メタン化学の進歩

功 刀 泰 碩*・酒 井 朝 也*

Progress in Methane Chemistry

Taiseiki KUNUGI Tomoya SAKAI

メタン化学は古くしてかつ新しい化学である。本稿に取り上げた4項の題目だけ見ても実に古くから研究が始まっているが、未だに研究すべきことがらが多い。殊に近年化学工学の新しい手法を取り入れて新しい生産技術が次々と確立されるに至り、それが刺激となってさらに新しい研究事項を産み出すことになり興味はいつ遡るかわからない。そこで筆をもちも顧みず雑文を草して見た。

I. はじめに

1. メタン源 メタン源としてまず第一に考えられるのは天然ガス(NG)で、わが国の主な生産地は新潟、千葉、秋田などである。生産量は図1に示す通りで昭和32年以降は特に急速に増大している。

成分組成はNGの種類によって異なり、dryなものと

wetなものがあり、またdryガスの中でも通常水溶性と呼ばれているNGと、構造的なNGとでは表1のように異なる。

第二のメタン源としては製鉄工業で多量に生産されるコークス炉ガス(COG)が考えられる。COGを分離し各成分をそれぞれ特有の化学工業原料とするわけで、その一成分にメタンがある。COGの成分分析例は表1の中に示してある。また深冷分離による原単位例を図2に示

図2 COGの深冷分離

図1 NGの生産量

図3 COG発生量(1)および分離可能なメタン量(2)

図4 NG利用状況

* 東大工学部合成化学科(東京都文京区本富士町1)

表 1 各種ガス成分分析例

	CH ₄	CO ₂	O ₂	CO	H ₂	N ₂	C ₂ <
NG dry 新 潟 (水 溶 性)	94.3	4.6	—	—	—	1.1	—
" " 頸 城 (構 造 性)	97.2	0.5	—	—	—	—	2.3
" wet 八 橋 (構 造 性)	74.8	0.8	—	—	—	—	24.4
COG	30.8	2.4	0.2	7.4	50.6	4.3	4.3
PRG 日 石 (接 触 改 質)	25.2	—	—	—	27.4	—	41.4
東 燃 (接 触 分 解)	5.1	—	—	—	4.0	—	90.9

す¹⁾。COG 生産量の推移は図 3 に示す。COG に含まれるメタンは昭和 34 年度までにおいてわが国の NG の生産量をはかに上廻る膨大なものであることは注目に値する。その上生産量に変動がなく、NG の場合のような資源的な不安が伴なわないので有利である。

COG と同様な考え方で製油所ガスをメタン源として考えることも可能であるが、その生産量はメタン量で $50 \times 10^6 \text{ M}^3/\text{Y}$ 程度で現在は未だ分離して利用していない²⁾。成分分析例は表 1 の通りである。

2. メタン利用に関する考え方

メタンは炭化水素の中で最も反応性の小さいものである。かつてはほとんど燃料としてのみ使われてきた。しかしメタンの原料としての特徴は、NG はもちろん COG からのものも比較的純粋な単一の原料として得やすく、化学工業原料として使った場合選択性ある生成物ができる点にある。したがってメタンを一般の燃料として消費するのは最もつまらないやり方である。

反応性に乏しいメタンの第一の利用法は強く分解して合成ガスを得ることで、これからアンモニアおよびメタノールを合成することはすでに非常に重要な工業になっている。現在工業用原料に向けられる NG は、ほとんどはアンモニアとメタノール用である (図 4)。しかし合成ガスの製造原料としては、純粋なメタンの他に炭化水素の混合物でも結構である。合成ガス製造原料として、ナフサや石油分解廃ガスなどが NG に対抗して使われたしたのも上に述べた意味でもっともな方向であると思う。したがって現在天然ガス化学工業の主役を演じている合成ガス製造工業は、このままでは石油や COG との関係において、量や価格の点から存在意義がうすれる惧れがある。

NG またはメタンの存在意義を強調するためには、NG が単一成分原料であるという点、すなわち選択性のある製品を製造しやすいという点に注目しなければならない。この意味では、メタンの塩素化の工業はその特色を最もよく活かしている。ただこの工業は製品の需要量がアンモニア、メタノールに比べると非常に小さいので、天然

ガス化学工業として大きくは採り上げられない。しかし将来とも永続きする工業と考えてよいのではなからうか。

メタンの特殊性を活かし、しかも量的にも莫大な需要を期待できるものとして考えられるのがアセチレンの製造である。これはナフサからの製造法と違って、エチレンを併産しないことで独特の存在意義をもっている。現在カーバイド法のアセチレンは 50% 前後の操業度で、それ以上に増産すると電力料が上がり原価がかえって高くなるという状態である。したがって将来の重要な合成化学基礎原料であるアセチレンの今後の需要増は石油ナフサないしは NG で補填されてしかるべきだと思う。なおメタンからアセチレン製造のさい副生する合成ガスまたは水素は、当然メタノールおよびアンモニアに向けられるわけで NG から直接合成ガスを製造する場合に比べ工業形態が高度になってくる。

