水素プラズマジェットによるメタンからのアセチレン製造^{*1}

(昭和46年3月3日受理)

岡林次男^{*2}・内藤龍之介^{*2}・東崎嘉博^{*2}・加藤洋明^{*3}

60 kW (200 V×300 A) の容量のプラズマ反応装置を使用して、メタンガスを原料としたアセチレン製造の基礎試験を行なった。プラズマガスとしては水素ガスを用い、この中に含まれるメタン、炭酸ガス、一酸化炭素の影響について検討した。

陰極カーボンに適当に消耗させる条件を採用すれば、アークは長時間安定で定常的な分解反応が可能である。プラズマガス中のメタンの存在は、アーク部の熱損失低下のためにも、また反応収率をたかめる上からも好ましく、また陰極カーボンの消耗も抑制する。これに対して炭酸ガスの存在は、反応面、陰極消耗面とも若干の悪影響を及ぼす。一酸化炭素の存在は特に影響はみられない。反応に及ぼすガス流量、水素/メタン (モル比)、ガス接触時間などの影響を検討した。

1 緒 言

周知の通り、アセチレンは従来カルシウム・カーバイドよりほとんど生産されていたが、近年炭化水素からのアセチレン、いわゆる石油アセチレンが注目を浴び、その生産量も現在ではカーバイド・アセチレンをしのぐ勢にある。

石油アセチレンの製造方法は必要エネルギーの賦与方法によって、部分燃焼法、火炎分解法、蓄熱分解法、電弧法などに大別できるが、実際に用いられているものの大部分は部分燃焼法および火炎分解法である。しかるにこの二つの方式はすでに成熟したプロセスといっても過言ではない。これに反して残る二つの方式、とりわけ電弧分解法は

(1) 分解ガスのアセチレン濃度が高くオフガスの組成が単純である。

(2) 分解装置が単純で精製およびオフガスの有効利用に要する負担が少ない。

などの長所を有しながらも、従来は高価な電力単価に見合うほどエネルギー効率が良くなかった。

しかるに最近宇宙開発、核融合技術の進展に伴い高温プラズマの発生制御技術が生まれた。必ずしもプラズマ状態を直接利用していないにしても、プラズマ発生器を出たガス流を炭化水素と接触させることにより

(1) 高温のアーク中に直接原料炭化水素を吹き込むいわゆる電弧法と比べていったん水素ガスのような解離エネルギーの大きいガスにアークの熱を伝えて温度を下げたガス流中に炭化水素を接触させた方がより均一な温度分布が得られるものと期待される。

(2) プラズマガス流の熱容量が大きく熱伝導率が高く炭化水素との拡散希釈によって反応進行が促進される。

などにより在来の電弧法より高いエネルギー効率が期待できる。

今までにプラズマトーチを用いてのメタンからアセチレン製造の研究は、それぞれ進められているようであるが、放電容量が20~50 kW 程度の小規模なものが多く、発表されたものも非常に少ない^{1,2)}。

^{*1} この報文を「プラズマジェットによるアセチレンの製造に関する研究 (第1報)」とする。

^{*2} Tugio OKABAYASHI, Ryunosuke NAITO, Yoshihiro TOZAKI 株式会社クラレ本社：大阪市北区梅田。

^{*3} Yomei KATO 株式会社日立製作所日立研究所：茨城県日立市久慈町大甕。

著者らはとくに工業プロセスとしての評価を試みるため、60 kW および 500 kW の試験装置を用いて各種の因子条件をそれぞれかなり広範囲に変えて反応成績に与える影響を検討し、支配的因子の決定ならびに最適条件の解明に努め、いくつかの知見を得ることができたので報告する。本報では 60 kW の試験装置により得られた基礎実験結果について報告する。

