

14.2
831

臺灣總督府天然瓦斯研究所彙報

第 壹 號

目 次

低級炭化水素の重合に就て

技 師 鹽 見 賢 吾

天然瓦斯の鹽素置換に關する集報

技 手 永 井 弘 之

臺灣總督府天然瓦斯研究所

昭和十一年二月

14.2-83/

低級炭化水素の重合に就て



著者 豊見賢吾

緒

- 1) 低級炭化水素より高級炭化水素生成の理論的考察
 - (イ) メタンよりエチレン及びアセチレン生成の機構
 - (ロ) メタンより芳香族炭化水素生成の機構
 - 〔附〕 エタン、プロパン等より高級炭化水素の生成
- 2) 天然瓦斯より不飽和炭化水素の合成
 - (イ) エチレンの合成
 - (ロ) アセチレンの合成
- 3) 天然瓦斯より芳香族炭化水素の合成
 - (イ) メタンより芳香族炭化水素の合成
 - (ロ) エタン、プロパン等より芳香族炭化水素の合成

緒 言

臺灣に於て噴出する天然瓦斯中の炭化水素はメタンを主成分とし、其他にエタン、プロパン等を含有する。之等を原料として高級炭化水素例へば揮發油、重油、或は其等の誘導體を合成する爲には、先づ適當なる處理を施して天然瓦斯を比較的容易に反應し得る化合物、例へば水素と一酸化炭素とに變へた後、更に之等を原料として高級化合物を合成するのち一つの方法であるが、或は高温度の熱處理により直接に天然瓦斯を高級化合物に重合せしめ得るならば、收量は比較的僅少な場合でも、反應が直接であるに工業的には却つて有利な事が多い。1928年 Fischer がメタンよりベンゾール、アセチレンの合成に成功して以來斯の如き方法は多數の學者に依り研究され、之に關する文献並に特許も亦多數發表されてゐる。此報告は低級炭化水素の重合反應に就て文献に現れた諸研究を調査し收録したものである。

(1) 低級炭化水素より高級炭化水素生成の理論的考察

1) メタンよりエチレン及びアセチレン生成の機構

或反應が起る場合之を熱力學的に考察すれば、遊離エネルギーが減少する方向にのみ起り、物質は自己の有する遊離エネルギーを放出して、より低い遊離エネルギーを有する物質に轉化する。Francis 及 Kleinschmidt¹⁾ は種々の炭化水素(メタン、エタン、エチレン、アセチレン、

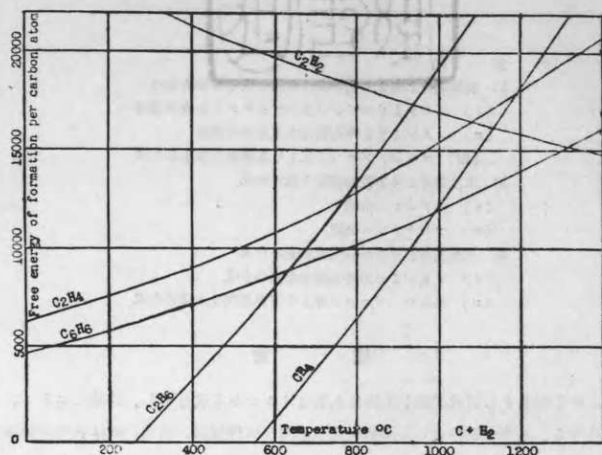
1) *Oil and Gas Journal*, 28 (1929), 118; *Am. Petroleum Inst., Proc. 10th Ann. Meeting 11* (1930), Sect. III. 93.



發行所寄贈本

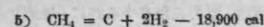
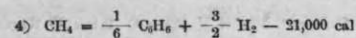
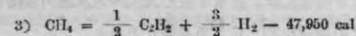
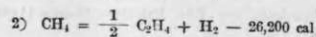
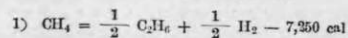
ベンゾール)を一定気壓の下に炭素及び水素に分解する時の遊離エネルギーの變化を種々の温度について計算してゐる。其の結果を第一圖に示す。此圖を用ひて成炭化水素が或温度に於

第一圖



て熱分解する場合に生成し得る諸物質を推定することが出来る。但し實際に諸反應の中何れが起るかとは別問題であつて、茲に適當なる觸媒を使用すれば、或る方向にのみ反應を進めることも出来る。例へば 1000°C 以上の温度に於てニッケル、鐵等の存在の下にメタンの熱分解を行ひ異相系反應に誘導した場合には、他の反應は完全に除外され水素及び炭素に分解する。然るに他の適當なる觸媒を擇んで熱分解を行ふと、炭素及び水素への分解を止め、エチレン、アセチレン、ベンゾール等を生成する様に反應を進行せしめることも考へられる。結局接觸劑の問題であるが、實際には異相系反應として之等高級炭化水素への縮合を行はしめ得る様な、適當なる接觸劑は未だ發見されて居ないで、均一系熱分解反應の場合に於て高級炭化水素が得られてゐる。

