脂肪族、脂環族、芳香族炭化水素より *n*-ヘキサン、シクロヘキサン、デカリン、テトラリン、ベンゼン、トルエン、キシレン、 α -メチルナフタリンの 8 種の試料を選び、それぞれ化学構造とアセチレン生成との関係を調べた。さらに液体試料の場合にカーボン製反応室が必要かどうか検討した。

その結果、カーボン製反応室を付けない方がアセチレン生成率が大きくなり、メタン、エチレン生成率は小となった。そしてアセチレン生成には脂環族が適し、デカリン試料の場合に最高のアセチレン生成率 105 g/kWh を得た。

この値を他の文献値と比較してみると、いずれも高電圧のプラズマで得られた結果であるが、Sennewald⁴⁾ は、ベンジン試料の場合に 4.5 kWh の電力で 1 kg のアセチレンとエチレンの混合物を得ており、Il'in⁵⁾ は、ガソリン試料で 1 m³ のアセチレンとエチレンの混合物を 4 kWh の電力で造っている。しかしこれらの場合は、エチレンが半分近くまたはそれ以上含まれているので、純アセチレン 1 kg 当りにすると 8~9 kWh 位の電力を必要とし、著者らの結果をそれほど上回るものではない。

2 実 験

2.1 試 料

液体炭化水素の代表として、脂肪族、脂環族、芳香族より *n*-ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、 α -メチルナフタリン、テトラリン、デカリンの 3 種を選び試料とし

た。これらの試料は、いずれも市販の試薬 1 級品である。表 1 は試料の構造、H/C 比、沸点、比重を示したものであり、比重は測定値、沸点は化学便覧よりとったものである。またキシレンは、*o*, *m*, *p* 混合物、デカリンはシス、トランス混合物である。

表 1 試 料 の 性 状

試 料	H/C	沸 点 (°C)	比 重
<i>n</i> -ヘキサン $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	14/6	69	0.660
シクロヘキサン	12/6	81	0.775
ベンゼン	6/6	80	0.879
トルエン	8/7	111	0.872
キシレン	10/8	138~142	0.872
α -メチルナフタリン	10/11	244	1.025
テトラリン	12/10	207	0.972
デカリン	18/10	185~193	0.881

2.2 装 置

著者らの使用した装置は、前報³⁾ で使用した時のものに液体試料送入用ポンプを付け、さらに全ガス流量(出口ガス流量)を測るためにガスメータを入れたものである。図 1 がそのフローシートであり、写真 1 が液体試料送入用ポンプとガスメータならびにデジタルカウンタである。また前回は反応室の周りに冷却筒を取り付けたが、反応が十分に行なわれる時には、カーボン製反応室はそれほど高い温度にならないので冷却筒を取りはずした。

2.3 実験方法

今回の実験方法は、ほぼ前回と同様である。異なる点は、ガス試料のかわりに液体試料を用いたことである。試料送入には、溶剤に侵されない、脈動が少ないとの理由により、東京理化学器械製の定量カムポンプを使用した。しかしこのポンプも溶剤によって、

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

1) 川名, 牧野, 木村, 工化, 69, 1144 (1966).

2) 川名, 牧野, 工化, 70, 1657 (1967).

3) 川名, 牧野, 工化, 71, 492 (1968).

4) K. Sennewald, E. Schallus u. F. Pohl, *Chem.-Ing.-Techn.*, 35, 1 (1963).

5) D. T. Il'in, E. N. Eremin, *J. Appl. Chem. USSR*, 38, 2714 (1965); *Zh. Prikl. Khim.*, 38, 2786 (1965).

図 1 プラズマガス化装置のフローシート

1：直流電源，2：ガスポンプ，3：コントロール盤，4：ガス混合器，5：プラズマガン，6：液体試料，7：試料送入用ポンプ，8：カーボン製反応室，9：冷却室，10：コールドフィンガー，11：サイクロン，12：真空ポンプ，13：試料採取器，14：ガスメータ，15：ガス放出口

1

2

3

写真 1 プラズマガス化装置の改造部分

1：液体試料送入用ポンプ，2：デジタルカウンタ，3：ガスメータ

特殊ビニルポンプが硬くあるいは軟くなって試料送入量が変わるので毎回このパイプを取り換えた。また試料量をそのつど測ることにより、定量ポンプとして使用せず普通のポンプとして使用した。さらに前回までは全ガス流量を測定しなかったため、アセチレン生成率、炭素変換率などが正確に計算できなかった。そこで今回はガスメータを入れて、デジタルカウンタで自動的に全ガス流量を測定した。その後一部のガスを試料採取器に取り、ガスクロマトグラフで分析した。

