部分酸化反応を主とした天然ガス化学 工業の現状と将来

Present State and Future Developments of Natural Gas Chemical industry, especially in respect of Partial Oxidation

大塚 忠 比 古*

Tadahiko ŌTSUKA

I. 天然ガス化学工業の現状

ここで天然ガスというのは、 CH_4 を主成分とする非水性の天然ガスであることはいうまでもないが、このガスを利用する化学工業は、最近急速に発展している。このころみに、天然ガスの生産量を調べてみると、図1のようになっている¹⁾。すなわちその生産量は日本ガス化学がメタノールの製造を開始した1951年9月頃から緩やかに上昇し始め、東洋高圧（千葉工場）、東洋ガス化学、秋田石油化学が、硫安、尿素、メタノール等の生産に入った1958年には、4億 m^3 弱に達している²⁾。現在これらの会社では、さらに設備の拡張計画が進行しているので、ここ数年のうち、その生産量は、さらに飛躍的に上昇するものと思われる。（アメリカにおける天然ガス

図1 天然ガス生産量

の生産量は、2,660億 m^3 （1956年）、イタリアで40億 m^3 （1956年）である。³⁾

* 東洋高圧工業株式会社（東京都中央区日本橋本石町）

表1 用途別使用量

（昭和33年7月～12月の半ケ年間）

用 途	使 用 量 (単位 1,000 m^3)	(%)
燃 料		
天 然 ガ ス 鉦 業	11,917	5.4
圧 縮 天 然 ガ ス	9,946	4.5
電 気 ガ ス 水 道 業	22,661	10.3
サ ー ビ ス	3,039	1.4
そ の 他	4,037	1.8
(小 計)	(51,600)	(23.4)
製 造 業		
化 学 肥 料	84,040	38.2
有 機 合 成	47,903	21.8
そ の 他	36,617	16.6
(小 計)	(168,560)	(76.6)
総 計	220,160	100.0

図2 天然ガス化学工業

天然ガスはもちろん燃料として加熱炉やボイラー等にも使用されているが、昨下半期の用途別使用量（表1）

をみると²⁾, 化学肥料や有機合成等の化学原料として使用されるものが, 全体の75%を占めるに至っている。

メタンを原料とする化学工業は図2に示したように多岐多様にわたっているが, ガスの使用量からみると, H_2 , CO を経過して, アンモニア, メタノールを製造する方法が最も発展してきている。これは, 従来の石炭を原料とする製造法に比較して, 安価な原料ガスがえられるからであり, 本年4月現在では, アンモニアの12.9%が, またメタノールでは71.0%が, 天然ガスを原料として生産されるにいたっている。化学工業がより安価な製品をつくり出すために, その原料源を変革し, 技術を発展してゆく過程がここにみられるわけで, われわれ当事者としてもその進歩に目をみはるものがある。最近わが国でも二, 三の会社が相ついで工業的な生産に入った新しい化学工業として, メタンを原料とする青酸合成がある。この方法は, 従来の Castner 法より, はるかに安価な青酸を提供するので, 青酸製造方式にも, 転換期がおとずれてきたわけである。以上の他に, メタンの塩素化³⁾, メタンを不完全燃焼してカーボンブラックをうる方法⁴⁾, それぞれ工業的規模で実施されている。さらに, 最近化学工業界で注目され, その企業化が計画されているものに, アセチレンの合成がある。この方法はすでにアメリカやヨーロッパでは大規模に工業化され, アセチレンの広範囲な用途を開拓しつつあることはご承知の通りである。

以上, 極く簡単に, 天然ガスを原料とする化学工業の現状をまとめてみたが, これらの諸方法を, 化学反応としての視野からながめるとき, 塩素化, ニトロ化およびイオウとの反応を除くと, いずれもメタンの酸化ならびに分解反応が関与していることが注目される。多くの研究者によってその工業化が企図されている CH_4 から直接 $HCHO$ を合成する方法は, CH_4 の部分酸化生成物をそのまま製品としようとするものである。また CH_4 を不完全酸化して, H_2 と CO をうる方法は, 厳密には不完全燃焼反応とでもいうべきであろうが, 広義の意味での部分酸化反応として考えることができよう。すなわちこの場合は CH_4 に対し添加されている O_2 の量は, これを完全に酸化するには不足で, CH_4 分子のあるものは完全に CO_2 , H_2O まで酸化されるが, その他の大部分の CH_4 分子は, 反応生成物との二次反応, 熱分解, 部分酸化などによって反応し, 全体として, H_2 と CO を多量に含むガスがえられ, 結果的には, CH_4 が部分酸化を受けた形となっている。 CH_4 と O_2 から C_2H_2 を合成する, Sachsse 法では, CH_4 1 mol に対して O_2 は 0.6 mol 添加されているが, これは, 当量反応の場

合の35%にすぎない。

したがって O_2 は完全に CH_4 と反応して消費されるが, 残余の CH_4 分子は熱分解して C_2H_2 に転化するわけである。この反応もまた広義の部分酸化として考えることができよう。後章で述べる, 東洋高压で発明され, 発展してきた火焰反応による青酸合成も, 部分酸化反応の新しい応用分野を開拓した独自のプロセスとして, 注目にあたいするものであると信じている。

このようにメタン化学の主要部分は, 部分酸化反応という共通した視野から論ずることができるので, 以下反応の機構や進行過程を主として, 各反応の特質を考えてみようと思う。