2 実 験

2.1 実験装置および電極

試料は原料ガスとしてメタンを、作動ガス (プラズマアーク中に供給するガス) としては、純水素のほか工業化時のリサイクルを考えメタン含有の水素ガスも使用した。実験装置を図1に示す。電極材料としては陽極に銅、陰極に黒鉛を使用した。陰極材料としてはほかにタングステンを用いたが、作動ガス中に炭化水素がわずかでも混在すると即時にタングステン・カーバイドが生成し使用不能となった。陰極に黒鉛を使用する限りにおいては、作動ガス中に炭化水素がかなり存在していてもまったく問題はない。陽極ノズルの外側に励磁コイルを入れ 600 G の磁場を与えることにより、アークの集中による陽極面の孔食を防いだ。反応管は径 80 mm で長さは 200~800 mm の範囲を適宜使用した。

2.2 ガス分析

急冷された反応ガスを実験ごとに 200 ml 容量の注射器でサンプリング分析に供した。分析は主としてガスクロマトグラフ法によって。一般に同一のカラムに

図1 実験装置

1: 黒鉛陰極, 2: 銅陽極, 3: プラズマ用ガス送入口, 4: 原料ガス送入口, 5: 反応室, 6: 冷却筒, 7: アーク安定用励磁コイル, 8: 反応ガス急冷冷却水入口, 9: 陰極部冷却水入口, 10: 陰極部冷却水出口, 11: 陽極部冷却水入口, 12: 陽極部冷却水出口, 13: 反応部冷却水入口, 14: 反応部冷却水出口

1) 川名善男, 牧野光男, 工化, 71, 492 (1968)。

2) 寺沢誠司, 萩原弘之, 上岡 進, 河嶋千尋, 石油誌, 10, (2), 124 (1967)。

表 1 分析条件

分析成分	カラム	温度 (°C)	キャリアガス (cm ³ /min)
水素	活性炭, 4φ~2 m	100	窒素 40
アルゴン, 窒素	モレキュラシーブ 5A, 4φ~2 m	70	ヘリウム 20
一酸化炭素, メタン, 炭酸ガス	活性炭+モレキュラシーブ 5A, 4φ~5 m	70	ヘリウム 60
アセチレン, エチレン等	DMS ^{a)} + DNP ^{b)} , 6φ~9 m	40	ヘリウム 40

a) DMS: デメチルスルホラン

b) DNP: デノリルフタレート

より分析することは困難であったので、気体生成物は目的とする成分に応じて表 1 に示す四種の条件で分析した。

液状生成物は大量のクエンチ水によって搬出せられるので分析を行なっても不正確であると考え分析を省略した。ガスクロマトグラフ分析器によって定量分析を行なうさいには、あらかじめ純物質のモル数と記録紙上のピーク面積との関係を示す検量線を各物質について求めておき、分析試料の示すピーク面積との比較によって各成分の濃度を算出した。

3 実験結果と考察

反応は比較的短時間一実験開始後または条件変更後でも数分以内で安定し、同一条件におけるデータの再現性が良好なことをあらかじめ確認した。

3.1 陰極の消耗

一般に運転中棒状黒鉛陰極の先端は相当な高温になり、少しずつ消耗していく。このため図 1 には表示されていないが、陰極駆動装置により陰極を少しずつ挿入して常にアーク電圧を一定に維持する必要がある。本実験では主として電圧は 200 V を維持し 200 V×300 A の条件を採用した。この場合陰極消耗量があまり大きいと反応生成物（製品）の原価に占める陰極コストの割合が大きくなる上、陰極の長さは通常有限であるため新たな陰極を追加することになり、反応装置の停止頻度が増し工業装置としての価値が半減する。したがって陰極棒の消耗はできるだけ少ないことが望ましく、消耗に対する各種因子の影響をしらべた。

3.1.1 陰極消耗に及ぼす電流密度の影響 表 2 に陰極棒の直径を変化させて電流密度を変えた時の消耗量の結果を示す。消耗速度と電流密度との関係をプロットすれば図 2 に示したようにほぼ直線関係が得られ、陰極消耗量は電流密度にほぼ比例すると考えられる。その消耗量は $6 \sim 8 \times 10^{-2}$ cm/h·(A/cm²) で示される。