アセチレンと全く同様なことが青酸についてもいえるわけで、この両者は反応についても工業形態でもよく似ている。たとえば反応は

で、共に強い吸熱を伴い、また反応ガスは共に急冷を必要とする。またプロセスの面でもアセチレン、青酸共に熱分解法、部分燃焼法など類似の方法がある。

もう一つ将来のメタン化学のホープとしては Slow Oxidation によるホルムアルデヒドおよびメタノールの合成がある。これは現在は工業的に行なわれていないがメタンの特質を活かしたよい方法であるといえる。

以上に述べた私見はエネルギー面から考察するとなお一層ははっきりしている。

すなわち天然ガスの生産量、生産原価がエネルギーの面で石油、石炭と比較してどうであるか、またこれら火力のエネルギーが水力や原子力エネルギーと比べてどうか、などの問題が関係してくる。水力によるエネルギーはわが国ではだいたい限界に近く、これ以上ダム建設をするとコスト高になるようである。次に原子力のエネ

ギーは将来のホープであるが未だ採算に合うところまできていない。そこでどうしても石油、石炭、天然ガスが問題になってくる。カロリーベースで順位をつけると現在の情勢では地域差はあるが石油が大量に燃料になる公算が大きい。

天然ガスがエネルギーベースで高価につくということは否めないが、エネルギー面で使われないとすれば天然ガスの生きる道としてはどうしてもメタン特有の化学反応により原料として立つ道しか残されていないわけである。たとえばガスエンジン式合成ガス製造方法³⁾などは上述の見方からするとメタンの利用方法として優れており、天然ガスに不純物がないこと、ガス状で使いやすいことなどの長所を十分に活用した利用法と云える。

以上のような考え方からここでは次の四点について新しい研究、および技術を紹介しつつ少しく検討を加えようと思う。

1. 合成ガス製造工業
2. メタンの塩素化反応
3. アセチレン製造
4. 酸化, Slow Oxidation

II. 合成ガスの製造

わが国ではこの工業はメタンの化学として最も大規模に行なわれていることは既述の通りである。現在は大体加圧接触分解方式に統一されてきているとみてよい。

メタンまたは NG を原料とする場合にはニッケル触媒を使い、操業条件は大体 $5\sim 10\text{ kg/cm}^2$, 800°C 前後であり、原料ガスにはスチームを加えカーボン生成を抑える。生成ガスを CO リッチにしたい場合は CO_2 を加える。工業的な条件では分解反応は平衡まで進んでいると考えて大体間違いない。

次に Mayland の解析例を示すと次のようになる⁴⁾。

$$K_{\text{I}} = \frac{\text{Ne} \cdot \text{CO} \cdot (\text{Ne} \cdot \text{H}_2)^2}{\text{Ne} \cdot \text{CH}_4 \cdot (\text{Ne} \cdot \text{O}_2)^{0.5}} \left(\frac{P}{\Sigma N} \right)^{1.5}$$

$$K_{\text{II}} = \frac{\text{Ne} \cdot \text{CO} \cdot (\text{Ne} \cdot \text{H}_2)^3}{\text{Ne} \cdot \text{CH}_4 \cdot \text{Ne} \cdot \text{H}_2\text{O}} \left(\frac{P}{\Sigma N} \right)^2$$

$$K_{\text{III}} = \frac{\text{Ne} \cdot \text{CO} \cdot \text{Ne} \cdot \text{H}_2\text{O}}{\text{Ne} \cdot \text{H}_2 \cdot \text{Ne} \cdot \text{CO}_2}$$

$$K_{\text{IV}} = \frac{(\text{Ne} \cdot \text{CO})^2}{\text{Ne} \cdot \text{CO}_2} \left(\frac{P}{\Sigma N} \right)$$

ここに N : モル数

Ne·x: x 物質の平衡モル数

彼は以上の4つの反応を考えた。ここで文献にみられる条件を考えて次のような仮定をおく^{5,6)}。

- ① 原料に N_2 , CO_2 は含まぬものとする。
- ② 生成系に O_2 はないものとする。
- ③ カーボン は生成しないものとする。
- ④ 原料モル比 $\text{CH}_4 : \text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0.6 : 1.6$
- ⑤ 圧力 10 kg/cm^2 絶対圧
- ⑥ 予熱温度 メタン, スチーム, 酸素いずれも 400°C
- ⑦ 熱損失 $\text{CH}_4 + 1/2 \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO} + 2 \text{H}_2$ による反応熱の 0.1% をとる。

