放電による天然ガスよりアセチレンの製造 に関する研究 (第5報)

Production of Acetylene from Natural Gas by Electric Discharges (V)

直流電弧によるメタンの分解における炭素の析出及び電弧管の寿命について

On Carbon Deposit and Life of the Arc Tube on Cracking of Methan by Direct Current Arc.

山 本 為 親*

Tamechika Yamamoto

要 旨 メタン中に放電する時副生する炭素の量を計算し、これが装置に沈積するのを防ぐ目的で二三の実験を行いその結果改造した装置の耐久試験を行つてその効果を認めた。なおガスに伴われる炭素はコットレル集塵器により殆んど除かれる事を確認した。

アセチレン生成反応に伴うメタンの炭素、水素への分解される量を推算し電極の極性による炭素析出の状況を観察し併せて分解ガスのコットレル除塵器による炭塵の除去の試験を行い、又長時間の連続実験における電弧管への炭素の析出及び電弧管材質の侵蝕状況を観察した。

(1) 炭素生成反応について

メタンより放電によつてアセチレンを製造する場合にアセチレン生成の主反応の外に常に下の式に示す炭素生成反応が伴なつて起ることは先に記した。

析出する炭素にはこの外にアセチレンの二次的な分解によつて生成するものもあると思われるが此所では全部メタンの直接分解によるものと考えることとする。

析出した炭素は分解器の電極その他の部分に附着し操作上の障害となるのみならず、一部は微粉となつて分解ガス中に浮遊して伴なわれガスの清浄の必要を生ずる。又炭素生成反応は原料メタンを空費し、電弧電力を無為に消費することとなるを以て出来得るならばなるべくこれを抑制しなければならない。炭素生成反応に消費されるメタンの量を求めるには直接析出する炭素の量を計量することが困難であるから計算によつた。その方法を次に記載する。電弧中で起り得ると想像される主要な反応を列挙するに

(3) の反応は前報に記した如く、原料ガス中の炭酸ガスを除去することによつて防止出来る。(4) の反応は分解ガスの急冷に水噴射を行う限り、ある程度に起ることは避けられない。又原料ガス中の湿分として存在する水もその原因となる。(6) 反応は原料及び分解ガス中の窒素の直接定量が困難で、窒素として表われた数字は分析法の誤差の集積されたものであつて、これを根拠にして収支を論ずることは注意を要する。試みにある実験において分解ガスを水に触れさせることなく採取し、これをN/10の苛性ソーダ溶液に通じた後、液を減圧して溶解したアセチレンを除き、硝酸を加えて微酸性として硝酸銀溶液によつてシアン化銀を沈澱せしめて秤量したがその量は極めて少なく、5%程度の窒素を含む天然ガスを使用した時、この反応は認められる程度には起らないことを確めたのでこれを無視することとする。(7) 反応は原料ガスに混じた微量の空氣に基くものであつてこれも無視することとする。然る時は(1)(4)及び(5)の反応で生成した水素量と実際に生成した水素量との差は(2)の反応で生成したこととなる。即ち反応ガス中のアセチレン、一酸化炭素の3倍及びエチレンの2倍の水素を全水素より差引きその差の2分の1は炭素、水素へ分解したメタンの量を表わす。この方法で計算した値は今までの全実験において反応メタンの凡そ2~10%の間にある。

* 日本瓦斯化学工業KK (新潟市榎町5)

計算に採用した仮定以外にも水素を生成し又消費する反応もあり得るから上記の値に全くの信を置くことは危険であるが大略反応メタンの 5 % 前後として大きい誤はないと思われる。今 100 m^3 のメタンを使用しその 60 % を分解した時約 0.8 kg の炭素が生成することとなる。

(2) 炭素の分解器への附着について 本実験の初期においては分解装置の各部への炭素の附着は最も大きい障害の一つであつた。反応中析出した炭素の一部は上極(第 3 報記載の装置)に附着し次第に成長する。電極に炭素を使用する時はこの炭素が固着して放電間隙が短くなる故電極を上へ引揚げて放電間隙を一定に保つ如くしたが約 10 時間の後に数十厘の長さに成長した。後に水冷銅極を使用するに至つて通電より 10 分後に凡そ 5 mm に成長し第 1 図の如き形となるが、約 20 分後には自然

第 1 図 電極に炭素の附着する状態

に脱落し 10 mm 以上に成長することは稀であることを認めた。又電極の直径を太くして電極表面の旋廻するガス流の線速度を大ならしめて炭素の成長を防ぐことを試みたが電弧が不安定となり失敗に終つた。電弧管直管部は高速のガス流に吹き流され全く炭素は附着しない。電弧管下部の拡大部には屢々塊状の炭素が

附着しこれがためガスの流れが乱され電弧が不安定となり遮断される。この所に至るまでの時間は数時間乃至十数時間に亘るがこれが連続作業を妨げる最大の原因である。電弧管のこの部分の形状をなるべく流線に近い形としあるいは直管のままとしてガスの線速度を低下せしめず又ガスの流れが乱れない様にすれば炭素の附着が防止出来るものと推定されるが、斯くすれば陰極点は高速のガス流に吹かれ電弧は不安定となり、電源の電圧降下率を更に大きくする必要があるものと思われるが、これについては装置の都合上実験は行わなかつた。