3.1.2 陰極消耗に及ぼすガス中のメタンの影響 図 2 の関係は作動ガスとして純水素を使用した場合であるが、作動ガス中のメタンの割合を変化させていった結果を図 3 に示す。メタンガスの割合が増加するほど消耗量は少なくなる。これは陰極先端の高温部に触れて生成する熱分解黒鉛（パイロリティック・グラファイト）の陰極先端部への付着量が増し、これがアークによる消耗を抑制して全体の消耗量を低減させるためと推定される。この状態が極端になると陰極は消耗せずにかえって先端が増加する現象

図 2 陰極消耗速度と電流密度の関係

図 3 陰極消耗速度と作動ガス中のメタン濃度との関係
電流密度: 120 A/cm²

図 4 陰極消耗速度に及ぼす一酸化炭素および炭酸ガス濃度の影響

○: 一酸化炭素, □: 炭酸ガス

がみられ、アークの安定性にも影響を及ぼす。これらの問題については第 2 報で詳細に述べる。

3.1.3 陰極消耗に及ぼすガス中の一酸化炭素および炭酸ガスの影響 工業的にオフガスをリサイクルして作動ガスとして使用する場合、ガス中に一酸化炭素および炭酸ガスが含まれてくることが考えられる。したがってあらかじめこれらを混入した水素ガスを作動ガスに使用してその影響をしらべた。図 4 に示すように炭酸ガスは陰極の消耗に若干の影響を及ぼす。すなわち炭酸ガス 1% の存在により陰極消耗量を 10~15% 程度増加させる。これは高温において炭酸ガスが陰極のカーボンを酸化するためであろう。一酸化炭素はまったく影響を及ぼしていない。

表 2 陰極の消耗

No.	陰極径 (mm)	電圧 (V)	電流 (A)	連続運転時間 (min)	陰極消耗量 (mm)	陰極消耗速度 (cm/h·(A/cm ²))
1	14	200	300	110	290	8.1×10^{-2}
2	14	200	300	104	270	8.0×10^{-2}
3	18	200	300	119	180	7.7×10^{-2}
4	18	200	300	320	505	8.0×10^{-2}
5	25	200	300	32	20	6.1×10^{-2}

表3 反応結果の一例

No.	実 験 条 件					実 験 結 果					
	作動ガス量 (l/min)	作動ガス中(%)			原料ガス (メタン) 流 量 (l/min)	水素/ メタン (モル比)	反応部温度 (℃)	メ タ ン 反 応 率 (%)	アセチレン 収 取 率 (%)	アセチレン 選 択 率 (%)	反応ガス中 アセチレン 濃 度 (%)
		メ タ ン	一 炭 酸 化 素	炭 酸 ガ ス							
1	763.0	14.40	0	0	379.0	1.322	850	13.4	17.6	—	3.37
2	771.7	17.62	0	2.07	238.8	1.634	960	25.0	23.4	93.5	3.85
3	778.0	18.03	0	5.08	91.6	2.547	1070	45.1	32.4	71.7	3.92
4	778.2	17.87	5.20	0	238.7	1.565	960	23.1	24.0	—	4.00
5	793.2	17.53	5.11	1.91	90.1	2.578	1135	44.2	39.8	90.1	4.51
6	739.9	17.77	5.47	5.08	391.9	1.020	830	20.2	16.8	83.1	3.46
7	781.9	17.37	11.39	0	98.7	2.344	1170	40.9	33.8	82.6	4.03
8	780.7	17.77	11.41	2.04	378.2	1.024	840	20.8	17.6	84.5	3.51
9	791.9	17.69	11.25	5.20	241.5	1.347	960	22.6	19.7	87.0	3.22
10	680.9	18.00	0	0	92.3	2.569	1170	55.0	45.2	82.1	5.53
11	683.6	18.02	0	2.11	377.7	1.078	870	18.8	19.4	—	4.01
12	694.0	17.96	0	5.83	229.8	1.474	975	29.0	23.0	79.3	3.94
13	664.1	18.72	5.29	0	386.4	0.975	840	25.0	18.5	73.9	3.95
14	680.4	18.00	5.16	2.04	243.3	1.374	1005	25.5	22.2	87.1	3.88
15	696.9	17.77	5.04	4.99	91.5	2.306	1140	44.0	34.8	79.0	4.17
16	705.1	17.43	9.96	0	229.3	1.436	985	29.5	23.2	79.7	3.96
17	700.1	17.70	10.02	2.06	91.0	2.257	1110	50.9	42.8	84.0	5.02
18	681.2	17.55	10.31	5.09	379.6	0.903	870	24.1	19.0	78.8	3.93
19	585.2	17.93	0	0	240.4	1.375	940	29.5	28.0	94.9	5.01
20	586.0	18.12	0	2.04	98.8	2.255	1210	55.4	41.6	75.0	5.37
21	589.1	17.88	0	5.16	383.3	0.917	880	21.8	16.8	77.0	3.70
22	602.1	17.73	4.93	0	91.3	2.329	1165	55.6	50.0	89.9	6.02
23	584.3	17.73	5.08	2.08	381.8	0.894	870	21.2	19.5	91.8	4.22
24	603.0	17.70	4.93	5.07	243.6	1.229	1020	29.8	20.6	69.1	3.70
25	584.1	18.47	10.33	0	379.3	0.863	840	18.6	18.1	97.3	3.96
26	590.5	18.12	10.22	2.10	229.0	1.206	1000	29.7	22.2	74.7	4.00
27	587.2	17.93	10.27	5.16	98.8	1.892	1210	52.7	39.8	75.5	4.97