未知量は平衡温度, 平衡組成 (CO_2 , CO , H_2 , CH_4 , H_2O) の6箇, 関係式は C-バランス, H-バランス, O-バランス, K_{I} の平衡式, K_{II} の平衡式, ヒートバランスの6箇であるから解は得られる。

錯誤法により平衡温度は略 $840\sim 50^\circ\text{C}$ 。生成ガス組成は次のようになる。ただし文献値については約 1% の N_2 を除いて換算した。

	水分を含む組成 (%)	水分を除いた組成 (%)	文献値 ⁵⁾ (%)
CO_2	7.9	11.4	12.2
CO	13.7	19.8	18.7
H_2	46.9	67.7	68.6
CH_4	0.8	1.1	0.5
H_2O	30.7		

最近の研究には NG の分解にさいし有効エネルギーを得ようとするもの、またはメタンを鉄鉱石の還元に直接使おうとするものなどがある。前者については山崎毅六氏らの研究³⁾があり、メタン-酸素系でできる限りメタンの濃度を大にして理想オットーサイクルによる出力、排気ガス組成の計算値と実際の運転実験のデーターとを比較検討している。その結果によれば合成ガスとして有効な水素-酸化炭素が多量に生産され、同時に必要な酸素を製造するに要する程度の動力を発生できるという。また運転状況は酸素を用いるにかかわらず円滑で、ピエゾ指圧器による計測によっても異常燃焼は起きていないことがわかり、遊離炭素の生成量もほとんど問題にしないでよい。ただ混合比があまり上ると失点火を起しその時のみ排気中に黒煙を認めたが、その他の場合には排気の着色は水蒸気のほかは肉眼でみられない程度であり長時間の断続運転後に燃焼室を分解点検しても燃焼室まわりは予想以上に清浄であったという。

これからの合成ガス製造で最も実現性のあるものはメタンからアセチレン製造のさいの副生ガスで、これはアセチレン製造にさいし不可避なものであるから重要性も

大きい。

III. メタンの塩素化反応

塩素化反応は合成ガスの場合と異なり速度論的に取り扱う必要がある。

反応機構追究のための速度論的研究も相当多数行なわれており、メタン、エタン等炭化水素のラジカル塩素化に関しては R. N. Pease & G. F. Walz⁷⁾ および W. E. Vaughan & F. F. Rust⁸⁾ の研究が決定的である。

H. O. Pritchard⁹⁾ は $\text{Cl}\cdot + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3\cdot$ なる素反応の速度定数を $(\text{CH}_4 + \text{H}_2)$ 混合物の塩素化反応速度を求めて巧妙に算出している。すなわち

なる2つの反応を考えると

$$-\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k_1[\text{CH}_4][\text{Cl}\cdot]$$

$$-\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = k_2[\text{H}_2][\text{Cl}\cdot]$$

両者の比をとり

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{d[\text{H}_2]} = \frac{k_1}{k_2} \frac{[\text{CH}_4]}{[\text{H}_2]}$$

$$\therefore \frac{k_1}{k_2} = \frac{\log\{[\text{CH}_4]_i/[\text{CH}_4]_f\}}{\log\{[\text{H}_2]_i/[\text{H}_2]_f\}}$$

$[\text{CH}_4]_i$, $[\text{CH}_4]_f$, $[\text{H}_2]_i$, $[\text{H}_2]_f$ の i および f は initial および final を表わし、いずれも実験的に求まる。これにより次の関係式が求まる。

$$\frac{k_1}{k_2} = 10^{0.59} \exp\left(\frac{-1700}{RT}\right)$$

k_2 の値は H_2 と Cl_2 との酸化窒素、塩化ニトロシルによる接触反応で別に求まっている¹⁰⁾。

$$k_2 = 10^{13.9} \exp\left(\frac{-5500}{RT}\right) \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cc} \cdot \text{sec}^{-1}$$

これを代入し

$$k_1 = 10^{14.5} \exp\left(\frac{-3800}{RT}\right) \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cc} \cdot \text{sec}$$

