

天然ガスの利用とベンゾールの製造

臺灣總督府中央研究所 理學博士 加 福 均 三

ベンゾールの供給不足及其補給に關する對策は刻下の重大問題の一つであるが、要するに不足のベンゾールを石炭タール以外の原料から化學的に合成するか或は之に代るべきベンゾール以外の物質を探究するかの二途あるのみであるが、本稿に於ては此第一の方面即ちベンゾールを他の原料から製造する問題に就て述べたいと思ふ。

扱てベンゾールを他の原料から製造するとせば何が果して適當であらうか、此點は多年各國の學者及技術者の研究の結果未だに經濟的充分の點には到達して居らぬが、原料としては先づ炭化石灰から出發してアセチレンを経てベンゾールに變化せしむる方法、重油のクラッキングに際して放出される大量のエチレンを熱處理によりベンゾールに變化せんとする方法及天然ガスとして莫大な噴出を見つゝあるメタンを熱處理にて之に更へんとする方法の三つをあげることが出来るが、本邦に於ては電力料金の關係及石油精溜工業の關係から見ても前の二つは實現性が乏しいが第三の天然ガスは内地にもいくら噴出されるし臺灣には至る處に其徵候があり、殊に錦水に於ては二〇年來油井からガス許りが再三ならず猛烈な勢で噴出され時には一日につき三億立方呎に達したことが珍らしくない程である、然るに此天然ガスの利用は未だ全く不完全で大量噴出に際してはカーボンブラックの製造に使ふ以外に何等の準備もないと云ふ有様であつた、斯の如き天然資源の濫費は遺憾至極なことであるので先年來臺北の臺灣總督府中央研究所工業部に於て此天然ガスを中心とする各種利用方面の研究を行ひはじめ著々として進捗中であるが左に本題に關係した實驗結果の概要を述べて識者の參考に資せんと思ふ。

實驗に使用したガスは錦水第八號井のもので活性炭素を以て其重炭化水素分を豫め吸着除去した約九四%純度のメタンであつて、實驗規模は至つて小さく石英管、金屬管及磁製管を使用し電熱を以て各種の溫度に調節し適當なりと信ぜらるゝ速度を以てガスを送入し生成物を調査したのであるから、之を直ちに大規模におしひろげて考へ得るか否かは遽かにきめることは出来ぬ、要は第二段の實驗として各種の條件を合理的に擴大して反應上に現れ來る變化を探究した上で工業單位の設計を行ふことが最も順序として然るべ

きことであると信ずる

石英管による實驗成績——各種管徑の影響を明かにせんとを試みとして先づ石英管を用ひて實驗を行つた、石英管は管として純度高き均一性の材料より成り各種の徑のものを容易に得やすく又熱の爲に管の物質に變化が殆んど起らぬ故である、而して之を稍々長目の電氣爐(加熱長二五粒)に入れ抵抗器により攝氏一〇度の誤差以内に保ち得る装置をつくり前述の錦水八號井の天然ガス(純度約九四%のメタン)を一定速度にて送つた、此際ガスの速度は反應管の手に前につめたガソメーターで測定し尙出口にはフリージングミキステアアで冷却したコイルで可凝分を凝縮せしめ、次に活性炭素の層で稍々揮發性高き生成物を捕捉し最後に再びガソメーターをつけて出るガスの量を測定して熱處理の爲に起るガス容積の増加を測定した、此際冷却コイル中に集積する物質は電氣爐内の管内の溫度攝氏一、一〇〇度の時には主として重油(ベンゾール以外の重炭化水素)、ナフタリン、アントラセン等で少量のピッチも檢出された、又活性炭素層にはベンゾールが主として吸着され之は實驗前後に秤量して重量差を求め、次に之を温めて氷冷せる冷却管で溜出物を捕へ其物質的組成をしらべた、此結果として得たる結論を概言すれば次の如くである

一、管徑一定ならば油分の收率はガス通過の速度に大に影響がある、つまりあまり徐ろにガスを通すと $CH_4 \rightarrow C+2H_2$ なる熱解離が起り易く重輕油の收量が小くなるが、又あまりに速く通すと不變メタンが多くなり此場合にも矢張り收率が悪くなる、オペテムは其中間にあつて徑によつて異なる結果をあらはす