3・2 メタンの反応率とアセチレン収率

反応結果の一例を表3に示す。反応部温度は原料ガス吹込口より100 mmの位置の装置中心部の温度を白金・白金ロジウム熱電対で測定したものであり、反応率、収率、選択率の値はすべて炭素基準であらわした。

反応部温度とメタン反応率およびアセチレン収率との関係をそ

図5 反応部温度とメタン反応率の関係

作動ガス中のメタン百分率：0～30%

●印：作動ガス中のメタン=0，
水素/メタン(モル比)：0.5～2.5，作動ガス中の一酸化炭素百分率：0～11%，
作動ガス中の炭酸ガス百分率：0～6%

れぞれ図5および図6に示す。図には作動ガス中にメタンのみならず一酸化炭素や炭酸ガスが存在する場合もあわせて示したが、両図にみられるように測定された条件の範囲ではこれらの影響はあまり明確にはあらわれず、メタン反応率、アセチレン収率共に反応部温度と共に単調に増加する。ただ図中黒丸印で示したように作動ガス中にメタンがまったく含まれない場合は、反応率、収率共にやや低くなる傾向がみられる*4。これは作動ガス中のメタンがアーク中を通過したとき高温で分解しアセチレンが生成して

図6 反応部温度とアセチレン収率の関係

作動ガス中のメタン百分率：0～30%

●印：作動ガス中のメタン=0，
水素/メタン(モル比)：0.5～2.5，作動ガス中の一酸化炭素百分率：0～11%，
作動ガス中の炭酸ガス百分率：0～6%

*4 なお、この測定は 3^{13} 型(L₂₇)直交表による実験計画により行なわれ、結果を解析した結果、作動ガス中のCH₄%影響は有意であった。

いることを示すものである。

3・3 反応中の炭酸ガスおよび一酸化炭素の挙動

図5および図6の結果では、反応に及ぼす炭酸ガスおよび一酸化炭素の影響は少ないものと考えられるが、ガス分析の結果を基礎にして炭酸ガスおよび一酸化炭素の反応中の挙動を検討した。

表3に示した実験は反応に及ぼす炭酸ガスおよび一酸化炭素存在の影響をしらべるために行なったものであるが、この実験における炭酸ガスおよび一酸化炭素の収支のみに注目してまとめると表4のようになる。

表4 反応における炭酸ガスおよび一酸化炭素の収支
(標準状態)