メタンから之等の炭化水素を生成する場合の平衡恒数は Nernst の近似式からも計算されて、反應の大體の傾向を窺知することが出来る。



常温に於ける此等の數値を用ひて其平衡恒数を近似的に求めると次の如くなる。¹⁾

第一表

絶対温度	(1)の反應 Kp	(2)の反應 Kp	(3)の反應 Kp	(4)の反應 Kp	(5)の反應 Kp
900°	1.2×10^{-5}	2.6×10^{-1}	5.3×10^{-8}	2×10^{-2}	9.5
1,100	5.2×10^{-5}	4.5×10^{-1}	1.0×10^{-3}	5×10^{-1}	9.1×10
1,300	1.4×10^{-1}	3.3×10^{-2}	3.8×10^{-2}	3	4.6×10^2
1,500	3.0×10^{-1}	1.4×10^{-1}	6.0×10^{-1}	1×10	1.6×10^3
2,000	1.0×10^{-3}	1.7	5.5×10	8×10	1.2×10^4
2,500	2.1×10^{-3}	7.5	9.1×10^2	3×10^2	5.0×10^4
3,000	3.4×10^{-3}	2.1×10	6.3×10^3	6×10^3	1.2×10^5

之等の結果より次の事柄が推論される。

- 1) $2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$ なる反應は 900°C より 3000°C の範圍に亘り殆んど進行し得ない。
- 2) $2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2$ なる反應は大體 1000°C 位より徐々に起り温度の上昇に伴つて進行するが其程度は左程著しくはない。
- 3) $2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2$ なる反應は 1000°C 以下では左程著しくないが温度の上昇と共に相當急激に進行し、高温に於てアセチレンの生成が比較的容易である事を示す。
- 4) $6\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 9\text{H}_2$ なる反應は(2)と殆んど並行して起り、温度の上昇に伴ふ反應の進行は顯著でない。
- 5) $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ なる反應は 700°C より認められ温度の上昇と共に著しく進行し、高温に於て上記諸反應と共に平衡状態に達すれば、此反應は他の諸反應を殆んど無視し得る程顯著なることを示す。

熱力學的考察より明かである如く、若し之等の諸反應が高温に於て完全なる平衡状態に達するならば、メタンの大部分は炭素と水素とに分解する爲、エチレン、アセチレン、ベンゾール等の收量は僅少に過ぎない。従つてメタンより高級炭化水素を合成する爲には、此目的に最も有害なる反應(5)を抑制しつゝ、他の諸反應を適當に進行せしめる必要がある。併し接觸時間を長くすれば、重合生成物は不安定である故に、直ちに炭素と水素とに分解する。従つて之

1) 小林、山本、石川、日野西、化工、38 (1935)、1229。

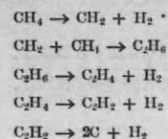
等の収量を増加する様な適当な条件を発見する爲には、差當り先づ此均一系反應の機構を反應速度論の見地からも詳細に検討して、分解の過程を明かにする必要がある。

Fischer,¹⁾ Peters 及 Meyer,²⁾ Fischer 及 Pichler,³⁾ Fischer 及 Peters,⁴⁾ Peters 及 Wagner⁵⁾等の諸研究によつて、重合化合物の収量及び組成が反應溫度、壓力に依存する外に、反應瓦斯が加熱される時間即ち接觸時間に著しく左右せられる事が明かになった。又 Fischer¹⁾は此際反應系を減壓状態とするか、又は反應に關與しない他の瓦斯を混入して、メタンの分壓を小さくする様な方法を取れば、熱分解によるベンゾールの収量は減少すると共に、アセチレンの収量が著しく増加することを見出した。又メタン中に閃光放電を行つてアセチレンを生成する場合に、Peters 及 Wagner⁵⁾は CH なる遊離基に相當するスペクトル帯が存在することを認めた。之等の事實を綜合して Fischer は次の如き反應機構を提出した。即ち高溫度に於てメタン分子は何等かの方法で活性化されて CH₃、CH₂、CH 等の遊離基に順次分解し、之等が其時の溫度及び壓力に左右せられて或は炭素と水素とに分解し、或はエチレン、アセチレン、ベンゾールに重合し、接觸時間が長い場合には之等の重合物も亦更に炭素と水素とに逐次分解するものと考へられる。此説に依れば、メタン分子が活性化され始める溫度、即ち約 1000°C に於て熱分解する時、常壓に於ては、CH、CH₂ なる遊離基を生成して、次に之等の分解と共に $6CH \rightarrow C_6H_6$ 、 $2CH \rightarrow C_2H_2$ 、 $2CH_2 \rightarrow C_2H_4$ なる重合反應が相並んで起るが、減壓状態に在つては CH₂ に比して CH なる遊離基のみが増加する爲、重合物としては主として C₂H₂ を生成するのである。此低壓の場合に $6CH \rightarrow C_6H_6$ なる反應が著しく減退することも頷かれる。更に 1300°C 以上の高溫度に於ては、主として CH なる遊離基が増加し、比較的安定なるアセチレンに逐次重合するものと考へられる。Stanley 及 Nash,⁶⁾ Wheeler 及 Wood⁷⁾等の實驗結果も略之と一致し、いづれも Fischer の見解を支持してゐるものと思はれる。