II. CH_4 の酸化と分解

CH_4 の酸化反応機構については, Lewis & von Elbe⁵⁾, Norrish⁷⁾, ら数多くの研究があるが, まだ確固とした定説がない⁸⁾。 CH_4 の酸化反応過程で最も注目をひく事実は, 反応速度と反応混合物中のホルムアルデヒド濃度が平行的に増加することである。Lewis & von Elbe は, この平行関係が, 次のような反応機構を考えることによって理解されたとした。

すなわち, この反応機構を連鎖反応型式で示すと, 次のような, OH と CH_3 Radical を Chain carrier とした連鎖が考えられる。

生成した $HCHO$ はさらに O_2 や遊離基と反応して H_2 , CO に変化し, さらにこれらの生成物は二次酸化もうけるので実際はさらに複雑なものとなる。Norrish の説は, これに対し, O と CH_2 Radical を Chain carrier としている。

CH_4 の熱分解機構は, 酸化反応に比較すると, より明らかとなってきている⁹⁾。 CH_4 の熱分解生成物について

実験した¹⁰⁾ Storch の報告によると¹⁰⁾, メタンの分解反応の初期における安定な第一次生成物はエタンと水素であり, これについてエチレン, アセチレン, 炭素が順次生成する。Kassel は, この反応の機構として¹¹⁾

の反応式であらわされる段階反応を考えた。この反応式は Kassel が実験して認めた初期反応が一次反応であること, ならびに水素が存在すると分解速度が妨害されることを説明するとともに, Storch の捕集した生成物も定量的に説明しようとした。これに対し Rice, Dooley らは, $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$ を生起段階とする連鎖反応

形式を提案した¹²⁾。この場合も H_2 と C_2H_2 が安定な第一次生成物として想定されている。 CH_3 の存在は Rice の他に, Eltenton らによって質量分析計を用いて確実に検出されており¹³⁾。一方 CH_2 は分解生成物中に見出されていないので後者の反応機構の方がより有力視されている。

以上簡単に CH_4 の酸化ならびに分解反応の機構をまとめてみたが, CH_4 の関与する酸化ならびに分解反応は, 解離基間の反応が主になっていることが分る。すなわち CH_4 は熱分解して CH_3 , CH_2 , C , H 等の解離基や自由原子を生成するが, これらはさらに結合, 分解を繰り返して, C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , H_2 等を生成する。また O_2 が共存するときは, OH , O 等の解離基が加わり, さらに複雑な素反応が数多くできるわけである。これらの解離基は, 質量分析計や, 金属鏡法, 火焰のスペクトルなどによって分析確認されているのであるが, 上述した CH_2 のように, その存在について論争の多いものもある。 CH_4 - O_2 火焰についてのスペクルは, C_2 , CH_3 , CH , OH の解離基が生成していること明らかにしているが, hydrocarbon bands のようにその emitter について多くの説があるものもある¹⁴⁾。(HCO, CH_2 , $\text{HC}\cdot\text{OH}$ 等。現在は HCO 説が有力なようである。)

このような反応機構の検討は, 理論化学の研究者達にとって興味のある問題であるばかりでなく, われわれ化

学工業に従事するものにも, 多くの示唆と夢を与えてくれることが多い。たとえば上述したメタンの酸化反応機構において, 反応生成物のなかにあらわれてくる, HCHO を, そのまま高収率でとり出しうるならば, 現在 $\text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{HCHO}$ と多くの工程を経ている HCHO 製造法を革新することができるし, また酸化反応過程にあらわれる CH_3 , CH_2 , OH , H , CHO 等の radical を選択的に結合することができる, CH_4 を酸化して CH_3OH , C_2H_4 , CH_3CHO 等を高収率でうることもできるからである。今後石油化学がさらに発展してくるにつれ, これら解離基相互間の反応性に関する知識はさらに重要なものとなってくるとと思われる。

次に, CH_4 の部分酸化の化学平衡について考えてみよう。 CH_4 に当量以下の O_2 を添加して反応せしめた場合, H_2 , CO , CO_2 , H_2O , C 等が生成するが, このように安定な化合物を対象とするときは, 平衡的計算が有益な推論を与えてくれる。 CH_4 を部分酸化して H_2 と CO の混合ガスをうる方法については, 多くの熱力学的計算がなされており¹⁵⁾, これらの結果は, 圧力, 組成, 予熱温度などの換算条件を決定するのに役立っている。しかし化学平衡は, 無限大の時間を経たの, 反応前後の物量収支に言及するだけで, 反応過程については関与しないので, 後述するように, 反応が段階的に進行する部分酸化反応においては, 平衡論的には不安定な C_2H_2 や HCN を, 良好な収率でとり出すことも可能となる。これは, 多種多様の反応が, それぞれ固有の速度をもって進行してゆく過程で, 目的とするある化合物の濃度が最大になる点で, 反応を中断し凍結すればよいわけで, これについては, さらに C_2H_2 合成の項でふれたいと思う。

III. 合 成 ガ ス

H_2 と CO の混合ガスは, メタノール, アンモニア, アルコール, アルデヒドなどの合成に使用されるので, 合成ガスと呼ばれているが, CH_4 から合成ガスを製造する方法は, 大別して2つに分けられる。

その1つは, CH_4 と H_2O または CH_4 と CO_2 の吸熱反応を $1,400^\circ\text{C}$ 前後の高温に加減した耐火レンガの層か, 800°C 前後のニッケル触媒の存在下で行わせる方法であり, 前者は蓄熱炉式, 後者は触媒管外熱式(または接触変換法)と呼ばれている¹⁶⁾。

この反応は, いずれも吸熱反応であるから, 加熱用の燃料を必要とするが, 量論的には, メタンの4倍量の合成

表3 反応前後の組成

(比較のため反応前ガス中の CH_4 をすべて 1,000 mol としている)