2・3・1 アセチレン生成実験 まず水素流量の影響を調べるためにシクロヘキサンを試料として、プラズマ用水素流量 120 l/min, 100 l/min, 80 l/min, 60 l/min のそれぞれで試料流量を変えて実験した。その結果、それぞれの水素流量でのアセチレン生成率の最高値を比較すると 60 l/min の時のアセチレン生成率が最も大であった。またアセチレンへの炭素変換率は、一般には試料量の少ない時は大となり、試料量が増えるにしたがって小さくなる。そこでそれぞれの水素流量でアセチレン生成率が最高となった時の炭素変換率を比較すると水素流量 100 l/min の時が最も大であった。またベンゼンなどの芳香族炭化水素においては、水素流量が小さい時は実験が順調に行なわれなかった。そこで水素流量については、一応 100 l/min で実験した。ただしベンゼンについて

は、60 l/min で実験した時ノズル先端部にカーボンを生成し、実験継続上重大な支障をきたしたので以後の実験を中止した。それゆえベンゼン試料の値は、水素流量 60 l/min の時のものである。

放電容量は、ガス試料の場合に放電容量が大の方がアセチレン生成率が大となったので、整流器の許す電流量の最大値 150 A で調整した。このため実験は、放電電圧の変化によってテトラリン試料でカーボン製反応室付きの場合の 13 kW からデカリン試料で反応室なしの場合の 18 kW までの範囲で行なわれた。

試料は液体試料送入用ポンプの目盛によって 5 段階に増加させた。そしてそれぞれメスシリンダ中の 100 ml ないし 200 ml が送入される時間をストップウォッチで測り、これによって試料の流量 (l/min) を求めた。しかしこれでは各試料間の比較がしにくいので、比重を測定し、試料の純度が 100% であると仮定し、理論的な H/C 比を用いて炭素量に変換し、試料送入量 (C_g/min) として用いた。この値は試料によって大分差があるが、シクロヘキサン反応室付きの場合の $27 C_g/min$ からテトラリン反応室なしの場合の $152 C_g/min$ の範囲で実験が行なわれた。

カーボン製反応室 (図 1 中の 8) は試料とプラズマフレームの接触をよりよくするためにもうけたものである。しかし試料がフレーム中に十分に入っていなければノズル先端部を出たフレームの温度はまだ相当高く、カーボン製反応室を付けることによって、この熱をより有効に利用できるが、試料がフレーム中に十分入っていればフレーム先端部の温度が低くなり、反応室を付ける意味があまりなくなる。そこで反応室を付けて実験できなかったベンゼン、トルエン、 α -メチルナフタリンを除いて、すべてカーボン製反応室を付けたものと付けないものについてそれぞれ実験し、アセチレン生成率、炭素変換率などを求めた。この炭素変換率は試料中の炭素が生成ガス中の炭素に変換した量を百分率で表わしたものであり、特に断わりのないものは、アセチレンへの炭素変換率を表わすものとする。

いずれの実験においても、装置の連続運転時間は 20~30 分位である。

2・3・2 生成ガスの分析 生成ガスは柳本 GCG-5 DH を使用し、カラム充填剤ジメチルスルホランとシリカゲル、キャリアガスは水素で流速 25 ml/min, カラム温度 35°C, 熱伝導度検出器使用と前報⁹⁾ 同様の条件で分析した。

検量線は、アセチレン濃度が高くなったので使用するのを中止し、標準試料が示すピーク面積との面積比でアセチレン濃度を求めた。アセチレン以外の生成ガスには濃度の低いものもあるが、アセチレン生成を主目的として実験しているので、同様の方法で求めた。このようにして求めたアセチレン濃度とガスメータの流量を、2 分間デジタルカウンタで測定した全ガス流量とからアセチレン生成量を求めた。そして放電容量との関係よりアセチレン生成率 (g/kWh) を求め、試料流量との関係から炭素変換率を求めた。

