

18 9 8 7 6 5 4 3 2 1 18 9 8 7 6 5 4 3 2 1

REPORT OF THE NATURAL GAS RESEARCH INSTITUTE,
GOVERNMENT OF FORMOSA

No. 2 Nov. 1937



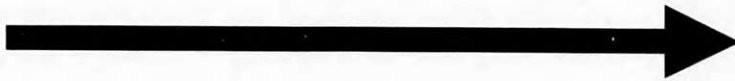
臺灣總督府
天然瓦斯研究所報告
第貳號

天然ガスの熱重合
Polymerization of Natural Gas

桑名彦次
今井正弘

臺灣總督府天然瓦斯研究所
昭和十二年十二月

始



Polymerization of Natural Gas

By

Hikoji KUWANA and Masahiro IMAI

(Abstract)

The thermal polymerization of Formosan natural gas was investigated at 1,050° C under natural and reduced pressures by flow method. The gas used was from the Kinsui gas field which had, after the extraction of natural gasoline, the following composition : CH₄, 97%, CO and N₂, 3%.

The best average yield at natural pressure obtained under the most favorable condition per 1,000 liter of the original gas is approximately 34 g. of light oil and 30 g. of liquid tar, corresponding to 6.4% and 5.6% respectively of the gas used. In addition about 24 liters of ethylene, 20 liter acetylene, 310 liters of hydrogen and 700 liters of methane were obtained. The unavoidable deposition of graphitic carbon was less than 0.7%. The reduction of pressure was very evidently accompanied by the decrease of the yields of both light oil and liquid tar.

(Natural Gas Research Institute, Government of Formosa)

天然ガスの熱重合

桑名彦次
今井正弘

1. 緒 論

天然ガスの重合に関する研究は、最近米國に於て著しい發達を遂げ、就中プロパン、ブタン等の所謂液化ガスを高壓下で加熱重合させて、優秀な航空用ガソリンを得ることに成功し、既に工業化を見る様になつた。更に之等の研究は、天然ガス中に特に多量含有されてゐるエタン、メタンに迄押し進められて、殊にメタンを主成分とするガスを、常壓で加熱重合して芳香族炭化水素を主とする重合油を製造する研究には相當興味のある報告もある。然し何分メタンは熱に對して頗る安定であるから、プロパン、ブタン等の重合の様に簡單には行かぬ様で、メタンの高壓重合に関する研究としては R. Fusteig¹ の例を除いては今の所見當らない様である。即ち同氏はメタン 78.2%、エタン、ブタン等の高級炭化水素 21.8% を含有する天然ガスを夫々適當の觸媒を充填した 2 箇のオートクレーブ中に順次導入し、反應壓力 150~800 lb/in² 加熱溫度 450~985°C で、原料ガスの脱水素反應、次いで重合反應を起させて、685 g の原料ガスから不飽和炭化水素 174 g ナフテン系炭化水素 38 g 芳香族炭化水素 85 g 合計 297 g の油狀物質を得て居る。

著者等は高温高壓で天然ガスを重合する研究を行ふ豫備實驗として、先づ常壓附近でメタンの熱重合實驗を行つたので、其結果を報告する。

メタンの熱分解によつて、芳香族炭化水素を生成することは Fischer² 及び其共同研究者によつて認められてゐる。即ち 1,300°C 附近に於て 1m³ のメタンから、50 g の輕油と 76 g のアセチレンとを得、又 1,200°C に加熱した 4 箇の電氣爐を順次に通過させて、110 g の輕油と 82 g のタールとを得て居た。又同氏等の研究によつて、反應溫度と共に接觸時間が、反應生成物の上に重大な影響を持つことが分つた。即ちベンゾール及び其同族體は反應條件下に於て不安定な中間生成物として得られるのであつて、接觸時間が大であれば、平衡條件に従つて、炭素と水素とに分解し易い。

Smith, Grandone and Rall³ は天然ガスを原料として工業的實驗を行ひ、最も適當な條件

1. *Oil and Gas J.*, Sept. 1936, 36, 51.

2. *Brennstoff-Chem.*, 1932, 13, 181.

3. *U. S. Bur. Mines Repts. Investigations.*, 1931, 3143.