	合成ガス		C_2H_2	HCN	
	Texaco 法	ガス・エンジン法	Sachsse 法	Andrussow 法	東圧法
反応前ガス温度 ($^{\circ}\text{C}$)	CH_4 (440)	25	600	25	100
反応前ガス (mol)	O_2 (90)				
CH_4	1.000 ^{*1}	1.000	1.000	1.000	1.000
O_2	0.662	0.714	0.618	1.178	0.795
NH_3	—	—	—	0.875	0.494
N_2	0.015	—	0.035	4.418	0.022
CO_2	0.007	—	—	—	0.010
合 計	1.684	1.714	1.653	7.471	2.321
反応後ガス (mol)					
CO	0.948	0.893	0.484	0.314	0.522
CO_2	0.055	0.062	0.073	0.027	0.102
H_2O	0.284	0.371	0.591	1.965	0.897
H_2	1.487	1.540	1.056	0.704	1.290
N_2	0.004	—	0.035	4.496	0.044
CH_4	0.003	0.045	0.088	0.074	0.057
C_2H_2	—	—	0.157 ^{*2}	—	0.027
HCN	—	—	—	0.557	0.273
NH_3	—	—	—	0.146	0.182
C	—	—	0.0115	—	—
O_2	—	—	—	0.006	—
合 計	2.781	2.911	2.499	8.279	3.394
理論火焰温度 ($^{\circ}\text{C}$) ^{*3}	1527	1467	1667	1200	1486

*1. この天然ガスの組成は (CH_4 81.91%, C_2H_6 7.01%, C_2H_2 6.20%, C_4H_{10} 1.69%, C_5H_{12} 0.71%, CO_2 0.91%, O_2 0.14%, N_2 1.43%) であるが, エタン以上は炭素数に応じて CH_4 に換算した。

*2. この他に C_2H_4 0.0077 mol, C_4H_2 0.0038 mol を含む。

*3. 反応が断熱的に行なわれた時の反応後ガス温度である。

ガスがえられる。第二の方法は、いわゆる部分酸化法で下記の式に基く発熱反応を、焰の形か、または触媒を使用して行うものである。

この方法は、発熱反応であるから、外部から加熱する必要もなく、一般に原料ガスを予熱するだけで反応は進行する。そのかわり、酸素を必要とし、また収得される合成ガス量は、原料メタンの3倍量である。

以上2つの方法のいずれが優れているかは、天然ガス、酸素の価額や、工場の立地条件で決まるものであるが、豊富な天然ガスがえられる大規模な化学工場では、装置が比較的簡単で、かつ操業が容易な後者の部分酸化法の方が選択される傾向が強い。

部分酸化法のなかで、触媒を使用しないで、焰の形で反応させる Texaco 法¹⁷⁾について考えてみよう。この場合は、耐火レンガで囲まれた自由空間内で、 CH_4 をできるだけ H_2 と CO に変化せしめ、かつ反応全体が発熱となる程度に H_2O と CO_2 等の完全酸化物を生成せしめることが主眼点となる。表2に天然ガスを原料

とした場合の反応前後の組成を、Sachsse 法その他と比較して示した。このときの天然ガスは脚註にその組成を示したように、エタン、プロパン等を 15.6% 含有する石油系ガスであるが、これら的高級炭化水素をメタンに換算すると、 O_2 添加量はメタン 1 mol に対し、0.66 mol となる。

燃焼反応を対象とすると、当量反応の酸素量に対する添加酸素量の比率を「酸素過剰率」と呼んでいるが、この場合の「酸素過剰率」は 33% となるわけである。これは一般の燃焼反応と比較して、いちじるしく低い酸素添加量である。 CH_4 - O_2 の爆発限界の上限は、常温 1 atm で、 CH_4 59.2% であるから⁶⁾、Texaco 法の原料ガス組成は、ほとんど燃焼限界の境界附近にあり、したがって発熱量も少なく、燃焼速度も小さい。

CH_4 - O_2 混合ガスの燃焼速度 (常温) は、「酸素過剰率」100%—すなわち当量附近では 300 cm/sec であるが、「酸素過剰率 33% では約 15 cm/sec にすぎない⁶⁾。このように発熱量も少なく、また燃えにくい CH_4 - O_2 混合ガスを、燃焼せしめるため原料ガスを予熱し、特殊なバーナーや反応炉を使用するわけである。

反応は火焰の形で進行する。火焰内の反応は均一反応のように思われるが、実際は不均一反応に類似しており反応は段階的に進行する。まず、 O_2 はその全量が完全に CH_4 と反応して、 H_2O と CO_2 になり、

その後、式 (2)、式 (3) の吸熱反応や、水性ガス転化反応およびその他の二次平衡反応が、高温領域内で進行する。すなわち、反応は、酸化反応と、平衡反応に分かれて段階的に進行してゆくのであり、式 (4) に示した発熱反応が均一に進行してゆくのではない¹⁸⁾。このような反応の段階的進行は、触媒を使用する部分酸化法でも実験的に認められているが¹⁹⁾、これは、反応の化学平衡と反応速度の相対関係によって、生ずるものである。