一方

$$K = 10 \exp\left(\frac{1000}{RT}\right) \text{ だから}$$

$$k_{-1} = 10^{13.5} \exp\left(\frac{-4800}{RT}\right)$$

となり、これは Cvetanovic & Steacie¹¹⁾ の結果とよく合う。

反応装置設計のための系全体の反応速度は大体一次反応とみてよい。工業的な装置で問題となるのは反応容積もさることながら反応温度の制御とそれに及ぼす原料比

$(\text{Cl}_2/\text{CH}_4)$ の関係である。あまり塩素濃度の大きなところをたとえ部分的にせよ作るとは多塩化物や重合物を生成して反応の選択性を悪くする。この点については H. B. Hass, E. T. McBee¹²⁾ らが塩素吹込みノズルの数の影響を調べている。反応器内の温度分布をよくする意味で P. R. Johnson, J. L. Parsons, と J. B. Roberts¹³⁾ は流動層反応装置を提案している。粒子には熱容量の大きな粒体、たとえば砂を用いる。

$(\text{CH}_4 + \text{H}_2)$ 混合物について、系全体の反応速度が普通のニッケル反応管と流動層反応装置について比較されており、反応の活性化エネルギーは流動層の方が相当低く(ニッケル反応管の 2/3) 出ている。この理由としては反応器内の表面積が流動層ではニッケル反応管の約 3,000 倍あり、これが反応の律速段階に何らかの影響を及ぼしているものと考えられる。また塩素化反応における主な副反応としての熱分解反応が起る限界点を、流動層を使って反応温度と原料中の塩素 % を変化させながら、実験的に規定している。

P. R. Johnson らは更にこの考えを発展させた反応装置(1つの層のものと3つの層のもの)¹⁴⁾ を設計している。実験結果と実験装置の概略を次に示す。この結果からみると流動層では反応の速度がニッケル反応管のものと相当異なっていなければならないことがわかる。

表 2 反応装置と生成物組成

Cl_2/CH_4	反 応 装 置	生成物組成(mol %)			
		CH_3Cl	CH_2Cl_2	CHCl_3	CCl_4
1.97	Sand-bed 1 stg.	8	28	41	23
	Tubular	10	34	47	9
3.41	Sand-bed 3 stg.	5	12	46	37
	Tubular	1	4	38	57

Single stage reactor

3 Stage reactor

図 5 流動層反応型式

なお塩素化反応の塩素源として塩素の代りに塩化水素を利用しようとする考え方は以前からあるが、最近デュポン社がテキサス州オレンジでこの方法のパイロットプラントを研究中だという情報¹⁵⁾がある。メタン、酸素、塩

化水素を流動層で触媒と接触させて四塩化炭素 40%, クロロホルム 40%, 塩化メチレン 15%, 塩化メチル 5% を得たという。詳細についてはわからないが、この方法では酸素が安価に得られることが第一条件で、その他腐蝕などが技術的に相当問題になると思われる。

IV. 高温熱分解によるアセチレンの生成

1. メタンの熱分解方法 炭化水素を熱分解してアセチレンを生成せしめる反応は、アセチレン 1 kg 当り約 3,820 kcal (1500°K) であり、メタンの電弧分解法の実際の所要熱量は約 9,200 kcal といわれる。これはアルミナの熔融塩電解による金属アルミニウムの製造 (理論反応熱 4,780 kcal/kg Al) とかなり近く、驚くべき熱量を消費することがよく理解できよう。

またメタンの熱分解にはどの程度の温度にまで熱しなければならないかという点

なる式にしたがってアセチレンの平衡値を算出してみると、1,300°C 以上を必要とするが、実際の反応はアセチレンの副反応を抑えるために平衡値よりもかなり手前で行なう必要があるから実際の収率を得るためには少なくとも 1,400~1,500°C に熱することが必要となる。

次にアセチレンは低温で不安定であり高温ほど安定となる。1,000°C 以下のアセチレンの挙動を無触媒の場合について記すと 400~800°C では主として重合して芳香族炭化水素を生ずる。芳香族の生成率は 600~800°C で最高となり、800°C 以上では徐々に分解して炭素、水素およびメタンを生成する反応が起る。したがってアセチレンを含むガスは高温から少なくとも 400°C 以下に急冷する必要がある。その急冷速度は 3,000°C/sec 以上を必要とするといわれる。

したがってメタンからアセチレンを製造する場合にはまず原料ガスを急激に 1,400°C 以上に熱して多量の熱を供給し、次に急速に冷却して 400°C 以下に温度を下げなければならない。このような条件を実現するために熱源、加熱方法、急冷方法、分離方法等について非常に苦心が払われてきた。しかもアセチレンが基礎原料であるために経済的面で安価でなければならぬという強い制約を受け、償却の十分に済んだカーバイト法アセチレンに対抗できるためにはなお一層の改良が必要となる。