次に Kassel,⁸⁾ Storch⁹⁾等は反應速度論の見地から他の機構を主張してゐる。Storch は約 1700°C に加熱されたフィラメントに依りメタンの熱分解を行ひ、其生成物を液體窒素の溫度に急激に冷却した。此時分解したメタンは主としてエタンに重合してゐることを認めた（茲に注目すべきは此の Storch の實驗は 20mm 以下の低壓で行はれた事であつて、之は著者の見出した所では Fischer 及 Peters⁴⁾の得たる實驗結果と符合する様に思はれる）。Storch は此實驗に基きエタンがメタン熱分解の中間生成物であることを主張した。

- 1) Fischer, *Brennstoff-Chem.*, 9 (1928), 309.
- 2) Peters and Meyer, *Brennstoff-Chem.*, 10 (1929), 324.
- 3) Fischer and Pichler, *Brennstoff-Chem.*, 13 (1932), 381.
- 4) Fischer and Peters, *Brennstoff-Chem.*, 10 (1929), 108.
- 5) Peters and Wagner, *Brennstoff-Chem.*, 12 (1931), 67.
- 6) Stanley and Nash, *J. Soc. Chem. Ind.*, 48 (1929), 11.
- 7) Wheeler and Wood, *Fuel*, 9 (1930), 567.
- 8) Kassel, *J. Am. Chem. Soc.*, 54 (1932), 3949.
- 9) Storch, *ibid.*, 54 (1932), 4188.

又 Kassel はメタンの均一系熱分解反應が一分子反應として進行すること、此反應の活性化熱が約 79,000 cal であること、水素の存在により反應速度が著しく減退すること等を根據として、熱分解反應はエタンを中間生成物とし、次の如き機構を以て進行するものと考えた。



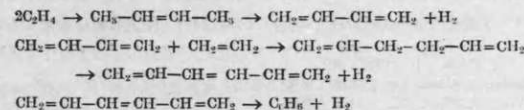
Rice¹⁾²⁾は此反應機構に反對し、連鎖反應として之を説明したが、Kassel³⁾の主張には相當の根據があるものと考へられる。

高溫度に於るメタンの熱分解に伴ふエチレン及アセチレン生成の機構に關して、現在迄に得られた知見は大體前に述べた二つの考へ方により代表されてゐるが、決定的な結論は未だ得られてゐない。即ち此反應機構を説明する爲には、反應速度論の見地から更に一層入立つた検討が必要である。

ロ) メタンより芳香族炭化水素生成の機構

メタンの熱分解によるベンゾール及其同族體の生成は 1000°C 以上の均一系反應に於てのみ認められるのであつて、之に對して Fischer,⁴⁾ Stanley 及 Nash,⁵⁾ Frolich⁶⁾等は CH なる遊離基の重合に依る生成機構を提出した事は前に述べた通りである。

之とは別にエチレン系炭化水素を中間生成物とし、ブタジエンを経て芳香族炭化水素に到達するものとする説がある。之は Davidson⁷⁾により提出され Wheeler 一派⁸⁾によつてメタン、エタン、プロパン等の熱分解の場合に適用された。之に依ればメタンは先づ遊離基 CH₂ を生じ、更に重合してエチレンを生ずる。此エチレンは次の化學式に従ひブタジエンを経て、ベンゾールを生成するものと考へる。



- 1) Rice and Dooley, *J. Am. Chem. Soc.*, 56 (1934), 2747.
- 2) Rice and Glasbrook, *ibid.*, 56 (1934), 2381.
- 3) Kassel, *J. Am. Chem. Soc.*, 57 (1935), 833.
- 4) Fischer, *loc. cit.*
- 5) Stanley and Nash, *loc. cit.*
- 6) Frolich, White and Dayton, *Ind. Eng. Chem.*, 22 (1930), 20.
- 7) Davidson, *J. Ind. Eng. Chem.*, 10 (1918), 901.
- 8) Wheeler and Hague, *J. Chem. Soc.*, (1929), 378.

高級炭化水素の熱分解により芳香族炭化水素を生成する時、エチレンと共にブタジエンが常に観察されるに反し、反応瓦斯中にアセチレンは全く認められない事を考慮すれば、メタンの分解の際にもエチレン、ブタジエンを其中間生成物と推定するのは相当根據あることと考へられる。

以上述べたる如く、メタンの熱分解による高級炭化水素生成の機構に関する議論は、未だ單なる假説の範圍を出でず、實驗的證明は極めて少い。更に詳細なる反應機構の検討は、工業的研究と共に、極めて必要且興味ある問題であらう。

【附】 エタン、プロパン等より高級炭化水素生成の機構

エタン、プロパンの熱分解反應に伴ふ高級炭化水素(主として芳香族炭化水素)の生成の問題も極めて興味ある問題であるが、茲には單に其文献¹⁾を列挙するに止める。

(2) 天然瓦斯より不飽和炭化水素の合成

1) エチレンの合成

エチレンは高級炭化水素を比較的低温度でクラッキングする際多量に得られる副産物であるが、メタンの場合には熱分解反應が 1000°C 以上に於て行はれる爲に其收量が比較的少い。Stanley 及 Nash²⁾は 1100°C — 1150°C でメタンの熱分解を行ひ2—3%のアセチレンと共に1—2%のエチレンを得た。又 de Rudder 及 Biedermann³⁾は温度 1200°C 、壓力 100mm にて、2.5%のアセチレンと共に4%のエチレンを得た事を報告してゐる。