部分酸化法の一つの特徴は、発熱反応と吸熱反応とをたぐみに、くみ合わせて、しかも全体が制御しやすい、発熱反応になっていることである。すなわち、式 (2) や式 (3)、の吸熱反応を単独で行ういわゆる蓄熱炉法では、反応に必要な熱量を、外部から補給してやらねばならず、このため、操作が断続的になったり、反応装置が複雑になるのであるが、部分酸化法では、反応に必要な熱量が、同一空間内で、同時に発生、受授され、しかも生成した H_2O や CO が、さらに二次平衡反応で減少してゆくのであるから、反応方式としては一段進歩したものといえることができる。これは、Sachsse 法や東圧式青酸合成法についても同時に言えることであり、このような反応方式は、他の種々なる有機合成反応にも利用されるのではないかと考えられる。

Texaco 法と同様に触媒を使用せず、かつ反応をガスエンジン内で行なわせて、合成ガスと動力を同時にえようとする方法が最近発表されている。この方法は von Szeszich によって発展された方法で²⁰⁾、ガスエンジン法、または M-S 法と呼ばれている。わが国でも、山崎氏らが、この方法の平衡ならびに実験的研究を進めている²¹⁾。この方法によるときは、反応熱を直接機械的エネルギーに変えて利用するので、エンジンと発電機とを接続すると、アンモニア合成では、動力の 30~40%を、メタノール合成では、40~47%を節約するといわれている²²⁾。

ガスエンジン法の反応前後のガス組成は、テキサコ法の場合とよく似ているが、高温の反応領域に滞留する時間が少ないために、未反応の CH_4 量が、やや小さくなっている。ガスエンジン法では、カーボンの析出が少なく、したがって析出カーボンによってシリンダーピストンの動きが妨害されることはなかったと報告されている。なおこの方法はまだ工業化されてはいないようである。

IV. アセチレン

CH_4 から C_2H_2 を合成する方法として、現在工業化されているもの、および工業化の途上にあるものは、次の3つの方法である。

- (1) 部分燃焼法 (Sachsse 法)
- (2) 電弧分解法 (Schoch 法)
- (3) 蓄熱炉法 (Wulff 法)

これらの方法は、次式に示す C_2H_2 合成反応に必要な吸熱量を、いかにして反応系に与えているかによって相違している。

電弧分解法は、反応に必要な熱量を、電弧によって供

給する方法で、わが国でも、藤屋、雨宮、山本²³⁾らによって、多くの報告が発表されている。この方法は、分解ガス中のアセチレン濃度が比較的高く、(9~14%)、カーボンブラックを副生するなどの利点があるが、カーバイト法と略同じ電力量 (10~15 KWH/ C_2H_2 1 kg) を必要とするので、現在工業化されているのは、ドイツの Huls 工場 (I.G.) のみにとどまっている。蓄熱炉法は、メタン分解に必要な熱量を蓄熱炉で供給する方法で、Wulff Corp.²⁴⁾ や Koppers Comp など、中試験規模のプラントが操業されている。この方法は、合成ガスの蓄熱炉式と同様に、反応炉室の加熱と、 CH_4 の吸熱分解を交互に行うので、操作が断続的になるとともに、加熱用ガスを必要とする欠点を有している。

部分燃焼法は、反応に必要な熱量を、 CH_4 の部分酸化反応で補給する方法で、Sachsse 法、または BASF 法と呼ばれている²⁵⁾。この方法は日本でまだ工業化されていないが、アメリカやイタリアで盛んに工業化されており、現在 10 指にあまる工場が、この方法で C_2H_2 を生産している。わが国では東洋高压がこの類似の方法の中間試験を終了している。下にのべるようにその分離精製部門に独特の考案を有しているからその詳細は別の機会に発表したい。

Sachsse 法は、その反応器の形式と、反応後ガスから C_2H_2 を分離する方式とによって、近代化学工業の一つの典型と思われるほどの、技術の発展をみせている。特に、反応後ガスから C_2H_2 および高級炭化水素を分離する工程には、メタノール、液体アンモニア、ジメチルフォルムアミド第の溶剤を使用し、広い温度および圧力範囲で、有効に C_2H_2 を分離する各種の方法が確立されている。

Sachsse 法の反応前ガス組成は、表 3 にみられるように、テキサコ法のそれと、よく類似している。反応は同様段階的に進行し、まず O_2 が完全に CH_4 と反応して、 H_2O 、 CO_2 、 CO 、 H_2 に変換するとともに、発生したエネルギーによって、残余の CH_4 が CH_2 に転化するものと考えられる。テキサコ法と異なる点は、高温領域内へのガスの滞留時間であって、酸化反応が終了し、残余の CH_4 が分解して C_2H_2 が最高濃度に達した点で、水を噴射して反応後ガスを急冷するようになっている。すなわち Sachsse 法の燃焼反応を、急冷することなくさらに継続させるならば、反応後ガス組成は、しだいにテキサコ法に類似してくるわけで、したがって Sachsse 法は CH_4 の部分酸化反応を途中で中断したものと考えることができる。すなわちこの場合は、 $CH_4 + O_2 \rightarrow H_2O$ 、 CO_2 、 CO 、 H_2 の反応速度が大きいために急激に進

行し、発生した反応熱によって、ガスの温度は $1,600^{\circ}\text{C}$ 以上に上昇する。次に、残留している CH_4 が分解して C_2H_2 と H_2 に変化する。 C_2H_2 は次の段階でカーボンと水素とにさらに分解してゆくのであるが、その分解量が顕著になる前に、急冷して、反応を凍結させるわけである。

Sachsse がこの反応を、 C_2H_2 合成工業として発展させる過程は、その共同研究者である Bartholome らとの、火焰に対する基礎的研究とともに詳細に発表されているが、これらの報告は²⁶⁾、一つの新しい化学技術が生まれるためには、基礎的な分野の研究が強力な支持となっていることや、多くの技術者の協力が大切であることなどを数えている点でも興味深いものがある。