まず加熱方法として最もよく知られたものは電流法と部分燃焼法である。

電弧法として古くから知られているのは直流のアークを使うもので¹⁶⁾電弧の長さは約 1m ある。分解産ガスで希釈したメタンを減圧または常圧下で短時間これに接触

させる。電弧の平均温度は 1,500~2,000°C あるのでメタンの分解は能率よく行なわれる。

電弧法は電力がきわめて廉価な場合だけ工業化が可能とされ一般には実施されない。また直流が使われるので高出力の整流装置が必要となるが、プラント建設費に占めるその割合は非常に大きい。この欠点を避けるために交流でグロー放電を用いる Schoch 法¹⁷⁾が最近特に注目され、Esso Research & Engineering Co. で本格的な検討を受けて 1959 年には工業化の準備が整い、今後 Standard 系の各社でメタンよりアセチレン製造のプラントを増設する場合は本法を採用する予定であるといわれる。

Schoch 法の特色は通常三相交流を使うことと、急冷の設備が不要なことである。急冷は放電の周囲の雰囲気で行なわれ、雰囲気温度が上昇するために普通の熱交換器で冷却し雰囲気温度を 288°C に保っている。反応器を 6 箇シリーズに使い、徐々にアセチレンの濃度を高めて、最後にアセチレンの濃度を 10~14 vol% にもって行く。分解ガスは水素を多量に含み、一酸化炭素を含まない。メタンからアセチレン 1kg を作るのに 10.5 kWh を必要とし、高級炭化水素ではこれが 8.8 kWh 近くになるといふ。

部分燃焼法として BASF 法はすでによく知られているが、最近ベルギーの Societe Belge de l'Azote (SBA) でバーナーの改良が行なわれた。このバーナーの特徴はメタンと酸素の混合部分の改良と燃焼室の内壁に水を流すことである。BASF 法のバーナーは耐火物でできておりカーボンが付着するのが欠点であるが SBA 法のバーナーは水冷を施したステンレススチール製で、内壁に水を流すことにより過熱をふせぐと共にカーボンを洗い落とすように工夫されている。熱分解反応は BASF 法とほとんど同じであるから詳細な説明は省略する。

2. メタンとその他の炭化水素との熱分解性の比較

熱分解の難易および生成物中のアセチレンおよびエチレンの割合に着目するとメタンは他の炭化水素に比しいちじるしく性質を異にする。メタンの分解は 700°C 位から起るが、表 3 の筆者が行なった常圧の熱分解ではメタンの分解率は 1,300°C で約 70%, 1,400°C で約 80% である。これに比しエタン以上の炭化水素は 1,000°C ですでにほとんど分解してエチレンを生成し、温度の上昇と共にアセチレンの割合を増加する。表 3 はメタンおよび n-ヘプタンについて筆者が行なった常圧の分解成績を示したもので、各炭化水素は予め水素で希釈して適当に分圧を下げてある^{18,19)}。

表3 アセチレンの収率が極大となる時の各種炭化水素の熱分解成績

炭 化 水 素	メ タ ン				n-ヘ プ タ ン		
推 定 反 応 温 度 (°C)	1,110	1,190	1,307	1,390	1,100	1,200	1,270
水 素 / 炭 化 水 素 (モル比)	2.2	3.2	3.1	3.7	7.5	7.5	9.0
接 触 時 間 (sec)	1.415	0.473	0.049	0.030	0.098	0.038	0.012
炭 化 水 素 分 解 率 (%)	18.2	34.2	69.5	82.5	100	100	100
ア セ チ レ ン 濃 度 (vol %)	1.41	2.24	5.60	6.12	5.1	8.6	11.5
アセチレンへの転化率 (%)	10.0	22.5	55.1	68.0	17.0	31.5	50.2
アセチレン / エチレン (モル比)	1.35	2.49	7.0	10.6	0.53	1.26	4.40

ここに *n*-ヘプタンを選んだのはエタン以上の炭化水素の熱分解時の挙動はメタンに比べるといちじるしくよく似ているからであり、また *n*-ヘプタンが工業原料として重要な軽質ナフサのモデルでもあるからである。

表につきこの二つの原料をくらべると、同一の反応温度ではアセチレンが極大となる時の接触時間はメタンの方がはるかに長くかつ分解ガス中のアセチレンの濃度はいちじるしく小さい。エチレンの生成割合は *n*-ヘプタンの場合には常にいちじるしく多く、したがってアセチレンとエチレンの比はメタンにくらべていちじるしく小さい。

3. アセチレン生成の反応機構 メタンが熱分解を受けてアセチレンを生成するに至る巨視的な反応機構は次のごときものと考えられている。

これを証明する見事な実験が H. H. Storch によって行なわれた^{20,21)}。すなわち低温に冷やしたガラス球の中に炭素フィラメントを封じ込みメタンを分解すると、分解生成物はガラス球の外側の冷却剤を変換することにより次のように変るのである。