又 Frolich, White 及 Dayton⁴⁾は温度 1100°C 、壓力 33—102mm にて石英管中で熱分解を行ひ、最高2%のエチレンを得た。又小林、山本、石川及日野西⁵⁾に依れば常壓下に於てメタンを熱分解する時、 1200°C 以下の温度に於ては生成せるエチレンの量はアセチレンに比して多量ではあるが、その收量は使用せるメタンの 2.4%を超えない事を認めた。

其他エチレンの生成に関する報告はメタンの熱分解に関する文献⁶⁾中に多數散在するが、何れも温度 1000 — 1200°C の範圍で加熱時間の短い場合にのみ認められ、其收量は使用せるメタン

- 1) Davidson, *Ind. Eng. Chem.*, 10 (1929), 901.
Hague and Wheeler, *J. Chem. Soc.*, (1929), 378.
Wheeler and Wood, *J. Chem. Soc.*, (1930), 1819.
Schneider and Frolich, *Ind. Eng. Chem.*, 23 (1931), 1405.
- 2) Stanley and Nash, *J. S. Chem. Ind.*, 48 (1929), 11.
- 3) de Rudder and Biedermann, *Compt. rend.*, 190 (1930), 1194.
- 4) Frolich and White, *Ind. Eng. Chem.*, 22 (1930), 20.
- 5) 小林、山本、石川、日野西, 工化, 38 (1935), 1235.
- 6) Padovani and Magaldi, *Atti III Congresso naz. chim. pura applicata*, (1930), 730.
Smith, Grandone and Rall, *U. S. Bur. Mines Repts. Investigations*, (1931), 3143.
Warren, *Canadian Dep. Mines, Mines Branch Repts.*, 725—1 (1932), 15.
Storch, *J. Am. Chem. Soc.*, 54 (1932), 4188.

の2—3%を超えて居ない。之等の結果より推してメタンを多量に含む天然瓦斯から工業的にエチレンを得る事は困難であつて、エタン、プロパン等を多量に含有する場合にのみ其可能性が認められる。

2) アセチレンの合成

メタンよりアセチレンを合成し得る事は Berthelot¹⁾により發見され、其後 Bone 及 Coward²⁾によつても此研究が行はれたが、其收量は極めて僅少に過ぎなかつた。然るに Fischer³⁾が天然瓦斯よりベンゾール合成の研究を始めるに及び、條件を適當に選擇すれば4—5%のアセチレンをも同時に得られる事が明かにされた。次いで Stanley 及 Nash⁴⁾に依つても同様の結果が確認せられた。Fischer の研究室に於ては此問題に関する研究が引續いて行はれ、種々の興味ある結果を得てゐる。

Peters 及 Meyer⁵⁾は 1600°C までを Fischer³⁾の用ひた電氣的加熱法に依り、 3000°C までをタングステン線の電氣的加熱に依つて、メタンの壓力及流速を廣き範圍に變へて、アセチレンの收量を測定した。實驗結果の二三を挙げれば、一氣壓の下に温度 1300°C 、接觸時間 0.016秒の場合には1立方メートルのメタンより 25g の輕油、176g のアセチレンを得、温度 3000°C 、壓力 50mm、接觸時間 0.001秒の場合には1立方メートルのメタンより 325g のアセチレンを得た。又メタン 25%を含むコークス爐瓦斯を常壓で温度 1600°C 、接觸時間 0.004秒にて分解し、1立方メートルの使用瓦斯より 120g のアセチレンを得た。此場合には使用せるメタンの75%がアセチレンに分解した事となる。流速を適當に増す事、壓力を減少し或は他の反應しない瓦斯で稀釋する事、反應温度を上昇せしむる事等に依りアセチレンの收量を増加することが出来た。又 Fischer 及 Pichler⁶⁾は高温に加熱せる石英管中にメタンを通過せしめ、ベンゾールと同時にアセチレンを得る實驗を行つた。例へば温度 1300°C 、壓力 1氣壓、接觸時間 0.016秒にて1立方メートルのメタンより 50g の輕油と共に 76g のアセチレンを得た。反應温度を 1400°C 以上に保つ時は油分の生成は認められずして、常壓の場合には使用せるメタンの 20%、100mm 以下の場合には70—80%のアセチレンを得ることが出来た。

Frolich, White 及 Dayton⁷⁾も温度 1150°C 以下、常壓より 25mm の壓力の下で石英管中にメタンを熱分解し、其際接觸時間がアセチレンの收量に著しく影響する事を認めた。例へば 1150°C

- 1) Berthelot, *Les carbures d'Hydrogène*, (1851-1901), 33.
- 2) Bone and Coward, *J. Chem. Soc.*, 93 (1908), 1197.
- 3) Fischer, *Brennstoff-Chem.*, 9 (1928), 309.
- 4) Stanley and Nash, *J. Soc. Chem. Ind.*, 48 (1929), 11.
- 5) Peters and Meyer, *Brennstoff-Chem.*, 10 (1929), 324.
- 6) Fischer and Pichler, *Brennstoff-Chem.*, 13 (1932), 381.
- 7) Frolich, White and Dayton, *Ind. Eng. Chem.*, 22 (1930), 20.