Sachsse らが最も苦心した点は、

- i. 600°C に予熱した、 CH_4 と O_2 を発火させることなく十分に混合すること。
- ii. 反応室の火焰が、バーナーの細孔を通りぬけて混合部に逆火するのを防ぐこと。
- iii. 安定な火焰を反応室内に定着させること。

などであった。

まず第1の自然発火については、高温の CH_4 と O_2 とを混合しても、反応は瞬時に開始されるのではなく、ある誘導期間を経てから発火にいたることを実験で確認した。たとえば、37% O_2 を含有する CH_4 - O_2 混合ガスは、 50°C 以上で燃焼限界に入るが、着火はただちに起らず、 850°C で約 0.2 sec, 900°C では約 0.05 sec, $1,000^{\circ}\text{C}$ でも約 0.01 sec の遅れがある。この「誘導期間」は、熱力学的に算出される O 原子濃度と、Harteck らによって測定された次の連鎖反応の反応速度から算出される数値とよく一致することが分った。

この実験事実は、Sachsse 法工業化の端緒を開いたわけで、それぞれ別個に 600°C まで予熱した CH_4 と O_2 をこの誘導期間内に、急速かつ均一に混合するならば、混合部では着火爆発は起らないわけである。

第2のガス混合部への逆火は、ガスバーナーの細孔内のガス流速を火焰伝播速度以上にすることによって、基本的に解決することができた。Sachsse らは、このために、温度と火焰伝播速度の関係について詳細な研究を行っており、燃焼理論にも大きな貢献を残している。

第3の安定な火焰をうるることについては、バーナー細孔の構造、配置、ガス流速等について種々実験を行い、細孔から出る火焰の重なり合い方に問題を絞って、解決することができたと報告している。

以上の3つの問題点のほかに、 $1,300^{\circ}\text{C}$ の高温下で安全に操業しうる装置と操業法を見出すことや、生成する炭素を連続的に除去することも、技術的に容易な問題ではなかった。Sachsse によって開拓された反応器の構造は、その後多くの技術者によってさらに改善されてきている。図3に示した反応器は、Kellog Comp から最近

図3 SBA-Kellog 式アセチレン合成バーナー

発表されたもので²⁷⁾、バーナー・ブロックは全金属製となっており、また析出する炭素は、壁面を流れる洗浄水によって連続的に除去されるようになっている。これは、従来バーナー・ブロックが耐火物からできているため、その寿命が2~4ヶ月であったことや²⁸⁾、析出する炭素が壁面に付着し、燃焼状態を悪化させることがトラブルの原因であったことを考慮すると一つの進歩であると言える。

Kellog のバーナーは、プロパン、ブタンやナフサのような液体の炭化水素にも、簡単にバーナー部分を取りかえるだけで共通して使用できるようになっている。このときは、排ガスまたは燃焼ガスを酸素とまぜて燃焼させ、燃焼室の下部に直結している反応室内に高温燃焼ガスが流下してゆき、高級炭化水素はこの高温の反応室内に送入され、加熱分解されてアセチレンが生成するようになっている。すなわち前述したように、段階的に進行している酸化反応とアセチレン合成反応を、二つの区別された、反応室内で行うようにしたわけで、このような反応器の構造は、その他の吸熱反応にも応用することができるように思われる。

Sachsse 法の反応後ガスは C_2H_2 の他に、 C_2H_4 、 C_4H_2 、 C_3H_4 等の高級炭化水素や、 H_2 、 CO 、 CO_2 を含んでいる

ので、 C_2H_2 の精製部門が、比較的複雑であり、建設費の大部分を占めるようになっている。これらの分離方式には、前にも簡単に触れたように、多くの方法が提案されているが、文献にくわしいので省略する。

Sachsse 法が諸外国では大規模に工業化されているのにかかわらず、日本でまだ工業化されていないのは、カーバイトを使用する場合に比べ、多額の建設費を要すること、排ガスの ($H_2 + CO$) を利用する工業との連携が必要であること、最低経済単位が約 15 円/day であることなどに基因していると思われる。

V. 青 酸

メタンを原料とする青酸合成法としては

(1) Andrussov 法

(2) B. M. A 法 (Degussa 法)

が、すでに工業化されているが、東洋高压で発明され、発展してきた、火焰反応による青酸合成法もすでに工業化試験を終了し技術的には、十分工場建設をなすうの段階に達している。

Andrussov 法は、メタン、アンモニアおよび空気の混合ガスを白金触媒の存在下で反応させて青酸を合成する方法で、メタンとアンモニアを原料とする青酸合成法のなかでは、もっともよく知られている方法である。

この反応は、I. G. 社の Andrussov によって発見された²⁸⁾、テストプラント規模まで研究されていたが、メタン資源の貧困なドイツでは工業化まではいたらなかった。その後、1948 年、アメリカの Rohm & Haas 社で、はじめて工業化されて以来急激な発展をみせ、アメリカで製造されている青酸 (1958 年で 80,000T/year) の大部分が、この Andrussov 法によっているといわれている。最近わが国でも、東洋高压と、三菱化成が、この方法による青酸の製造を開始した。

Andrussov 法は、発熱反応であり、平衡が青酸合成の方向へきわめて有利である。この反応の物質収支を表 3 に示したが、これから知られるように、 NH_3 の 60% が青酸に転化し、15% が分解し、25% が末反応のまま出てきている。メタンから青酸への転化率は約 55% である。この物質収支からエネルギー収支をとって、理論火焰温度を算出すると 1,200°C となるが、反応によって発生されるエネルギーは、輻射や伝導によってその一部が急速に失われるので、反応後ガスの温度はこれより低下する。白金触媒としては普通 10% Rh-Pt 線を網状にした触媒を使用するが、10% Rh-Pt の融点は 1,835