では、1,000 ft³ の原料ガスから、ベンゾールを主成分とする 0.3 gallon (L.11) の軽油とナフタレン 33% を含む 2.5 lb (1.1 kg) のタールとを得、更に分解ガスとしては、710 ft³ のメタン、440 ft³ の水素、25 ft³ のエチレンとアセチレンを含む混合ガスを得た。又この反応ではエタンが含まれてゐると軽油の収量は増加するが、少量の窒素或は水蒸気等が含まれてゐても、収量の上には著しい影響を與へない³ と報告されてゐる。

本邦に於ても、小林⁴、小田⁵、加福⁶、藤尾⁷ の諸氏の研究がある。

次に文献に現はれた主な報告によつて、メタンから得られる重合油の最大収量を第 1 表に纏めて見た。選ばれた反応温度は相當廣い範圍に互つてゐるが、之は接觸時間の相違に歸することが出来る。

第 1 表

研究者	温度 C	最大軽油収量 gr/M ³
Fischer ¹	1,300	50
Hague and Wheeler ²	1,000	20
Vysoky ³	1,050	29.5
Padovani ¹⁰	1,100	32.5
Boomer ¹¹	—	44.5
Stanley and Nash ¹²	1,150	22.5
Smith, Grandone and Rall ²	1,200	33.5
Dunstan, Hague and Wheeler ¹³	—	28
小林 ⁴	1,050	74
小田 ⁵	1,200	25.6
加福 ⁶	1,050	67
藤尾 ⁷	1,150	26

2. 実験装置及び操作

第 1 圖は実験装置の概要を示す。原料ガスはガスメーター G₁ を通過した後、鹽化カルシウム管 C で脱水されて反應爐 F に這入り、熱分解を受ける。反應によつて生成したタール分

4. 工化、1935, 38, 1235.

5. 工化、1934, 37, 1414.

6. 日本學術協會報告、1935, 10, 858.

7. 燃協、1934, 13, 435.

8. J. Chem. Soc., 1929, 378.

9. Paliva a Topeni., 1929, 11, 53.

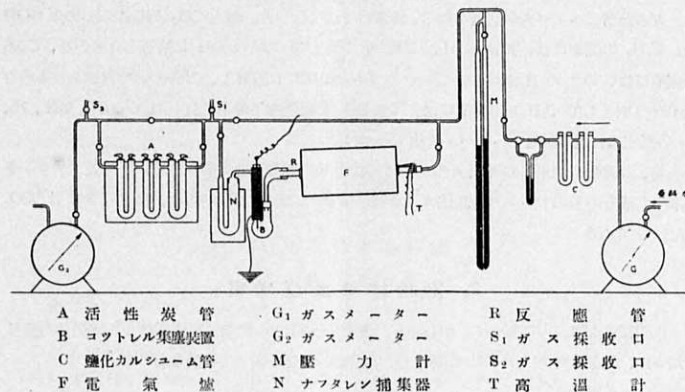
10. Proc. 3rd Intern. Conf. Bituminous Coal., 1932, 1, 910.

11. Research Council of Alberta, 11th Ann. Rept., 1930, p. 72.

12. J. Soc. Chem. Ind., 1929, 48, 1T.

13. Ind. Eng. Chem., 1934, 26, 307.

第 1 圖 重合実験装置



は、主としてコットレル集塵装置 B で捕集し、残りの多少のナフタレン分はナフタレン捕集器 N で除き、軽油分は水槽中に挿入した活性炭管 A で採取し、最後に膨脹率をガスメーター G₂ で測定し、壓力を測定する必要がある時には壓力計 M を使用した。

反應爐の恒温部の長さは約 10 cm であつた。温度はミリボルトメーターで測定し、±5° C の範圍で一定に保ち、反應管には磁製管を使用し、之に多少の傾斜を與へ、生成するタール分を流出し易くした。

コットレル集塵装置は硝子製で、圖の様な形に作り、上部ゴム栓の中心から導線を貫いて、之に 15,000 V の電壓を與へ、其外周には、銅網を巻き付けて、之を接地した。此方法を用ひれば反應管から出たタール分を完全に分離することが出来た、同時に、ナフタレンの大部分も此處に沈積し得た。

ナフタレン捕集器は、集塵装置から逃れた少量のナフタレンが、此部分で著しく導管中に堆積して導管を閉塞し、長時間の連続實驗を不可能にするため、特に此部分を太く作り、其外周を氷冷し、生成ナフタレンを此管中に捕集して、長時間の作業に便利な様にした。

活性炭に吸着された軽油分は實驗終了後、蒸氣蒸溜によつて溜出して其量を測定した。吸着後の重量の増加と實際の溜出した軽油の量との間には可成の相違があつたが、之は主にアセチレン、エチレン等の吸着によるものと考へられる。