に於て接觸時間 0.06 秒なる時メタンの 11% をアセチレンに變じ得たるに反し、接觸時間 0.6 秒なる時は重合と炭素の沈積によりアセチレンの収量は 5% に減少した。減壓によつては炭素の沈積を防ぐ事が出来るのみで、アセチレンの収量には大差なき事を認めた。

de Rudder 及 Biedermann¹⁾は温度 900—1500°C、壓力 20—70mm でメタンの熱分解を行った。1300°C 以下ではアセチレンと共に多少のエチレンを生成するが、1300°C 以上には常にアセチレンのみを生じ、其収量は温度の上昇と共に著しく増加する事を認めた。又減壓にした場合にもアセチレンの収量は増加した。其實験の一例を挙げると 1300°C、100mm にては使用せるメタンの 6.62%、1400°C、50mm にては 10.5%、1500°C、50mm にては 14.5% のアセチレンを得た。其他 Dubois²⁾は温度 1600°—2100°C、接觸時間 0.03—75 秒の範囲でメタンの熱分解を行ひ略同様の結果を得た。條件を適當に擇んだ場合には使用したメタンの 29% をアセチレンに變じ得た。

本邦に於ても小林氏等³⁾はメタンの熱分解によるアセチレンの生成をエチレンの生成と關聯して研究した。

メタンの熱分解に依るアセチレンの製造に關する特許⁴⁾は既に多數提出されてゐる。アセチレン合成に使用する觸媒についても特許⁵⁾がある。

以上の熱分解に依りアセチレンを得る方法の外に逆焰法及び部分酸化法がある。逆焰法とはメタンを含む瓦斯氣流中に空氣又は酸素をノズルから噴出させて、所謂 „umgekehrte Flamme“ をつくり、一部分のメタンの燃焼に依りアセチレンに重合せしめる方法である。⁶⁾次に部分酸化法とはメタンを含有する瓦斯に空氣又は酸素を混入して、高温でメタンの部分酸化をすると共に一部分を重合せしめる方法である。此反應の機構に就ては Fischer 及 Pichler⁷⁾の詳細な

1) de Rudder and Biedermann, *Compt. rend.*, 190 (1930), 1194.

2) Dubois, *gas i Weda*, 11 (1931), 236, 270.

3) 小林、山本、石川、日野西、*工化*, 38 (1935), 1235.

4) I. G. Farbenindustrie A. G., *E. P.* 264,827 (1927); *E. P.* 366,107 (1930); *D. R. P.* 575,752 (1930).

Fischer, *D. R. P.* 578,311 (1933).

A. Mittareh and W. Frankenburger, *U. S. P.* 1,766,718 (1928).

Fischer and Pichler, *E. P.* 316,126 (1928).

International Industrial and Chemical Co., *F. P.* 692,451, and 452 (1929); *E. P.* 352,688 (1930).

I. G. Farbenindustrie A. G., *E. P.* 337,088 (1929).

Hermann and Baum, *U. S. P.* 1,898,301 (1933).

Wulff *U. S. P.* 1,917,627 (1933).

Imperial Chemical Industries Ltd., *E. P.* 343,881 (1929).

5) I. G. Farbenindustrie A. G., *E. P.* 264,845 (1926).

Fischer, *E. P.* 319,340 (1928); *D. R. P.* 578,311 (1933).

Ruhrchemie A. G., *E. P.* 391,206 (1931).

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, *E. P.* 392,643; 392,644 (1933).

6) Jungfleisch, *Compt. rend.*, 90 (1880), 364.

7) Fischer and Pichler, *Brennstoff-Chem.*, 11 (1930), 501.

る研究があり、又この方法による特許¹⁾も提出されてゐる。Binnie 及 Wheeler²⁾は酸素の代りに鹽素を混入し水素と反應せしめ、其發熱を利用して高温でアセチレンに熱分解を行つた。

又メタンを多量の水蒸氣と共に高温で短時間加熱して、アセチレンを得る特許もある。³⁾水蒸氣の外に酸素の適當量を加へて 1300°C 以上にする時はアセチレン、水素及び一酸化炭素の混合瓦斯が得られた。⁴⁾

メタンよりアセチレンを生成する反應には、加熱温度と加熱時間が最も重大なる因子をなすことが分つた。従つて、反應温度を上昇せしめ同時に加熱時間を短縮せしむる爲には、常壓又は減壓の瓦斯中に放電し、メタン分子に衝撃を與へて重合せしめる方法が極めて適切であると考へられる。

此方法は既に Berthelot⁵⁾により研究された所である。Bone 及 Jerdan⁶⁾は少量の鹽素を含むメタンに放電するときは青化水素 0.8%、水素 85.6%、アセチレン 9.8%、メタン 2.5% なる組成に變化せる事を認めた。