°C であるから、上述した操業温度では触媒が相当軟化している状態にある。したがって、連続して操業しているときは、ガスの通過抵抗と自重とによって、流れの方向に触媒が撓んでくるので、適当な支持法をとることが必要である。またこの方法の問題点の一つは、触媒が炭素質によって腐蝕させることで、炭素が析出しないような反応管構造と、操業法をとることが大切である²⁹⁾。

この反応の機構について Andrussov は次のように述べている。

すなわち NH_3 が白金触媒の存在下で急速に酸化されて、 HNO (Nitroxyl) になり、これが酸化剤として CH_4 に作用して Methylenimine を生成し、脱水素反応か、 O_2 の酸化によって HCN が生成するとした。Andrussov は NH_3 酸化反応 (硝酸合成反応) を長期間研究していた人で、 NH_3 酸化反応が HNO の存在を仮定して、合理的に説明されるところから、青酸合成反応にも HNO をとり入れた機構を提出したものである。この説は、 HNO 、 $HN \cdot CH_2$ が単離確認されていないという欠点をもっているが、 NH_3 の酸化反応や、 NO の還元反応が HNO の生成を必然的に予見させること、 HCN を還元するとき $HN \cdot CH_2$ を中間体として生成すると考えると好都合であること、および芳香族ニトロ化合物と第一アミンとの反応が、この青酸合成反応とよく類似していることなどをあげて、この説の裏付けとしている。

B. M. A. 法は、Degussa 社 (Deutsche Gold und Silber Scheidenstalt) で工業化したたので Degussa 法ともよばれているが³⁰⁾、 CH_4 と NH_3 から直接青酸を合成する方法であるので、「メタン-アンモニア直接法」とよぶ人もいる。

この方法は、外部から加熱した反応管内で、白金を触媒として CH_4 と NH_3 を直接反応させる方法で、一昨年 100 T/M の工場が、ライン河畔の Wesseling に建設された。

B. M. A. 法における反応前後の物質収支を次表に示したが、この反応における副反応は、 NH_3 および CH_4 の分解反応だけで、その量は少ない。また原料ガスに酸

表 3 B. M. A. 法物質収支 (Mol)

反 応 前	CH_4 (1.000)	NH_3 (1.000)	
反 応 後	HCN (0.850)	H_2 (2.670)	NH_3 (0.076)
	CH_4 (0.122)	N_2 (0.052)	

素が入っていないので、反応後ガスには、 H_2O , CO_2 , CO がまったくない。これはこの方法の利点の一つで、青酸を分離し、利用する工程が簡単になってくる。

この反応のエネルギー・バランスを検討してみると、反応に必要な吸熱量は青酸 1 t 当り約 2,300 kkal である。これ以外に、反応ガスを常に 1,200~1,300°C に保持するためには、さらに約 2,000 kkal の熱が必要である。後者の加熱に使用したエネルギーは、反応後ガスからその一部を回収しようとしても、常に反応管を高温に維持することは、多くの困難性をふくんでいることは否定できない。

この反応は、白金触媒によって NH_3 , CH_4 が解離基に分解され、これらが結合して HCN を生成しているものと思われる。この研究を担当した Degussa 社の Bonath の講演によると、反応後ガスには炭素が全く含まれてきていないとのことで、これは C , または CH が、安全に NH または N と結合していることを示すものである。

B. M. A. 法および Andrussov 法は、いずれも白金触媒を使用しているので、原料ガス中に高級炭化水素、イオウ化合物、重金属等が混入してくるのを極力避けねばならない。

東圧法は³¹⁾、自己燃焼を保持できる組成に調整した CH_4 , NH_3 , O_2 の混合ガスを、反応室内で点火発焰せしめて青酸を合成する方法で、われわれは「火焰反応法」と名づけている。この方法は CH_4 と NH_3 から青酸を合成する反応に必要なエネルギーを、 CH_4 の部分酸化反応の発熱によって補ふことを特徴としており、この意味では Texaco 法や Sachsse 法と類似している点がある。

東圧法は、無触媒の火焰内の反応であるので、ガスの精製に留意する必要がなく、また操業が簡単容易である。また触媒法と異なり、高級炭化水素でも良好な収率で、青酸を合成することができる。反応は全体として発熱反応であり、外部から加熱する必要もなく、また補助火焰も必要としない。

反応前後の物質収支の一例を表 3 に示したが、 NH_3 の約 57% が HCN に転化し、分解する NH_3 はわずか 7~8% にすぎない。また反応後ガスから HCN , NH_3 を除去すると、 H_2 と CO を 90% 以上の濃度で含有するガスが 5,500 $\text{m}^3/\text{HCN t}$ えられる。したがって、この方法によるときは、青酸と同時に合成ガスを製造しようから、天然ガスから Sachsse 法で C_2H_2 を、東圧法で HCN をつくり、その排ガスから NH_3 , CH_3OH , NH_2CONH_2 を製造するならば、 CH_4 の分解改質工場は全くなくて