タール分はコットレル集塵装置の大部分と反應管及びナフタレン捕集器中の少部分とを加へて一緒に秤量した。

生成炭素の量は、反応管からタール分を除いた重量と反応前の管の重量との差から求めた。ガス分析はヘンベルの装置を用い、通常の方法で行った。即ち CO₂ の測定には 60% KOH を、C₂H₂ の測定には、20 g の Hg(CN)₂ を 100 g の 2N-NaOH に溶解したものを、C₂H₄ の測定には、20 g の HgNO₃ を 100 g の 2N-NaOH に溶解し、NaNO₂ で飽和したものを CmHn (主として C₆H₆) の測定には、20% SO₂ 發煙硫酸を使用した。又 O₂, CO, CH₄, H₂, N₂ の測定には通常の通りヘンベル氏法で行った。

尚、此實驗に使用した原料天然ガスは新竹州下、錦水の瓦斯井の瓦斯より天然ガソリンを採取した残りのものでヘンベル氏法ガス分析の結果、CH₄ を 97% 含み、残りの 3% は CO₂ 及び N₂ である。

3. 實驗結果及び考察

反應條件を擇ぶのに當つて、前に述べた實驗の目的から炭素の沈積が起り易い條件を避けるために、反應溫度を 1,050° C に限定し、其の他の條件を變へて實驗を行つた。

1. 流速による影響

内徑 15 mm. の磁製管を使用して得た結果を第 2 表に示す。

第 2 表

實驗番號	1	2	3	4	5
通過ガス量 (l)	73.8	72	39	150	180
實驗時間 (hr)	3 ¹ / ₂	2 ¹ / ₆	1 ¹ / ₄	4	3 ¹ / ₁₀
加熱時間 (sec)	2.6	2.5	2.0	1.7	1.3
輕油收量 (g)	1.9	2.6	1.8	3.2	3.4
タール收量 (g)	2.2	2.1	1.2	3.8	3.0
炭素沈積量 (g)	0.8	0.4	0.1	0.3	0.4
原料ガス一立方米に對する					
輕油收量 (g/M ³)	25.7	35.6	36.9	21.3	18.9
タール收量 (g/M ³)	30.5	29.4	30.8	25.0	16.7
炭素沈積量 (g/M ³)	11	5.6	2.6	2.0	2.2

輕油及びタールの收量は、加熱時間が 2.5 sec. 乃至 2 sec. の時に最も良いことが解つた。加熱時間を 3 sec. 以上に保てば、輕油及びタールの收量には著しい變化はないが、炭素の沈積が激増して、暫くにして反應管を閉塞する様になる。又加熱時間を短縮すると、油分は減少して来るが、炭素の沈積の減少する状態は不規則であつた。又一旦炭素が沈積すると、夫れが接觸的に作用して、更に炭素の沈積を誘導するのではないかの懸念から、炭素の沈積量を時間的に測定して見た。第 3 表は其結果を示すのであるが、沈積した炭素の量は實驗時間に無關係に略一定してゐるから、沈積した炭素は少しも接觸作用を及ぼさないことが分る。寧ろ此反

應は、溫度が甚しく敏感に影響するために、炭素の沈積量が不確實な結果になり易いと考へられる。

第 3 表

實驗番號	6	7	8	9	10
ガス通過量 (l)	102	120	550	600	690
實驗時間 (hr)	2 ² / ₁₀	3 ¹ / ₄	14 ¹ / ₇	16 ¹ / ₅	19
加熱時間 (sec)	1.8	1.7	1.7	1.7	17.4
炭素沈積量 (g)	0.3	0.4	1.7	1.7	2.7
炭素沈積量 (g/M ³)	2.9	3.4	3.1	2.8	3.9