No. ^{a)}	一酸化炭素収支 (l/min)				炭酸ガス収支 (l/min)				CO増加量/CO ₂ 減少量
	入	出	増	減	入	出	増	減	
1	0	0	0	0	0	0	—	0	—
2	0	10.2	10.2	16.0	9.0	0.56	7.0	1.46	—
3	0	31.4	31.4	39.5	18.1	0.46	21.4	1.47	—
4	40.5	39.3	-1.2	0	0	—	0	—	—
5	40.5	55.2	14.7	15.2	7.0	0.46	8.2	1.79	—
6	40.5	76.5	36.0	37.6	12.6	0.33	25.0	1.44	—
7	89.1	90.6	1.5	0	0	—	0	—	—
8	89.1	104.1	15.0	16.0	5.5	0.34	10.5	1.43	—
9	89.1	123.2	34.1	41.2	19.3	0.47	21.9	1.56	—
10	0	0	0	0	0	—	0	—	—
11	0	13.6	13.6	14.4	4.7	0.33	9.7	1.40	—
12	0	35.4	35.4	40.5	17.1	0.42	23.4	1.51	—
13	35.1	36.2	1.1	0	0	—	0	—	—
14	35.1	48.0	12.9	13.9	4.5	0.32	9.4	1.37	—
15	35.1	69.1	34.0	34.8	11.1	0.32	23.7	1.44	—
16	70.2	69.6	-0.6	0	0	—	0	—	—
17	70.2	87.8	17.6	14.4	3.9	0.27	10.5	1.68	—
18	70.2	100.1	29.9	34.7	14.0	0.40	20.7	1.45	—
19	0	0	0	0	0	—	0	—	—
20	0	15.1	15.1	11.9	2.5	0.21	9.4	1.61	—
21	0	32.3	32.3	30.4	8.4	0.28	22.0	1.47	—
22	29.7	29.4	-0.3	0	0	—	0	—	—
23	29.7	41.5	11.8	12.4	4.1	0.33	8.3	1.42	—
24	29.7	61.7	32.0	30.6	11.8	0.39	18.8	1.70	—
25	60.3	61.2	0.9	0	0	—	0	—	—
26	60.3	73.3	13.0	12.4	3.7	0.30	8.7	1.49	—
27	60.3	90.9	30.6	30.3	12.3	0.41	18.0	1.70	—

a) 実験 No. は表3と同じ。

表4より以下の事実が明らかである。

(1) 作動ガス中に炭酸ガスが存在しない場合一酸化炭素の収支はよく合っている。すなわち一酸化炭素は反応にまったく関与していない。

(2) 炭酸ガスは一部反応して消費される。反応する割合は50~70%位である。

(3) 炭酸ガスの消耗と共に一酸化炭素が増加しているの炭酸ガスは反応して一酸化炭素に変化するものと考えられる。炭酸ガスの減少量に対して一酸化炭素の増加量はモル換算で約1.5倍である。

(4) 炭酸ガスは下記のような反応を行なうと推定されるが

CO 増加量/CO₂ 減少量 = 1.5 より考察して (i) と (ii) とはほぼ同程度起こっているものと考えられる。

(5) 作動ガス中に炭酸ガスおよび一酸化炭素が存在しない場合は、出口のガス中にもこれらが検出されないことから考えて、水によるクエンチのさいに炭酸ガスや一酸化炭素の生成はほとんど起こっていないと考えてよい。

3・4 アセチレン収率に及ぼすガス滞留時間の影響

図6にみられるようにアセチレン収率は反応部温度と共に単調に増加しているが、これらの実験ではガス流量の相違によって装置中のガス滞留時間—反応のためのガス接触時間—がことなる。

また図6では水素/メタン(モル比)の影響も明確にはあらわれていない。そこでこれらの影響をみるために反応部の長さを種々変化させた装置を使用して測定を行なった。結果をまとめて図7に示す。ガス滞留時間は反応部温度をガスの平均温度と考えてその温度におけるガス体積より計算した。パラメータに用いた反応部温度およびモル比は必ずしも一定した値でなく大体その付近の値のものの結果を集めたことを示す。図7の結果よりモル比は2の方が1の場合よりアセチレン収率は高くまた滞留時間は20 msec前後が最適で反応温度の増加と共に滞留時間のやや短い方へずれていることがわかる。これらの結果はこれまで行なわれた他の実験結果の傾向と一致する。また図6と図7の結果を比較すると図6の結果も大体最適に近い条件で行なわれたことを示す。これは反応部温度の増大と共にガスの体積も増加して平均滞留時間は短くなり自動的な調節が行なわれるため、たまたま装置がある反応条件で最適に近い場合は反応温度がことなってもこの関係が維持されるからであろう。