アセチレン以外の生成ガスとしては、メタン、エタン、エチレン、プロピレン、メチルアセチレン、アレン、ブタジエン、ペンタジエン、 n -ヘキサン、ダイアセチレンその他のものがガスクロマトグラフにかかった。しかしアセチレン、メタン、エチレン、メチルアセチレンだけを定量分析し、他は定性分析だけにとどめた。その他同定できないピークも若干存在した。

3 実験結果ならびに考察

以下主として試料の化学構造とアセチレン生成との関係を中心に実験結果を取りまとめ、考察を加えることにする。ここで用いられるアセチレン生成率、炭素変換率、その他の値は特に断わりがなければおのおのの試料について、アセチレン生成率が最高値を示した時の値であり、炭素変換率はアセチレンへの変換率を示し、3・2 以後ではカーボン製反応室を付けない場合の値である。

3・1 反応室の有無

反応室付きで実験できなかったベンゼン、トルエン、 α -メチルナフタリン以外の五つの試料について、カーボン製反応室を付けたものと付けないものについてアセチレン生成実験を行なった。そして試料送込量の影響を調べた結果、図2のように反応室を付けた場合の方が付けない場合よりも試料送込量の小さい所でアセチレン生成率の最大を示した。この図はデカリンの場合であるが、他の試料の場合も大体これと同じような結果が得られた。そして図3からも明かなように、デカリンあるいはその他の試料についてもアセチレン生成率は、反応室を付けないものの方が大とな

図2 反応室の有無が試料送込量とアセチレン生成率との関係に及ぼす影響

○：反応室なし，●：反応室付き

図3 反応室の有無とアセチレン、エチレン生成率との関係

○：反応室なし，●：反応室付き

り、メタン、エチレンはこの逆となった。デカリンの場合には、放電容量が反応室付きの場合に 15 kW で、反応室なしの場合に 17~18 kW であることから、放電容量の影響⁶⁾も入っていると考えられる。しかしデカリン試料以外の場合に放電容量がこの逆の関係にあっても、反応室のない場合の方がアセチレン生成率が大となったことから、これらは主として反応室の影響と考えられる。

これは著者らが始めに考えていたものと逆の結果であるが、反応室がない場合には液体試料は、プラズマフレームの中へ入るものと外に飛ばされるものにはっきり分かれる。これは肉眼でも認められるものである。これに対し反応室を付けた場合には、一度外に飛ばされた試料が反応室内壁で蒸発することによって、やや温度の低い中間温度領域を広く出現し、そのためメタン、エチレンなどを多く生成する。そしてこのために若干高温領域が狭くなり、アセチレン生成率が小さくなるものと考えられる。すなわち最も有効にアセチレンを生成するには当然のことではあるが、試料を十分フレーム中へ入れ、100% 近く反応させることである。今回の実験でそれぞれの試料においてアセチレン生成率が最高を示した時の炭素変換率の最高値は、ベンゼン試料で反応室なしの場合の 37% である。すなわち大部分の試料は、フレーム中へうまく入っていないのである。

ここで Du Pont のアーク法アセチレンプラントの場合⁶⁾についてみると、ブタン試料の場合にアセチレンへの炭素変換率 75%、C₁₀ 炭化水素で 65% となっている。そこで著者らも試料送込方法について今後さらに検討しなければならない。

3・2 C₆ 化合物間の相違

反応室のない場合の方がアセチレン生成率が大となったので、反応室なしの場合の *n*-ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼンの3試料について比較した。

ベンゼンの場合には、試料送込量を2回変えただけでノズル先端部にカーボンを生成し、プラズマフレームが不安定となり、実験継続が困難となった。写真2が生成したカーボンである。しかしアセチレン生成率は、図4にみられるように悪くなく、この3試料のうちで最高のアセチレン生成率である 102 g/kWh を得た。そしてこの時の炭素変換率も 37% と最高であった。またこの時の実験条件は、放電容量 15 kW、試料送込量 65 Cg/min であった。ベンゼンの場合に試料送込量が小さな点で、しかもアセチレン生成率が 102 g/kWh とよいのは、沸点が低いゆえフレーム中へ試料が入りやすいものと思える。さらに理論的にみて反応エネ

写真2 ノズル先端部に生成したカーボン

6) Word Petroleum, 39, (6), 15 (1968).