併し此方法の工業的可能性を指摘したのは Fischer 及び其共同研究者であつた。Fischer 及 Peters⁷⁾は 2—60mm の減壓の下に 23.4% メタン、52.3% の水素を含むコークス爐瓦斯中に電弧を飛ばして、實際生成するアセチレンの収量を測定した。其結果に依れば、アセチレン生成に對する電力効率率は瓦斯の流速、壓力、兩極間の距離等により著しく左右されることが分つた。メタンの壓力が高い場合には炭素の沈積を起しやすい。40—50mm の壓力が最も適當であつて、條件を適當に擇んだ場合、生成瓦斯中に最高 8.5% のアセチレンを含有してゐた。計算に依れば此場合 1 立方メートルのアセチレンを得るに 31 キロワット時を要し、電力効率は 15% に相當する。

Peters 及 Pranske,⁸⁾ Peters 及 Wagner⁹⁾は更に同じ装置を用ひ實驗條件を改良して、アセチレン生成に對する最高の電力効率は 35% (13 キロワット時/1 立方メートルアセチレン) に達することが出来た。電力効率を度外視すれば生成せる瓦斯中のアセチレンの濃度は 30% 迄に高められた。

1) d'Etudes et d'Exploitation des Matières Organiques, *E. P.* 282,690 (1926).

Winter, Hull, Ferguson and Imperial Chemical Industries Ltd., *E. P.* 332,731 (1929).

Mittareh, Frankenburger and Wietzel, *U. S. P.* 1,823,503 (1929).

I. G. Farbenindustrie A. G., *D. R. P.* 536,361 (1929); *E. P.* 705,854 (1930); *E. P.* 347,493 (1930).

Fischer and Pichler, *E. P.* 719,035 (1931).

2) *J. Soc. Chem. Ind.*, 50 (1931), 418T.

Wheeler, Binnie and Imperial Chemical Industries Ltd., *E. P.* 353,913 (1930).

de Rudder and Biedermann, *F. P.* 743,861 (1933).

3) Ferguson and Imperial Chemical Industries Ltd., *E. P.* 342,771 (1929).

4) Vaituron, *E. P.* 349,067 (1929).

5) Berthelot, *Ann.*, 123 (1862), 213.

6) Bone and Jerdan, *J. Chem. Soc.*, 71 (1897), 41; 79 (1901), 1042.

7) Fischer and Peters, *Brennstoff-Chem.*, 10 (1929), 108.

8) Peters and Pranske, *Brennstoff-Chem.*, 11 (1930), 239.

9) Peters and Wagner, *Brennstoff-Chem.*, 12 (1931), 67; *Z. Physik. Chem.*, 153 (1931), 161.

電弧の衝撃によるメタンの重合反応に関する研究については尙此外にも Frolich,¹⁾ Stanley 及 Nash,²⁾ Jones,³⁾ Montague,⁴⁾ 藤尾,⁵⁾ Christen⁶⁾等を列挙することが出来る。又此方法に依る不飽和炭化水素製造に関する特許も多数提出されてゐる。⁷⁾

(3) 天然瓦斯より芳香族炭化水素の合成

4) メタンより芳香族炭化水素の合成

メタンより主としてベンゾールを含む芳香族炭化水素の合成は、1928年 Fischer⁸⁾に依り始めて組織的に研究されて、興味ある結果が發表された。即ち石英管又は磁製管を用ひてメタンを加熱した場合、接觸時間の比較的長い時は炭素と水素とに分解される丈であるが、接觸時間を短縮して猶温度を適當に保てば、エチレン、アセチレンと共に多量の油狀炭化水素が得られた。温度を 1400°C 以上にするか、又は反應瓦斯を減壓に保てば油分の収量は急激に減少し、反對に壓力を加へて分解すれば多量の炭素が蓄積され易い。即ち直径 3mm の石英管を用ひた場合最も適當な條件として常壓、1130°C を選べば 12.9% の輕油及びタールを得る事が出来た。ニッケル、コバルト、鐵、銅、石墨等を接觸劑として用ひた場合には遊離炭素の生成を助長するだけであつた。

生成した油狀炭化水素は主として芳香族炭化水素（ベンゾール、トルオール、キシロール、ナフタリン等）より成る。輕油の分留結果に依れば沸點 55°C 以下の部分(7.8%)は不飽和炭化水素で、55~85°C の部分(61.1%)は主としてベンゾールである。其他トルオール 8%、キシロール 9%、ナフタリン 10% を含有して居た。又タール部分の分留結果を見ると、第一溜分(200~250°C, 14%)の主成分はナフタリンで、第二溜分(250~360°C, 29%)は帶螢光の黃褐色油であつた。