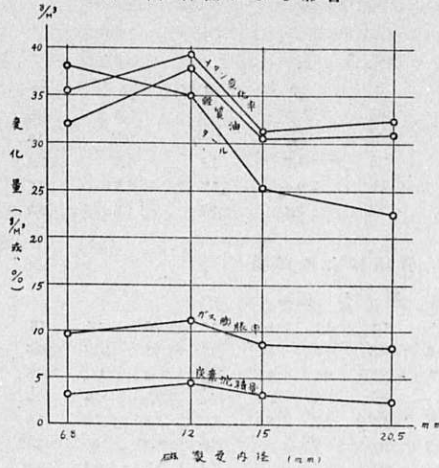
2. 管徑による影響

第 4 表

實驗番號	11	12	13	14	15	16	17	18
管内徑 (mm)	6.8	6.8	12	12	15	15	20.5	20.5
ガス通過量 (l)	36	27	42	44	120	102	141	144.5
實驗時間 (hr)	4 ¹ / ₂	3 ² / ₅	1 ¹ / ₅	2 ¹ / ₆	3 ¹ / ₄	2 ² / ₁₀	2 ¹ / ₆	2 ¹ / ₆
加熱時間 (sec)	1.7	1.7	1.8	2.0	1.7	1.8	1.8	1.8
輕油收量 (g)	1.2	0.86	1.6	—	3.8	2.96	4.5	4.46
タール收量 (g)	1.4	0.9	1.5	1.5	3.2	2.5	3.4	3.2
炭素沈積量 (g)	0.17	0.06	0.16	0.24	0.41	0.3	0.42	0.35
ガス膨脹率 (%)	10.4	9.1	11.3	12.1	8.8	8.6	8.5	8.4
メタン變化率 (%)	30.4	30.2	32.3	—	—	29.6	29.8	28.2
原料ガス一立方米に對する								
輕油收量 (g/M ³)	32.0	32.1	38.1	—	31.7	29.4	31.9	30.9
タール收量 (g/M ³)	38.8	37.9	35.7	34.3	26.7	24.1	23.9	21.1
炭素沈積量 (g/M ³)	4.7	2.2	3.8	5.5	3.4	2.9	3.0	2.5
反應後のガス分析								
CO ₂ (%)	1.3	0.8	1.2	—	1.5	1.5	1.6	1.5
C ₂ H ₂ (%)	1.5	1.7	1.6	—	1.6	1.6	1.4	1.5
C ₂ H ₄ (%)	3.3	3.4	3.4	—	3.4	3.4	3.4	3.3
C ₆ H ₆ (%)	0.7	2.2	4.4	—	1.9	1.1	1.3	1.0
O ₂ (%)	0.6	0.5	0.4	—	0.7	0.8	0.7	0.6
CO (%)	0.3	0.6	0.3	—	0.5	0.9	0.9	0.4
CH ₄ (%)	63.1	64.0	60.8	—	—	65.8	64.7	66.2
H ₂ (%)	25.9	23.8	25.6	—	—	20.3	22.0	21.6
N ₂ (%)	3.3	3.0	2.3	—	—	4.6	4.0	3.9

第 4 表は、管徑の大小による各生成物の量的變化を示す。即ち炭素が沈積する場合と輕油が生成する場合とは、管徑によつて著しい影響が認められないが、タールの生成する場合には、管徑が大となるに従つて、逆に漸次、其生成量を減少して行く傾向を示した。之等の關係は第 2 圖によつて明らかである。

第2圖 管径による影響



3. 圧力による影響

次に反応温度と加熱時間とを一定にして、反応圧力の變化による影響を調べて見た。第5表は其結果を示す。圧力の減少に伴つて、先づタールは著しく減少する傾向を示し、50 mm になると極く少量となる。軽油分は少し後れて 200 mm 位から漸次減少して、50 mm に達すると、その収量は常圧のときの半分以下に低下する。炭素の沈積量も減壓に伴つて若干減少するが減少の割合は比較的小さくて、50 mm に於ても、尙相當量の沈積が認められた。

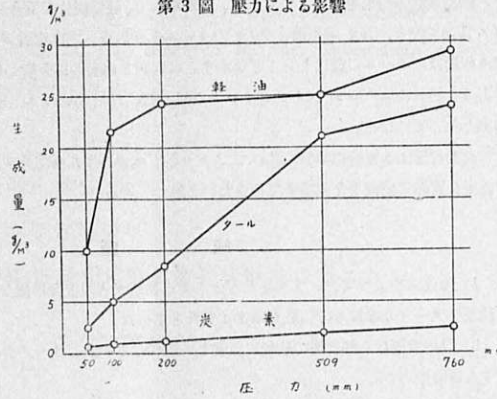
第5表

実験番号	19	20	21	22	23	24
管内径 (mm)	15	15	15	15	15	15
通過ガス量 (l)	102	120	110	60	120	60
実験時間 (hr)	2 ⁹ / ₁₀	5	11 ⁷ / ₁₀	12 ⁷ / ₂₀	24 ² / ₃	27 ¹¹ / ₂₀
加熱時間 (sec)	1.8	1.8	1.8	1.7	1.7	1.9
反応圧力 (mm)	760	509	200	100	100	50
軽油収量 (g)	3.0	3.0	2.7	1.3	2.3	0.6
タール収量 (g)	2.46	2.6	1.0	0.4	0.4	0.15
炭素沈積量 (g)	0.3	0.25	0.1	0.06	0.09	0.04
原料ガス1立方メートルに對する						
軽油収量 (g/M ³)	29.1	25.0	24.1	21.7	19.2	10.0
タール収量 (g/M ³)	24.1	21.3	8.6	6.7	3.3	2.5
炭素沈積量 (g/M ³)	2.9	2.1	1.0	1.0	0.8	0.7