冷 却 剤	温 度	分 解 生 成 物
液 体 窒 素	-195°C	95% が エタン に 転化
"	-182	エチレンとアセチレン
ドライアイス + アルコール	-70	炭素と水素
氷 + 水	0	炭素と水素

メタンの熱分解の初期の微視的な反応機構については数多くの研究報告があるが、その代表的なものは次の二つである。すなわち L. S. Kassel²²⁾ はメタンからまずメチレンラジカルを生ずるものと考え、カーボンに至るまでの反応を次のように考えた。

一方 F. O. Rice²³⁾ はメチルラジカルが最初に行けると考え、メタンからエタンを生成するまでの反応を次のように考えた。

さて Kassel と Rice の二つの機構のうちいずれが正しいかについては長い間論争された。Rice は金属鏡を使ってメチレンラジカルの検出を試みたが、メチレンラジカルは発見されずメチルラジカルだけが見出された。加うるに A. J. B. Robertson²⁴⁾ および G. C. Eltenton²⁵⁾ は質量分析計で検索したところメチルラジカルだけが観測された。したがって現状ではメタンからエタンを生ずる機構は Rice の説を採用すべきであると考えられる。

4. メタン分解の速度論 メタン分解速度定数の測定は Kassel²²⁾ に負うところが多い。彼は初期の分解反応を一次と考えて実験から次式を導いた。

$$\log_{10} K = 11,864 - 17,352/T$$

しかし過去の文献は必ずしも一次反応を認めているわけではない。Tropsch²⁶⁾ は 0.517, Rudder²⁷⁾ は 0.71, Wheeler²⁸⁾ は 1.95 を報じている。

しかし現状では Kassel の提案した一次式が全般的には種々の現象を一番よく説明しているといえる。そこでメタンの分解をエチレン、アセチレン、炭素生成まですべて一次であると仮定して行なった我々のメタン分解の速度論的検討結果の一例を示すと次の通りである²⁹⁾。

メタン 23.5%, 水素 75.5% の混合ガスを約 1,320°C で熱分解して得た結果をもとにして種々試算した結果、次のような反応径路を仮想すると計算値と実測値がよく合うことが認められた。すなわちメタンからエチレン、

アセチレン、カーボンおよびタールへの変化はおのおの併発的に行なわれ、しかもおのおの一次可逆の形式をとり、かつ各生成物からメタンへの逆反応の速度定数は三者いずれも等しいとする。またアセチレンからカーボンおよびタールへの移行も一次反応と仮定する(図6)。そうすると速度定数(sec^{-1})として次式が得られる。

図 6

	活性化エネルギー
$\log K_0 = 4,358 - 5,992/T$	27.6 kcal/mol
$\log K_1 = 7,642 - 12,158/T$	56.0
$\log K_2 = 12,836 - 19,214/T$	88.5
$\log (K_2 + K_3) = 13,453 - 20,300/T$	93.5
$\log K_4 = 4,251 - 5,515/T$	25.4

(ただし T は反応管の温度, $^{\circ}\text{K}$)

以上から残存メタン、エチレン、アセチレン、カーボンおよびタールへの転化率曲線として図7が得られる。線は計算値、点は実測値で、両者の一致は非常によい。

図 7 メタンのアセチレン、エチレンおよびカーボン・タールへの転化率

V. 酸化, Slow Oxidation

炭化水素の分子状酸素による気相酸化は以前から燃焼

の理論と関連して多数の研究がなされており、最近では更に炭化水素を酸化して有用物質を製造しようとする方向に多くの努力が払われている。

メタン酸化のメカニズムの研究は多数あり代表的なものとしては Bone^{30,31)}, Norrish & Foord³²⁾, Chamberlain & Walsh³³⁾, Lewis & von Elbe³⁴⁾ などがあるが各研究者の実験結果に一致しないものが多い。反応の活性化エネルギーや反応次数の値などもばらばらである。これは結局実験に再現性が得られていないことであって、これには反応器の表面などが接触的に相当影響を及ぼしているのではないかと考えられる。

Egerton³⁵⁾ はフッ化水酸で処理したパイレックス容器で440~520 $^{\circ}\text{C}$ 、初圧 100~350 mmHg で実験した結果、誘導期間中ホルマリンは最初から生成していること；ホルマリン程顕著ではないが過酸化水素も生成し、後にはホルマリンの濃度を上廻る；メタノール、酢酸は存在しない；水素は存在するが、エチレン、アセチレンは存在しないという事実を報告している。