(3) コットレル集塵器による分解ガスの炭塵除去について 析出する炭素の一部は微粉となつて分解ガスに伴われる。これを除去するため第 3 報に記載した如く分解ガスを冷却した後コットレル集塵器に通じて浮遊する炭素を除いた。減圧下で使用する集塵器の設計には前例がないため、種々の圧力下の分解ガス中の線状電極の表面よりの放電々流を種々の電圧の下に測定して電圧決定の資料とした。その構造は第 2 図に示す如く内径 125

第 2 図 コットレル集塵器

mm 長さ約 2 m の管を集塵電極とし、この中心に径約 1.5 mm の金属線を重錘によつて釣り下げたもの 7 本を並べたもので放電々極に直流 $20 \sim 30 \text{ kV}$ の負電圧をかけ、集塵電極を接地する。電源はレントゲン用高圧変圧器とケノトン整流管を以て組立てたもので作動時 20 kV の場合約 10 mA の電流が流れる。この装置の集塵効果を見るため集塵器出口管約 2 m の両端に硝子窓を設けその片側に電灯を置き一方より透視し得る如くし、これに分解ガスを通ずるに全く暗黒となり電灯を透視し得ないが、通電すると同時に視野はガスを通ずる前と同様に透明となることを認めたので、この装置の作働は略々完全であることを確めることが出来た。分離した炭素は振動によつて集塵器底部に集められる。この炭素は空気に触れる時発火することがある。恐らく吸着された物質の酸化によるものと思われる。ゴム加工業者の意見によれば揮発分を除けばゴム用カーボンブラックとして使用可能ということである。

(4) 分解器電極々性を反対とした場合について 従来の実験は総べて分解器の上部電極を正とし電弧管を負としたが、これを反対とした場合について実験を行った。海軍燃料廠に於て石油のクラッキング副生ガスを使用し $1,000 \text{ kW}$ の装置によつてこの実験を行った時には分解反応にはあまり極性の相違による差は認められなかつたが今回の実験においては上極即ち負電極に附着した炭素は短時間に速に成長し放電間隙を短縮させ、放電々圧が低下するため分解率が低下する。附着した炭素は 2 時間に長さ約 120 mm に達し電弧管内に突出する。これによつて分解器の上極を陰極とするには炭素の附着成長を防ぐ方法を講じなければならない。然しこれを以て見

るに分解反応は陰極付近において主として起ることが想像される。

(5) 連続試験及び電弧管の寿命について 従来の実験に於て電弧管を長く使用する時は陰極点附近が侵蝕され穿孔されることを屢々経験した。又陰極点附近に炭素が附着し、この炭素の上に陰極点が発生すれば益々炭素の成長が促進され、遂にはガスの流れが妨げられる結果となる。電弧は高温の陰極点より熱電子が放射されることによつて発生すると云われるから陰極点が強熱され材料が蒸発して侵蝕されることは避けられないが、陰極点を常に移動させて陰極点附近の材料の肉厚をなるべく均等に侵蝕せしめ電弧管の寿命をなるべく永からしめる必要がある。これがためガス流に旋廻運動を与えて陰極点をも旋廻させる如くしたのであるが一度炭素が附着し突起を生ずる時は此所に陰極点は留まり前述の如く炭素が成長すると共にこの部に熱が集中し穿孔されるに至る。炭素の附着を防ぐにはガスの流れに乱れを生じない様な形とする必要があると考えて第3図の如き分解器と電弧管を試作して耐久試験を行つた。この分解装置が従来のものと異なる点は

i) 調流室の径を倍としてガスの旋廻運動を強くした

第3図 改良型分解器

こと。

ii) 調流室と電弧管の連絡部を滑にしてガスの旋廻運動を妨げない構造としたこと。

iii) 電弧管出口開口部とガスの冷却部との連絡に直径の急激な変化を避け渦流の発生を防止する構造としたこと。

である。毎時天然ガスを $15 \sim 20 \text{ m}^3$ 使用し、電弧電流約 110 A を通じ、メタンの $60 \sim 70\%$ を分解し、 $15 \sim 17\%$ のアセチレンを含む分解ガスを得る条件の下に試験を継続したが 51 時間にして陰極点附近が穿孔された。この部の肉厚は 5.5 mm であるから侵蝕速度は凡そ 0.1 mm/hr となる。この間受電圧の低下等不測の原因により数回の電弧は遮断されたが、炭素の附着による障害は2回起つたのみで従来のものよりかなり好成绩を示した。電弧管を実験終了後点検するに第4図に示す如く下

第4図 電弧管を下より見た所——条痕は薄く炭素を以て掩はれ白色の部分は輝いた金属を露出する

部開口部に螺旋形の条痕を認めた。これが陰極点の移動した痕跡であることは容易に推定出来るが何故にこのような規則的な条痕を残すのか説明し難い。

総 括

i) メタンを電弧で分解してアセチレンを製造する際に伴う炭素、水素へ分解する副反応で消費されるメタンの量を計算によつて求め、これが反応したメタンの $2 \sim 10\%$ に相当することを知つた。

ii) 析出した炭素の分解器に附着する状況を観察し、これを防止する方法について実験し且考察した。

iii) コットレル集塵器による分解ガス中の炭素の微粉の除去を試み適当な設計によれば殆んど完全に除去し得ることを認めた。

iv) 分解器電極の正負を反対とした時の電極へ炭素の附着状況の相違を観察した。

v) なるべく炭素の附着し難い構造の分解器を試作して連続運転を行い電弧管の侵蝕に対する耐久性を試験した。

(昭和30年1月7日受理)