すむわけである。

東圧法と B. M. A. 法とを比較すると、その関係は丁度、 C_2H_2 合成における Sachsse 法と Wulff 法の関係、合成ガス製造における Texaco 法と Cowper 法の関係にそれぞれ相似していることが分る。すなわち、B. M. A. 法、Wulff 法はいずれも外部から反応に必要な熱量を供給しているのに対し、東圧法、Sachsse 法、Texaco 法は、反応管内部における部分酸化反応の発熱を利用しているのである。この場合、吸熱反応と発熱反応は同一空間のなかで行われるので熱交換の効率は、外部から加熱する方法に比べると、はるかによい。また外部から反応管を加熱する方法は、装置が複雑になり、材質の問題が常につきまとうが、内熱式では、装置、材質の問題は比較的簡単である。したがって東圧法は、Sachsse 法と同様、しだいに注目されているものと考えている。

東圧法の青酸合成反応機構は、Andrussov 法とはまったく異なり、 NH_3 は O_2 とほとんど反応していないことが明らかになっている。この反応も段階的に進行しており、 O_2 はまず、 CH_4 と反応して H_2 , CO , H_2O を生成し、発生されるエネルギーによって、 CH_4 , NH_3 が分解し、生じた radical 間で反応が進むように思われる。この詳細については機会をみて発表したいと考えている。

VI. 天然ガス化学工業の将来

天然ガス化学工業の将来を正確に予測することは難しいが、ここで二、三の問題についてふれてみたい。

その一つは、 CH_4 を原料とする HCHO の直接合成である。前述したように、 CH_4 の酸化過程で、 HCHO が生成することは確実であるので、その後の分解を抑制するか、または、高収率で HCHO を合成しようとする触媒と作動条件を見出すならば、 HCHO の直接合成を、工業的な採算ベースにのせることは、可能であると思われる。今まで、数多くの研究者がこの問題と取り組んで、その二、三のものは、テストプラント規模まで発展しているが³²⁾、まだ工業化の声を聞かない。たしかに、むづかしいが、いろいろな点で興味ある問題である。

第二に合成ガスの用途についてである。現在天然ガスから製造される合成ガスは、石炭や重油を原料とするものにくらべて、安価であり、したがって、天然ガス資源に近接している肥料工場は、その原料をしだいに天然ガスに切り換えてきている。しかし、今後強力な輸出対策がとられぬ限り、化学肥料工業の成長は一応の限界点に達したとみるべきであろう。また隣接する後進諸国たとえばインド、中共などで化学肥料工場の建設が盛んに計

画されてきている。このような状態で、合成ガスを、ただ化学肥料にふりむけ、これを増産してゆくことは、国家的な見地からも好ましいことではない。したがって H_2 と CO から、さらに付加価値の大きいものを合成することは、われわれに与えられた課題の一つであろう。まず考えられることは Fischer-Tropsch 反応であるが、現在のところこれを採算線にのせることは不可能と思われる。しかしシノール合成、または、オキソ合成については、十分考慮の余地があるように思われる。

第三は、メタン資源についてである。日本の天然ガスの埋蔵量は 1,200 億ないし 2,000 億 m^3 といわれている³³⁾。これは一見大きい数字のように思われるが、アメリカにおいて一年間に、2,660 億 m^3 の天然ガスが使用されていることを考えると、問題にならない貧困な資源というべきであろう。しかもこの埋蔵量は、全国の集計であり、一地区に集中して、埋蔵されている量はこの数分の一であろう。天然ガスを原料とする化学工場は、すくなくとも 1 日 20 万 m^3 以上のガスが安定して長期間供給される必要がある。1 日 20 万 m^3 のガスからアンモニアを製造すると、200 t/day となるが、これはアンモニア工場としては中規模程度であり、なお大きいことが望ましい。したがって天然ガスに依存する化学工業を計画するときは、ガスの供給について見透しと確信が必要となるが、現在その基礎資料となる埋蔵量の調査は、いまだ不十分の感が深い。したがって、長期にわたるガスの供給が可能なような開発法の確立とともに、さらに正確な調査と、探鉱が行なわれるべきだと思われる。このように天然ガスの賦存量の少ないわが国では、炭坑ガスも貴重なメタン資源である。出炭 1 トン当りのメタン排出量は、50~130 m^3 といわれているが、石炭採掘の切羽における出ガスを総計すると、夕張地区だけで、10~20 万 m^3 /day になるといわれる³⁴⁾。現在炭鉱ガスからカーボンブラックが製造され、またメタノールの製造が開始されようとしているが、この傾向は今後ますます強化されるであろう。いずれにしろ、メタン資源は、わが国では豊富な炭素資源とはいえないので、前述したように、その調査と開発に、さらに一段と留意する必要がある。

最後に天然ガス化学工業の将来を広い視野からながめるならば、それは石油化学工業に同化し融合して行くべきものではないかと考える。というのは、本文でのべたような部分酸化反応を主体とした諸合成法は、そのままメタン以外の炭化水素にも適用、発展しうる技術であり、したがって、将来はメタンにおきかわって、ライト・ナフサや石油分解ガスが、アンモニア、アセチレン、