図7 ガス滞留時間とアセチレン収率との関係

	反応部温度(°C)	水素/メタン(モル比)
○	750	1
●	750	2
△	900	1
▲	900	2
■	1100	2

3・5 装置よりの熱損失および電力消費量

図5, 図6に示すように反応部温度が増加するほどメタン反応率およびアセチレン収率は増加し反応的には好ましいが、実際には反応部温度が過度に上昇すると副反応が増え、アセチレン選択率(反応したメタンの中何%がアセチレンに変化したかを示す割合)は減少するため原料が余分に消費されることになる。

またプラズマ法の場合熱源が高価な電力であるため電力単位当りのアセチレン生成量をできるだけ大きくすることが経済的には重要な因子となる。さらに装置よりの熱損失は直接電力原単位(アセチレン 1 kg を生成するのに必要な電力量 kWh)に影響するのでこの影響も無視できない。実験結果よりこれらについて考察を加えた。

3・5・1 熱損失の計算 図1に示すように陰極部、陽極部、反応部それぞれの冷却水の入口および出口の温度を棒状温度計で測

定し、それぞれの水量を小型流量計で測定して次式により熱損失量を計算した。

$$Q = \frac{1}{K} \cdot S \cdot W (t_2 - t_1)$$

ここに Q : 熱損失量 (kWh/h=kW)

S : t_1 および t_2 における水の比熱の平均値 (kcal/kg・°C)

t_1 : 水の入口温度 (°C)

t_2 : 水の出口温度 (°C)

W : 水量 (kg/h)

K : 熱量と電力量との換算係数 (860 kcal/kWh)

各部の熱損失量はほぼ次のようであり、陽極部がきわめて大きい。

陰極部熱損失 1~2 kW

陽極部熱損失 20~40 kW

反応部熱損失 2~3 kW

3・5・2 陽極部熱損失に及ぼす作動ガス量の影響 陽極部が最も高温であるため熱損失の大部分はこの部分で生じている。したがって陽極部の熱損失について検討した。図8に陽極部熱損失と作動ガス量との関係を示す。図で明かなように作動ガス量が少ないときは、陽極部はきわめて高温になると推定され、その結果電力量の大部分は熱損失となって消費されていることが分る。作動ガス量が増加するにつれて熱損失量は低下し、大体 20 kW 前後 (入力 60 kW に対して 30%) で一定になっているようである。

また同一流量でも作動ガス中にメタンが存在すると熱損失量が少ないのは、恐らく陽極部で反応が起こりその吸熱のため陽極部の温度が低下しているためであろうと推定される。したがって図5、図6にみられるように作動ガス中のメタンの存在は、反応そのものにはそれほど大きな効果を与えていないようであるが、熱損失を低下させる面から経済的には有効であると考えられる。

3・5・3 電力消費量に及ぼす各種因子の影響 作動ガス流量を一定に保ち原料ガス量を変化させた場合の電力消費量の変化を検討した。この場合原料ガスはメタンと水素との混合ガスを用い、水素/メタンのモル比を変化させてその影響についてもしらべた。電力原単位と原料ガス流量との関係を図9に示す。図9より電力原単位に対する影響として以下のような事実が得られた。

(1) いずれの場合も一定量の作動ガス量に対して原料ガス量

図8 作動ガス量と陽極部熱損失との関係

入力 60 kW, 作動ガス中のメタン百分率 (%)