Fischer 及 Pichler⁹⁾は引續いて芳香族炭化水素生成に適當な條件を研究した。例へば反應温

- 1) Frolich, White, *Uhrmacher, Ind. Eng. Chem.*, 22 (1930), 23.
- 2) Stanley and Nash, *J. Soc. Chem. Ind.*, 48 (1929), 238T.
- 3) Jones, *J. Chem. Soc.*, (1929), 419.
- 4) Montague, *Compt. rend.*, 194 (1932), 1490.
- 5) 海軍燃料廠報告 4, (1929), 17; *Bull. Chem. Soc. Japan*, 5 (1930), 249.
- 6) Christen, *Annales Inst. Invest. chim. et technol.*, 1 (1932), 71.
- 7) Soc. Anon de Petrole Synthetique, *E. P.* 223,543 (1923).
- Hull and Imperial Chemical Industries Ltd., *E. P.* 317,920; 317,558 (1928).
- Gmelin and Eisenhut, *U. S. P.* 1,746,934 (1928).
- I. G. Farbenindustrie A. G., *E. P.* 269,547 (1926); *E. P.* 332,057 (1929); *E. P.* 332,917 (1929); *F. P.* 690,869 (1930); *D. R. P.* 543,111 (1930); *E. P.* 362,375 (1930); *F. P.* 717,608 (1931); *F. P.* 719,068 (1931); *F. P.* 721,826 (1931); *F. P.* 721,877 (1931); *F. P.* 739,952 (1932).
- Baumann, Schilling and A. Fischer, *U. S. P.* 1,902,352 (1933).
- Eisenhut, *U. S. P.* 1,904,426 (1933).
- Fischer and Peters, *D. R. P.* 580,261 (1933).
- Eisenhut, Schilling and Baumann, *U. S. P.* 1,923,140 (1933).
- Fischer, *Brennstoff-Chem.*, 9 (1928), 309.
- 9) Fischer and Pichler, *Brennstoff-Chem.*, 13 (1932), 181.

度 1300°C、接觸時間 0.016 秒で石英管にメタンを通して、1 立方メートルより 50gr の輕油と 76gr のアセチレンとを得た。又 1200°C に加熱した四個の爐を順次に通過させ、其の都度油分を凝縮して、使用したメタンの 33% を輕油及びタールに變へることが出来た。即ち一立方メートルのメタンより 110gr の輕油と 82gr のタール分が得られ、輕油の 80% 以上はベンゾールであつた。

次いで Stanley 及 Nash¹⁾も之に類似した結果を得た。メタンを 90% 含む天然瓦斯を石英又は磁製管中を通して温度 1150°C、接觸時間 0.6 秒の時に最大収量を得て、使用メタンの 11% を輕油及びタールに変化する事が出来た。鐵、ニッケル等は炭素の蓄積を起す故、有害であることを認めた。

Wheeler 及 Wood²⁾は石英、磁器、銅、鐵等の反應管を用ひて 1050°C で熱分解を行つたが、石英管を用ひた場合が最も結果が良く、1 立方メートルのメタンより 21.4g のベンゾールを得た。反應瓦斯を水素で稀釋した場合にはベンゾールの収量は減少した。

Chamberlin 及 Bloom³⁾に依る天然瓦斯の熱分解の研究では、瓦斯中にエタンの含有量が比較的多い爲(3.4~23.3%)多少異なる結果を得た。900°C 以下の温度でも芳香族炭化水素、アセチレン、エチレン等を同時に得てベンゾールの最高収量は天然瓦斯千立方メートルにつき 27 立でであつた。

Smith, Grandone 及 Rall⁴⁾は適當な條件の下で 1 立方メートルのメタンより 32g のベンゾール、39g の液狀タール(ナフタリン、アントラセンを 35% 含む)及び 1200 立方呎の廢瓦斯(メタン 710 立方呎、水素 440 立方呎、エチレン及びアセチレン各 25 立方呎を含む)を得た。

此外メタンよりベンゾール生成の機構問題と關聯してゐる Hague 及 Wheeler,⁵⁾ Frolich, White 及 Dayton⁶⁾, de Rudder 及 Biedermann⁷⁾等の論文があるが、茲には省略する。

本邦に在つても藤尾氏,⁸⁾ 加福氏,⁹⁾ 小田氏¹⁰⁾等により天然瓦斯或はメタンを含む瓦斯からベンゾール合成の研究が行はれ、興味ある結果が得られた。

又小林氏等¹¹⁾の研究結果では、條件を適當に擇べば、1 立方メートルのメタンから 80~110gr の輕油及びタールを得て、使用せるメタンの 11.6% を液化することが出来た。

芳香族炭化水素合成に関する特許¹²⁾も多数提出されてゐるが茲では内容を省略する。

- 1) Stanley and Nash, *J. Soc. Chem. Ind.*, 48 (1929), 1T.
- 2) Wheeler and Wood, *Fuel*, 7 (1928), 535; 9 (1930), 567.
- 3) Chamberlin and Bloom, *Ind. Eng. Chem.*, 21 (1929), 945.
- 4) Smith, Grandone and Rall, *U. S. Bur. Mines, Rep. Investigations*, (1931), 3143.
- 5) Hague and Wheeler, *J. Chem. Soc.*, (1929), 378.
- 6) Frolich, White and Dayton, *Ind. Eng. Chem.*, 22 (1930), 20.
- 7) de Rudder and Biedermann, *loc. cit.*
- 8) 海軍燃料廠實驗報告 第四卷 第二號; 同所實驗成績報告 第 65 號.
- 9) 加福, 日本學術協會報告 10 (1935), 858.
- 10) 小田, 工化, 37 (1934), 1404.
- 11) 小林, 山本, 石川, 日野西, 工化, 37 (1934), 1698, 1703.
- 12) Ellis, *The Chemistry of Petroleum Derivatives*, (1934), 182, を參照.