Semenov³⁶⁾ はメタン酸化における主たる中間体はアルデヒドであるとし、次のラジカル生成反応を反応初期における主反応としてあげている。

この式で Q は反応熱であって、解離エネルギーのデータから

$$Q_{\text{H-O}_2} = 47 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{一) } Q_{\text{H-CHO}} = 79 \text{ "}$$

$$Q = -32 \text{ "}$$

で求める。この式の逆反応はラジカル結合反応なので活性化エネルギーは非常に小さい。故に上で求めた Q の値はそのまま式の活性化エネルギーとみてよい。今メタンから第一に起るべき反応として、

を考えるとその速度は

$$W_{\text{CH}_4} = k_0[\text{CH}_4][\text{O}_2]$$

$$\approx 10^{-10} \exp(-55/RT)[\text{CH}_4][\text{O}_2]$$

で表わされる。ここで頻度係数 10^{-10} は二分子反応についての概略値(単位 cm^3/sec 分子)である。ホルマリンが存在すると(4)の反応が起るがその速度は

$$W_{\text{CH}_2\text{O}} = k_4[\text{HCHO}][\text{O}_2]$$

$$\approx 10^{-10} \exp(-32/RT)[\text{HCHO}][\text{O}_2]$$

両反応速度の比をとると

$$\begin{aligned}\frac{W_{\text{CH}_2\text{O}}}{W_{\text{CH}_4}} &= \frac{k_4[\text{HCHO}][\text{O}_2]}{k_6[\text{CH}_4][\text{O}_2]} \\ &= \exp\left(\frac{23}{RT}\right) \frac{[\text{HCHO}]}{[\text{CH}_4]} \\ &= 1.4 \times 10^7 \frac{[\text{HCHO}]}{[\text{CH}_4]} \\ &\quad (T=700^\circ\text{Kのとき})\end{aligned}$$

この式の意味はメタン-酸素混合物の初期の反応速度は0.1%のホルマリンが存在するとメタン-酸素のみのときより14,000倍速くなるということである。最初反応速度は小さくて測れないが、ホルマリンが蓄積するにつれて着実に上昇してくる。

それは(4)の反応が起り、反応の誘導期間を支配するに至るからである。

実験事実に合わせていろいろと考える素反応を組合わせて最終的にSemenovの提唱するメカニズムは次の通りである。

- (0) $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HO}_2$
- (1) $\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{CH}_2\text{O}$
- (2) $\text{OH} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- (3) $\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$
- (4) $\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{HO}_2$
- (5) $\text{HCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{HO}_2$
- (6) $\text{HO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3$
- (7) $\text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCO}$
- (8) $\text{OH} \rightarrow \text{Wall}$
- (9) $\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{Wall}$

省かれた反応としては、たとえば次のa)~b)がある。

これは20~25 kcalの吸熱で(5)の反応が発熱約20 kcalであるので(5)の反応に対して無視できる。

当然無視してよい。

(1)の反応と比較して

$$\begin{aligned}r_c &= k_c[\text{CH}_2\text{O}][\text{CH}_3] \\ r_1 &= k_1[\text{O}_2][\text{CH}_3] \end{aligned} \left\} \frac{r_1}{r_c} = \frac{k_1}{k_c} \frac{[\text{O}_2]}{[\text{CH}_2\text{O}]}\right.$$

$$\frac{k_1}{k_c} \approx \frac{1}{10}, \frac{[\text{O}_2]}{[\text{CH}_2\text{O}]} \approx 400 \therefore \frac{r_1}{r_c} \approx 40$$

となるのでc)の反応は(1)に対し無視できる。

これは HO_2 よりも HO の方が壁で分解する速度が大だから無視された。

さてメタンのSlow oxidation反応は現在工業的には行なわれていないが、第二次大戦中ドイツで行なわれたことがある³⁷⁻³⁹⁾。その一は図8に概

図8 GHH法

略を示した Gutehoffnungshütte の酸化窒素を触媒とするもので1944年の操業実績によると次のようである。1) Material balance はメタン 203.3 Nm³/hr でホルマリン(100%) 26.4 kg/hr, 理論収率の9.7%。もっとも反応自身はメタンからホルマリンは理論の35%の転化率を示すが、循環ガスの一部は燃料にも使っているので全体としては収率が下るわけである。2) 操業圧力 2~2.5 mH₂O, 温度 600°C, 循環ガス比 9, 触媒濃度 0.08 vol %。3) 反応炉内径 80 mm で内側に 10 mm の酸性セラミックコーティング, その他配管, 熱交換器などにもライニングが必要。4) 蒸留塔は銅製。その二は Hibernia Process (図9) と称するオゾンと過酸化バリウムを触媒とする方法であるが, これは実際には運転されなかった。操業条件は, 1) オゾンは酸素中 1~2%。触媒は酸化バリウムで, 助触媒として酸化銀を加える。2) 温度は 100~20°C, 常圧反応。3) 原料は COG より分離したものがよく, 炉の入口でメタン 49%, 酸素 30%。後は窒素, 一酸化炭素, 水素, エチレンなど。メタンの転化率は 25~30%。なお, 酸素のかわりに空気を使うと収率は約2倍になる。4) Hibernia でなされた原価計算を試みに現在のわが国の状態にあてはめてみると