青酸などの原料としてクローズアップされてくるのではなからうか。

文 献

- 1) 金原均二, 本島公司, 石和田靖章, “天然ガス—調査と資源” 朝倉書店 (昭和 33 年)
- 2) 天然ガス鉱業協会調べによる。
- 3) 燃料協会誌 **36** 129 (1957)
- 4) 福田, 中村, ケミカル・エンジニアリング **2** 226 (昭和 32 年)
- 5) 野口, 我部山, 化学工業 **9** 409 (1958)
- 6) B. Lewis, G. von Elle, “Combustion, Flames and Explosion of Gases” Academic Press Inc., New York, 1951
- 7) R. G. W. Norrish, J. D. Reagth, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A 176** 479 (1940)
- 8) メタンの酸化理論綜説としては, (6) の他に斯波, “石油炭化水素化学 (5)” 第 32 章, 共立出版, (1957), A. G. Gaydon, “Spectroscopy, and Combustion Theory” Chapman & Hall, Ltd., 1948.
- 9) メタンの分解機構綜説としては E. W. R. Steacie, “Atomic and Free Radical Reactions,” vol. 1, p. 129. Reinhold Publishing Co. New York, 1954. 広田鋼蔵, “反応速度” (共立全書 127) p. 126 昭和 32 年
- 10) H. H. Storeh, *J. Am. Chem. Soc.* **54** 4185 (1932); *Ind. Eng. Chem.* **26** 56 (1934)
- 11) L. S. Kassel, *J. Am. Chem. Soc.* **54** 3949 (1932)
- 12) F. O. Rice, M. D. Dooley, *J. Am. Chem. Soc.* **56** 2747 (1934)
- 13) G. C. Eltenton, *J. Chem. Phys.* **10** 403 (1942) **15** 455, 465, 474 (1947)
- 14) A. G. Gaydon, “The Spectroscopy of Flames” Chapman & Hall Ltd. London (1957)
- 15) B. J. Mayland, G. E. Hays, *Chem. Eng. Progr.* **45** 452 (1949); C. W. Montgomery, F. B. Weinberger, D. S. Hoffman, *Ind. Eng. Chem.* **40** 601 (1948)
- 16) A. G. Eickmeyer, W. H. Marshall, Jr., *Chem. Eng. Progr.* **51** 418 (1955); 山本為親, 金子恭三, ケミカル・エンジニアリング **2** 219 (1957); 山本為親, 大木武人, 高压ガス **21** 75 (1957); 山本為親, 硫安技術, vol. 10. No. 3. 12 (1957)
- 17) D. B. Eastman, *Ind. Eng. Chem.* **48** 1118 (1956); 西田房雄, 硫安技術, vol. 11. No. 2. 23 (1958)
- 18) R. Mungen, M. B. Krazer, *Ind. Eng. Chem.* **43** 3782 (1951)
- 19) M. Prettre, C. Eickner, M. Perrin, *Trans. Faraday. Soc.* **42** 335 (1940)
- 20) L. von Szeszich, *Chem. Ing. Tech.* **28** 190 (1956)
- 21) 山崎穀六, 三井光, 高压ガス協会誌 **22** 469 (1958)
- 22) 下村明, 硫安技術, vol. 11. No. 2 (1958)
- 23) 山本為親, 有合化 **13** 421 (1955)
- 24) M. J. P. Bogart, R. H. Dodd, *Chem. Eng. Progr.*

- 50 372 (1954)
- 25) 多くの紹介報文があるが、比較的まとまったものは P. W. Sherwood, *Petrol. Processing*. Jun. p. 89 (1957); 吉田章雄, 石油と石油化学 vol. 1. No. 4 p. 16 (1957)
- 26) 基礎的研究としては, E. Bartholome, *Z. Elektrochem.* **53** 191 (1949); H. Sachsse, E. Bartholome, *Z. Elektrochem* **53** 183 (1949); E. Bartholome, *Z. Elektrochem* **54** 169 (1950); H. Sachsse, *Z. Phys. Chem. Abt. A.* **180**. 305 (1937); H. Sachsse, *Z. Phys. Chem. Abt. B.* **23**. 229 (1936); E. Bartholome, *Naturwissenschaften* **36** 171 (1949); 工業技術的研究は, H. Sachsse, *Chem. Ing. Tech.* **21** 129 (1949); H. Sachsse, *Chem. Ing. Tech.* **26** 245 (1954); E. Bartholome, *Chem. Ing. Tech.* **26** 253 (1954)
- 27) J. L. Patton, *Petrol. Refiner* **37** No. 11. 180 (1958)
- 28) Andrussov の報告で基礎的なものは, *Angew. Chem.* **48** 593 (1935); *Bull. Soc. chim. France* **18** 50 (1954); *Bull. Soc. chim. France* **18** 45 (1951); 工業技術的報文は *Chem. Ing. Tech.* **27** 469 (1955) その他初期の研究経過は *PB* 70272. (fr. 562~600); *PB* 74423 (fr. 8313~8317); *PB* 73566 (fr. 4937~4946); *PB* 17689 (fr. 490~493); *PB* 73566 27 R (4938 p~4946)
- 29) C. T. Kautter, W. Leitenberger, *Chem. Ing.-Tech.* **25** 697 (1953); N. Updegraff, *Petrol. Refiner* **32** 197 (1953); P. W. Sherwood, *Petrol. Processing*, 384 (1954); U. Maffezzoni, *La Chimica E L' Industria*, XXXIV 460 (1952)
- 30) F. Endter, *Chem. Ing. Tech.* **30** Nr. 5 305 (1958)
- 31) 稲葉彌之助, 永井信哉, 工化 **60** 105 (昭和 32 年) 稲葉, 藤瀬, 他。日本特許 216,341. 藤瀬精一, 石油と石油化学 vol. 2. No. 4. p. 33 (1958)
- 32) G. Nashan, "Theoretische und experimentelle Untersuchungen über die partielle Oxydation des Methans," (Doktor-Ingenieures genehmigte Dissertation) (1956)
- 33) 金原均二, 石油と石油化学, **1**. No. 4. 6 (1957), 燃協 **36** 513 (1957)
- 34) 佐野孝一, 燃協 **36** 500 (1957), 児島秀行, 化学工業, **10** No. 1, 36 (1959)