図 4 C₆ 化合物と生成ガス収率との関係

ルギーが不足しているということもないので、実験方法、実験条件を変えてベンゼンでも順調に運転できるようにすれば、さらによいアセチレン生成率を得ることができるであろう。

シクロヘキサンでは、実験も順調に行なわれ、アセチレン生成率 101 g/kWh、炭素変換率 33% とベンゼンに準ずる値を得ることができた。この時の放電容量は 17 kW、試料送量は 82 C₆/min であった。

また n-ヘキサンは、アセチレン生成率 82 g/kWh、炭素変換率 23% と両方とも最も悪く、そのかわりにメタン、エチレン生成率が最も大となった。さらに他の 7 試料の場合には少ないが、n-ヘキサンの場合には、プロピレン収量が特に大となった。この時の放電容量は 15 kW、試料送量は 81 C₆/min であった。

3.3 側鎖の影響

ベンゼン、トルエン、キシレンの 3 試料について側鎖の影響を調べたのが図 5 である。図からも明らかなようにアセチレン生成率は、ベンゼン試料の場合 102 g/kWh、トルエン試料の場合 104 g/kWh、キシレン試料の場合 97 g/kWh と、どの場合も 100 g/kWh 前後で大きな違いはなかった。これらの値を得た時の放電容量は、ベンゼンの場合 15 kW、トルエンの場合 16 kW、キシレンの場合 15 kW であり、炭素変換率は、ベンゼンの場合 37%、トルエンの場合 19%、キシレンの場合 19% であった。この

図 5 側鎖がアセチレン生成率に生ずる影響

ようにトルエン、キシレンの場合に炭素変換率が低いのは、後にも述べるようにベンゼンに比し沸点が高いからである。

メタン生成率は当然のことながらベンゼン、トルエン、キシレンの順に大となった。そして図には現われていないが、キシレン試料で反応室付きの場合に全試料中のメタンへの炭素変換率の最高値 7.7% を得た。

またエチレンは、キシレン試料で反応室付きの場合には 10 g/kWh ほどの生成率を示したが、反応室なしの場合には、どの試料の場合にもほとんど生成しなかった。

しかしこの三つの試料には、実験継続に対する困難性が存在した。すなわちベンゼン試料の場合には、反応室なしの場合にも試料送量を 2 回変えただけでノズル先端部にカーボンを生成し、実験継続が困難となり、トルエンの場合には、反応室付きの場合にはほぼ瞬間的に反応室がカーボンで詰まってしまった。キシレンの場合には、反応室付きの場合にも最後まで実験できたが、20~30 分間に反応室内に半分位のカーボンを生成していた。

このようにベンゼン系の試料は、アセチレン生成率はかなり良いがカーボンを生成し、装置運転上の支障をきたすので、今後この問題を解決しなければならない。

3.4 環の大きさと脂環への移行との関係

ベンゼン、α-メチルナフタリン、テトラリン、デカリンと環が大きくなり、さらに脂環族へと移行するにしたがってアセチレン生成率がどのように変化したかを示したのが図 6 である。しかしアセチレン生成率を比較するとベンゼン試料で 102 g/kWh、テトラリンで 101 g/kWh、デカリンで 105 g/kWh と α-メチルナフタリンを除くといずれも 100 g/kWh 強で大きな違いは現われなかった。α-メチルナフタリンのアセチレン生成率が小さいのは、試料送量の小さい所で実験継続が困難となり、炭素変換率も 19% と低かったからである。

またベンゼン、α-メチルナフタリン、テトラリンは、反応室なしの場合には、ほとんどメタン、エチレンを生成しなかった。そしてベンゼン、α-メチルナフタリンは反応室なしの場合にも、ノズル先端部にカーボンを生成し、テトラリンは反応室を付けた場合に反応室内にカーボンを生成し、プラズマフレームの安定性を欠き、実験継続を困難にした。デカリン試料では、このようなこ

図 6 環の大きさと脂環への移行がアセチレン生成に及ぼす影響

ともなく、装置運転上でもアセチレン生成率の点でも、アセチレン生成に最も適していた。そして炭素変換率も30%とベンゼン、シクロヘキサンの場合について良い値であった。