図9 Hibernia法

次のようになる。

製造容量: 10 t/D , 100% CH_2O

建設費: 100,000,000 円

一日当りの原価

原料メタン	25,000 M^3 (CH_4 , 60%)	3 円/ M^3	75,000 円
電力 (556 kg オゾン相当)	30 kW/kg	4 円/kWh	66,720
スチーム	5 t	1,000 円/ t	5,000
吸収用水	20 t	150 円/ t	3,000
ポンプ用電力	80 kWh	4 円/kWh	320
触媒	約 1,000 千円/ Y		3,000
労務費	25 人	1,600 円/人日	40,000
職員サラリー			20,000
償却, 保全, 利子。(年間で建設費の 20%)			60,000
			273,040 円

100% ホルマリン kg 当り 27~8 円となる。

(昭和 36 年 9 月 18 日受理)

文 献

- 喜多河, 有合化 **18** 453 (1960)
- 戸川, 八木, 石油学会 **3** 194 (1960)
- 山崎ら, 石油学会 **3** 235 (1960)
- B. J. Mayland et al., *Chem. Eng. Progr.* **45** 452~8 (1949)
- 岡田, 硫安技術 **11** 28 (1958)
- 岩崎, 硫安技術 **9** 33 (1956)
- R. N. Pease, G. F. Walz, *J. Am. Chem. Soc.* **53** 3728 (1931)
- W. E. Vaughan, F. F. Rust, *J. Org. Chem.* **5** 449 (1940)
- H. O. Pritchard et al., *J. Am. Chem. Soc.* **76** 1201 (1954)
- P. G. Ashmore et al., *Trans. Faraday Soc.* **49** 254 (1953)
- R. J. Cvetanović, E. W. R. Steacie, *Can. J. Chem.* **31** 158 (1953)
- H. E. Hass, E. T. McBee, *Ind. Eng. Chem.* **34** 296 (1942)
- P. R. Johnson et al., *Ind. Eng. Chem.* **51** 499 (1959)
- USP 2,585,469 (1952)
- Chem. Eng.* Feb. 6, 1961 p. 33
- 有合化編, “ドイツ有機合成技術 PB リポート集録,, II p. 16 (1954)
- テキサス大学報告 No. 5011 (1950)
- 功刀ら, 工化 **62** 1677 (1959)
- 功刀ら, 石油学会 **3** 803 (1960)
- H. H. Storch, *J. Am. Chem. Soc.* **54** 4188 (1932)
- H. H. Storch, *Ind. Eng. Chem.* **26** 56 (1934)
- L. S. Kassel, H. H. Storch, *J. Am. Chem. Soc.* **59** 1240 (1937)
- F. O. Rice, D. M. Dooley, *J. Am. Chem. Soc.* **56** 2747 (1934)
- A. J. B. Robertson, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A199** 394 (1949)
- G. C. Eltenton, *J. Chem. Phys.* **10** 403 (1942); *ibid.* **15** 455,465,474 (1947)
- H. Tropsch, G. Egloff, *Ind. Eng. Chem.* **27** 1063 (1935)
- D. Rudder, H. Biedermann, *Bull. soc. chim. France* **47** 710 (1930)
- R. V. Wheeler, W. L. Wood, *Fuel* **7** 535 (1928), **9** 567 (1930)
- T. Kunugi et al., *Chem. Eng. Progr.* **57** 43 (1961)
- W. A. Bone, R. E., Allum, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A134** 578 (1932)
- W. A. Bone, J. B. Gardner, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A154** 297 (1936)
- R. G. W. Norrish, S. G. Foord, *ibid.* **A157** 503 (1936)
- G. H. N. Chamberlain, A. D. Walsh, *Rev. inst. franc. petrole et ann. combustibles liquides* **IV** No. 9 29 (1949)
- B. Lewis, G. von Elbe, “*Combustion, Flames & Explosion of Gases*” Academic Press. Inc. 1951
- A. C. Egerton, G. J. Minkoff, K. C. Salooja, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A235** 158 (1956)
- N. N. Semenov, *Some Problems of Chemical Kinetics & Reactivity* **2** 103 (1959)
- M. M. Holm, E. H. Reichl, *FIAT* 1085 (1947)
- G. H. H., *Ger. Pat.* 863,654 (1953)
- “ *Ger. Pat.* 861,242 (1952)