○ : 0, ● : 10, ● : 20

図9 電力原単位と原料ガス流量との関係

電力 : 60 kW, 作動ガス流量 : 500 l/min

作動ガス中のメタン百分率 (%)		0	10	20
モル比	1.0	△	▲	▲
	1.5	○	●	●
	2.0	□	■	■

には最適値が存在し、過度に原料ガスを減らして反応温度を上げることとはかえって経済的でない。すなわち反応に最適温度が存在することを示している。

(2) 最適ガス量は作動ガス中のメタン%が多いほど低流量の方に移行する。これは作動ガス中のメタンがアーク中を通過するさいに反応し、その反応熱 (吸熱) のためガス温度が下り最適温度にもっていくためには原料ガスをより低流量まで下げる必要があることを示している。原料ガス量は作動ガス量より少ない方が望ましい。

(3) 作動ガス中のメタン%が多いほど電力原単位の値は小さく経済的にすぐれていることが分る。これはメタンのアーク中での反応によりアセチレンガスが生成するためと、前述のように陽極部の熱損失が作動ガス中のメタン%と共に低下するための効果が合わさってきているものと思われる。

(4) 実験の範囲ではモル比の大きい方が電力原単位は良好である。これは図7においてみられたようにモル比2の方がモル比1の場合よりアセチレン収率が良好であることと対応するものであり、少なくともモル比は2付近まで上げる必要のあることが分る。

4 結 論

60 kW (200 V×300 A) の容量のプラズマ装置を使用の結果次のような事実を認めた。

(1) 陰極カーボンを適当に消耗させるような条件を採用すればアークは安定で定常的な分解反応が可能である。

(2) 陰極の消耗に対して電流密度が大きい因子と考えられ、また作動ガス (水素) 中の炭酸ガスは陰極の消耗を促進しメタンは消耗を抑制する。一酸化炭素は影響を及ぼさない。

(3) 均一な分解反応の場合と比較して平均反応温度が同じでもメタンの分解率およびアセチレン収率は非常に高い。ガス接触時間は 20 msec 前後で水素/メタンのモル比は2位が適当であ

る。

(4) 作動ガス中の一酸化炭素は反応にほとんど影響を与えないが、炭酸ガスは水素またはカーボン(陰極)と反応して一酸化炭素を生じ、この吸熱のため温度を下げ反応に若干の悪影響を及ぼしているものと推定される。

(5) 陽極部の熱損失が電力消費量に大きな影響を与えるので、作動ガス量を増加して陽極部の温度を下げるのが経済的に

は好ましい方法である。また作動ガス中にメタンを混入させることもこの面より効果的であり、原料ガス量は作動ガス量より少ない方が望ましい。

本研究にさいして実験装置の計画、設計ならびに運転の実施について、協和ガス化学、日立製作所、クラレの本社、工場、研究所各位の方々の絶大なる御指導御援助を頂いた。これらの方々に對して深く感謝致します。

モリブデン-リン触媒によるトルエンの気相部分酸化反応^{*1,*2}

(昭和 46 年 1 月 6 日 受理)

相

衛^{*3}

MoO₃-P₂O₅ (P/Mo=0.2) 触媒を用いて、トルエンの接触酸化反応を流通法で行ない、ベンズアルデヒド生成におよぼす反応条件の影響を検討した。MoO₃-P₂O₅ 触媒は、ベンズアルデヒド生成にきわめて良好な選択性を示し、ベンズアルデヒド、ベンズアルデヒド+安息香酸の生成量はそれぞれ 44.67% に達し、選択率は 60.75% と高く、無水マレイン酸、CO、CO₂ の生成は少ない。

ベンズアルデヒド生成には 550°C 付近が最適であり、600°C 以上では、高反応率において生成ベンズアルデヒドの分解が助長される。ガス流速を低くすると、ベンズアルデヒドが減少し、安息香酸がふえるが、両者の和にはあまり変化はない。トルエン、酸素濃度を変えても反応の選択性は変わらない。