以上のことから、今回著者らの使用した装置と実験方法では、試料の H/C の値がある程度大きくなければ、アセチレン生成率には関係なくカーボンを生成し、実験上の支障をきたすことが明らかとなった。そして脂肪族の *n*-ヘキサンのアセチレン生成率がそれほどよくないことから、脂環族がアセチレン生成に最も適していると思われる。しかし得られたアセチレン生成率は、高圧電弧法による外国の文献値^{4,5)}と比較しても、理論値^{7,8)}からみてもまだ十分なものとはいえない。

3.5 沸点その他の関係

実験中に冷却室内を覗き窓より観察すると、試料がプラズマフレーム中へうまく入らず、フレーム外に飛ばされている部分が非常に多いように見えた。そこで沸点、粘度、炭素素比がアセチレン生成率と関係するかどうかを調べた。その結果、いずれもアセチレン生成率とは直接関係しなかった。ただしすでに述べたように H/C 比が小さな試料では実験中にカーボンを生成しやすく、実験継続に支障をきたした。

また図7からも明らかなように、沸点の高いものは、アセチレン生成率が最大値を示す時の試料送流量が沸点の低いものよりも大となる傾向を示した。これは沸点の高いものの方が蒸発しにくい、プラズマフレーム中へ入る割合が小さくなるためと考えられる。それゆえ炭素変換率も小さくなる傾向を示した。しかしこれらの関係は、試料の化学構造が異なるゆえ、単純には論じられない。

今後試料送流量を変えて実験し、試料を十分フレーム中へ入るようにすれば、沸点の影響が取り除かれ各試料と炭素変換率、アセチレン生成率、試料送流量との関係をよりはっきりさせることができ、同時にアセチレン生成率を高めることもできるであろう。

3.6 化学構造と生成物の関係

化学構造と生成物の組成との関係については、一般に芳香族が最も単純な組成となり、脂環族、脂肪族の順に複雑になった。個々の生成物に対しては、アセチレンはデカリン試料で反応室なしの場合、エチレンおよびプロピレンは *n*-ヘキサン試料で反応室付きの場合、メチルアセチレンはシクロヘキサン試料で反応室なしの場合が最高値を与えた。このほか *n*-ヘキサンの場合には、ブタジエン、ペンタジエン、ダイアセチレンその他のピークがガスクロマトグラム上に得られた。

また一般的には反応室を付けない方が生成物の組成は単純とな

図 7 沸点とアセチレン生成率、試料送流量、炭素変換率との関係

り、付けた方が複雑となった。これは前にも述べたように反応室を付けた方がやや温度の低い中間温度領域が広がるためと考えられる。

しかしプラズマ用水素ガスに若干の炭化水素ガスが混入していても運転できるような装置にすれば、生成ガスよりアセチレンを抽出し、水素を主体とした残りのガスを循環させることができ、アセチレン以外の副生物の問題はあまり重要でなくなる。

4 結 言

著者らが今回液体炭化水素を試料とした実験から得た結論は、大要次のとおりである。

(1) アセチレン生成率は、カーボン製反応室を付けない方が大となり、エチレン、メタン生成率は小となった。

(2) アセチレン生成には脂環族が最も適し、デカリン試料の場合に最高のアセチレン生成率 105 g/kWh を得た。しかし理論的には、低級脂肪族炭化水素よりもアセチレン生成に要するエネルギー^{7,8)}が少なくともよいはずの液体炭化水素を試料としたにもかかわらず、アセチレン生成率はイソブタンの場合の 110 g/kWh⁹⁾を下まわった。これはガス試料の場合のようにフレーム中へ試料が十分に入らないためであり、今後この点を改善する必要がある。

(3) 芳香族炭化水素は、アセチレン生成率はよいが、カーボンを生成することにより、装置の運転に支障をきたした。これも今後解決せねばならない問題である。

(4) 生成物の組成は、芳香族試料の場合に最も単純となり、脂環族、脂肪族の順に複雑となった。しかしアセチレン以外にはエチレン、メタンがやや多いだけで、ほかのものは非常に少ないゆえ、プラズマ用水素ガスに若干の炭化水素ガスが混入していても運転できる装置にすることによって、アセチレン以外の副生物の問題は解決し得ると考える。

(昭和 44 年 3 月 31 日、日本化学会第 22 年会講演)

7) S. A. Miller, "Acetylene", Vol. 1, Ernest Benn LTD, London (1965) p. 393.

8) J. D. Brooks, W. R. Hesp, D. Rigby, *J. Appl. Chem.*, 17, 225 (1967).