之等の關係を圖示すると、第3圖の様になる。

此結果から推定すると、壓力を加へて重合反應を行つた場合、最も増加が著しいと豫想されるのはタール分であつて、軽油の収量及び沈積炭素の量も幾分増加するものと考へられる。従つて高壓實驗では、常壓附近とは相當異なる結果に到達するのではないかと思はれる。

第3圖 壓力による影響



4. 繼續實驗

軽油の収量は、活性炭に吸着されたものを蒸氣蒸溜で取出して計量するのであるから、短時間の實驗では往々謬つた結果を出し易い。夫故、最も適當と思はれる條件で多量のガスを通して繼續實驗を行つて見た。

第6表

実験番号	25	26	27
管内径 (mm)	15	15	15
通過ガス量 (l)	600	690	1,000
実験時間 (hr)	16 ¹ / ₂	19	27 ² / ₅
加熱時間 (sec)	1.7	1.74	1.75
軽油収量 (g)	23.2	27.8	39.4
タール収量 (g)	17.9	21.1	30.2
炭素沈積量 (g)	1.7	2.7	3.1
ガス膨脹率 (%)	11.8	12.4	12.5
メタン變化率 (%)	28.5	31.5	30.9
原料ガス1立方メートルに對する			
タール収量 (g/M ³)	29.8	30.8	30.2
炭素沈積量 (g/M ³)	2.9	3.9	3.1
軽油収量 (g/M ³)	33.0	36.5	35.8
反応後のガス分析			
CO ₂ (%)	1.6	1.2	1.2
C ₂ H ₂ (%)	1.3	1.7	2.2
C ₂ H ₄ (%)	2.2	1.9	2.2
C ₆ H ₆ (%)	1.2	1.4	1.9
O ₂ (%)	0.3	0.5	0.3
CO (%)	0.3	0.7	0.5
CH ₄ (%)	64.0	61.1	61.7
H ₂ (%)	26.4	28.7	27.3
N ₂ (%)	2.7	3.8	2.7

繼續實驗の結果を綜合して見ると、1,050°C で、適當條件で重合反應を行つた場合に、原料ガス 1 m³ から、34 g の輕油と 30 g のタールとが出来、之は原料ガスの 6.4% 及び 5.6% が夫々輕油及びタールに變化したことを示す。又炭素と水素とに分解した量は、原料ガスの 0.7% である。此外にエチレン 241 アセチレン 201 水素 3101 が得られ、原料ガスは 30% が反應に關與したことになる。

尙著者等は本實驗の結果に基づいてメタンを主成分とする臺灣産天然ガスの高壓高温下に於ける重合實驗に研究を今後進めて行きたいと思つて居る。

總 括

- 1) 流速法によつて、メタンを主成分とする天然ガスの重合反應を研究し、1,050°C で、輕質油及びタール分を得るのに最も適當な條件を求めた。
- 2) 反應管徑は、輕質油の收量には著しい影響はないが、タール分は管徑の増加に伴つて減少する傾向がある。
- 3) 反應によつて沈積した炭素は、其後の反應に於ける炭素の沈積に接觸作用を有しない。
- 4) 減壓で反應を行つた場合に、輕質油及びタール分の收量が減少する状態を明かにした。
- 5) 繼續實驗を行つて、1,050°C で、最適條件で得られる各成分の收量を求めた。

附記 本實驗を行ふに當り種々指導せられたる 鹽見技師、及分析其他に於て援助せられたる 岩本友一氏に深く謝意を表す。

These publications are issued at irregular intervals.

All communications relating the Reports should be addressed to the Director of the Natural Gas Research Institute, Government of Formosa, Shinchiku, Formosa.

本報告は不定期に發行す

本報告に關する照會通信は

新竹市臺灣總督府天然瓦斯研究所長に宛てられ度

第 1 號 臺灣産石炭の液化試験

小川 亨・松井明夫・妹尾英孝

昭和 12 年 12 月 18 日印刷
昭和 12 年 12 月 20 日發行

臺灣總督府天然瓦斯研究所

印刷人 額 川 首
臺北市大正町二丁目三十七番地

印刷所 株式會社 臺灣日日新報社
臺北市大正町四丁目三十二番地



終