1 緒 言

トルエンの気相接触酸化によるベンズアルデヒド生成反応は、いわゆるアリル型酸化に属し、プロピレンおよびイソブチレンから、それぞれアクロレインおよびメタクロレインを生成する反応と同様に、比較的容易であると考えられるが、実際は行き過ぎ酸化と副反応を伴うため、収率が低くなる。したがって、現在のところ満足すべき触媒は見出されていない^{1,2)}。

著者らは、先にバナジウム、バナジウム-リン、バナジウム-モリブデン(以下 V₂O₅, V₂O₅-P₂O₅, V₂O₅-MoO₃)等の触媒を用いて、空気大過剰の条件下でトルエンの気相接触酸化を試みた³⁾。バナジウムを主体とした触媒では、生成ベンズアルデヒドの行き過ぎ酸化が著しく、特に 600°C 以下の温度では、主生成物は無水マレイン酸である。ベンズアルデヒド生成率は反応温度を高くし、接触時間を短くするほど増加する。しかし最高使用温度は触媒の耐熱性により制約される。V₂O₅ 単独触媒の融点は約 675°C であるが、V₂O₅ にリンを多量に添加した V₂O₅-P₂O₅ 触媒は融点が 1000°C となり、高温での反応が可能となり、ベンズアルデヒドの最高収率は 18% に達する。V₂O₅-MoO₃ 系触媒では、Mo 含量が 0~33 atom % の場合には、酸化活性およびベンズアルデヒド生成率において V₂O₅ 触媒と変わらないが、Mo 含量が 40 atom % 以上の場合にはトルエン酸化活性が著しく低いが、ベン

ズアルデヒド生成率は高く最高 40 mol % に達する。しかし、この Mo 含量の多い触媒で十分な収率を得るには、やはり反応温度を 600~700°C に上げなければならない。耐熱性の低い Mo 含量の多い触媒は、このような高温では長くは耐えられない。したがって、触媒の面においてまだかなり研究の余地がある。

ブタジエン、クロトンアルデヒドの接触部分酸化によるフランの合成反応についての先の研究⁴⁻⁶⁾から、モリブデンに少量のリンを添加した MoO₃-P₂O₅ 触媒 (P/Mo=0.1~0.3 (原子比)) がフラン生成に最も良好であり、かつこの MoO₃-P₂O₅ 触媒は MoO₃ 単独触媒にくらべ、酸化活性がきわめて高く、耐熱性の面でもすぐれていることがわかった。そこで、この MoO₃-P₂O₅ 触媒を用いてトルエンの接触酸化を行なったところ、非常に高い収率でベンズアルデヒドが得られた。

そこで、ここではこの MoO₃-P₂O₅ (P/Mo=0.2) 触媒を用いてトルエンの接触酸化を行ない、ベンズアルデヒドの生成におよぼす諸反応条件の影響について調べ、この触媒のトルエン酸化反応に対する特性を検討した。

2 実 験

2.1 実験装置および方法

実験は、前報⁷⁾と同様に通常の流通法を用いた。反応管は 19 mmφ(内径)×500 mm の鋼管で、90 mmφ×400 mm の鉛浴を備えている。使用触媒量は 5~50 ml であり、触媒層中の温度分布を均一にするためガイシ(外径 3 mm, 長さ 3 mm)で適当にうすめる。さらに予熱のため上記ガイシを反応管上端まで一杯につ

*1 この報文を「炭化水素の接触部分酸化に関する研究(第 9 報)」とする。

*2 前報(第 8 報)、相 衛, 工化, 74, 183 (1971)。

*3 Mamoru Ai 東京工業大学資源化学研究所: 東京都目黒区大岡山。

1) N. I. Popova, B. V. Kabakova, *Kinetic and Catalysis*, 5, 289 (1964)。

2) C. R. Adams, *J. Catalysis*, 10, 335 (1968)。

3) 相 衛, 工化, 73, 945 (1970)。

4) 相 衛, 工化, 73, 2152 (1970)。

5) 相 衛, 昭和 45 年度触媒研究発表会講演要旨集, p. 63 (1970)。

6) 相 衛, 工化, 74, 183 (1971)。

7) 相 衛, 新国時生, 鈴木貞雄, 工化, 73, 165 (1970)。