ロ) エタン、プロパン等より芳香族炭化水素の合成

高級炭化水素はメタンに比して分解温度低く、条件を適當に擇ぶならば比較的容易に多量の芳香族炭化水素を合成する事が出来る。米國に於ては之等を多量に含む天然瓦斯を産出する爲、此問題に關する研究も多數行はれて興味ある結果を得てゐるが、本邦に於ては其の量が極めて僅少で工業化の可能性も尠いから、茲には簡単な記述に止めて置く。

Zanetti¹⁾はエタン、プロパンの熱分解及びプロパン、ブタン等の熱分解を研究し、液状炭化水素が850°Cで最も多量に生成することを認めた。此液状炭化水素はベンゾールを主とし、其外にトルオール、ナフタリン等も含まれてゐた。

Hague 及 Wheeler²⁾はエタンよりヘタサンに至る炭化水素の熱分解を行ひ、液状炭化水素の生成量がこの分子量の増加に伴つて遂次増加することを認めた。

第二表

炭化水素	最適温度	液状炭化水素の生成率
エタン	900°C	21.0%
プロパン	850°C	23.1%
n-ブタン	850°C	24.6%
n-ペンタン	850°C	26.8%
n-ヘキサ	850°C	33.8%

Dunstan³⁾も中間工業實驗の結果に基き、高級炭化水素より芳香族炭化水素を得る場合の生成率はメタンの場合に比較して遙かに高く、従つて所謂「濕性瓦斯」を使用した方が適當であることを報告した。

此外にも Davidson, Frey 及 Hepp, Schneider 及 Frolich, Podbielniak, Maihe 及 Creusot, William-Gardner⁴⁾等の研究があるが省略する。

- 1) Zanetti, *Ind. Eng. Chem.*, 8 (1916), 674.
Zanetti and Leslie, *Ind. Eng. Chem.*, 8 (1916), 777; 9 (1917), 1474.
- 2) Hague and Wheeler, *Fuel*, 8 (1929), 512, 560.
- 3) Dunstan, *J. Roy. Soc. Arts*, (1928), 76, 922, 945, 985, 1001.
- 4) Davidson, *Ind. Eng. Chem.*, 10 (1918), 901.
Frey and Hepp, *Ind. Eng. Chem.*, 24 (1932), 282.
Schneider and Frolich, *Ind. Eng. Chem.*, 23 (1931), 1405.
Podbielniak, *Oil and Gas Journal*, 29 (52) (1931), 22.
Maihe and Creusot, *Compt. rend.*, 194 (1932), 2220.
William-Gardner, *Fuel*, 4 (1930), 430.

天然瓦斯の鹽素置換に關する集報

永井弘之

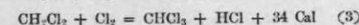
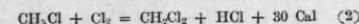
緒言

油田地方より噴出する天然瓦斯の成分は主としてメタンであつて、他にエタン、プロパン等の炭化水素、窒素、炭酸瓦斯等も含まれてゐる。¹⁾ 之等の組成は産地によつて一定しないが、我が臺灣瓦斯井から多量に噴出するものは約90%以上のメタン瓦斯を含んで居る。現在では此天然瓦斯は主として油井掘鑿用動力の燃料及びカーボンブラック製造の原料として用ひられる外、一部は新竹市の家庭燃料としても供給されて居る。日産約一千五百万立方呎を算するこの豊富な天然瓦斯の利用を、更に化學原料としての立場から考究する事は蓋し重要なことであると云はねばならない。

茲に其の利用の一方法として鹽素による處理が考へられる。近時普通工業の發達と共に食鹽の電解によつて過剰に副産物として得られる鹽素を天然瓦斯中のメタンと反應せしめて、鹽化メチル、鹽化メチレン、クロロホルム、四鹽化炭素、鹽酸等の工業上必要な化學藥品を製造する事は極めて意義ある事である。従つて此問題に關する研究も非常に多數あるが未だ工業化される迄に到つて居ない。現在では上記四種の鹽化メタンは悉く他の原料によつて工業的に生産されてゐる。即ち鹽化メチルはメタノールと鹽化水素とより、四鹽化炭素は二硫化炭素と鹽化硫黄とより夫々合成されて居る状態である。斯くの如くメタンの鹽素置換工業が發達をしなかつた主な原因は、此の反應が激しい發熱反應であるため、温度の調節が困難であると同時に、生成物も常に四種の混合物として得られ、反應を所期の階段丈に止めることが出来なかつた爲と考へられる。以下鹽素に依るメタンの置換反應の理論的考察、其の生成法並びに工業的用途等に關して文獻を集録した。

(I) メタン鹽素置換反應の理論的研究

Martin 及 Fucks²⁾はメタン鹽素置換反應が次式に従つて階段的に行はれるものと考へた。



- 1) 山田：東京帝大航空研究所報告 (1923), No. 6.
加納、山口：同上 (1926), No. 13.
村井、藤澤：臺灣總督府中央研究所工業部報告 (1934), No. 8.
庄野、江：同上 工業部彙報 (1935), No. 13.
- 2) Z. *Elek. Chem.*, 27 (1921), 160.