二、管徑が大きくなると最高收率の點も高くなるが通過速度と收率をあらはす曲線の曲率は次第にゆるやかとなる

三、分解メタンの量は出口より出て來るガスの中にある水素の量に正比例する、言葉を換へて云へば反應後のガス量(容積)が大きくなればなる程多くなる、但し重輕油の生成はメタンの分解機構に密接の關係があるもので單に其分解量に比例するものではない

第一表 實驗成績

實驗番號	反應管徑 (吋)	ガス速度 (立/時)	重油收量 (瓦/100立)	輕油收量 (瓦/100立)	實驗番號	反應管徑 (吋)	ガス速度 (立/時)	重油收量 (瓦/100立)	輕油收量 (瓦/100立)
一	二・七	三六・〇	〇・六	二・八	四	二・七	六三・〇	〇・一	一・〇
二	二・七	四三・〇	〇・九	四・〇	五	五・五	五三・〇	〇・八	四・一
三	二・七	四八・〇	〇・二	二・〇	六	五・五	六二・〇	〇・六	五・〇

ベンゾールに關する特輯號

天然ガスの利用とベンゾールの製造

加福均三

ベンゾールに關する特輯號

天然ガスの利用とベンゾールの製造

加福均三

五一八

七	八	九	十	十一
五・五	七・六	七・六	七・六	七・六
七〇・〇	八五・〇	九五・〇	一〇三・〇	一二〇・〇
〇・七	〇・九	〇・八	〇・七	〇・五
三・七	五・一	五・四	四・九	三・四
十二	十三	十四	十五	
一五・五	一五・五	一五・五	一五・五	
一五二・〇	一七五・〇	一八〇・〇	一九三・〇	
一・四	〇・九	〇・七	〇・六	
六・七	六・二	五・三	三・六	

第二表 エンドガスの成分

番 號 驗	炭 酸 ガ ス	炭 化 水 素	酸 素	一 酸 化 炭 素	メ タ ン	水 素	窒 素
二	〇・一	六・一	一・二	〇・一	七〇・六	二一・八	
三	〇・二	六・八	〇・〇	〇・二	七六・二	一四・六	一・九
七	〇・三	五・二	〇・九		六七・七	二三・八	二・〇
十	〇・四	五・一	〇・七	〇・五	六六・八	二二・九	三・三
十二	一・〇	三・三	一・二		四六・六		四・〇
十四	〇・四	四・〇	〇・四	〇・二	六二・〇		四・八

此各實驗成績を通覽するに管の内徑と最高收率を現すガス速度との間には稍々簡單な關係が成立つものゝ様である、即ち η を最大收量とすると

$$\eta = 3.683 + 0.032L$$

$$= 4.421 + 0.257D$$

の如き實驗式があてはまる、 L はガス速度 U /hr. D は耗にてあらはした管の直徑である、而して若し被加熱管内の熱の分布が均等であり且管徑が大となつても管内部分的の温度の差が小さいと假定すれば、此式で略最大收量と最適速度とを各實驗に於て豫測することが出来る様であるが、此實驗式の理論的インタープレーションが明瞭でないから遽に斷言することは出来ない

次に管内に同質の管を入れて表面積を増大した場合の影響に就ての實驗を行つたが、之はあまり纏つた結果にならなかつた、大體

に於ては表面が増大すればいくらか收量も増加する傾向を明瞭にあらはしてゐる

反應生成物は之をガス、輕油及重油の三段に分つて各仔細の檢索を行つたが、ガス中には前掲ガス分析表に列擧せる物質中に炭化水素を以てあらはしてある部分としてアセチレン、エチレン及ブタディエンを検出した、又輕油分は大體に於て初溜攝氏七八度、乾點一一〇度で其重要なものはベンゾールである、又其次の重油分は分溜後ナフタリンとアントラセンとを確實に分離することを得た、他にはしつかり證明し得た確實な物質名をあげることは出來なかつた、一般的に云ふと重油分と輕油分の比は一と五にあたり、輕油の九五％はベンゾール、重油の五〇％はナフタリン、二〇％がアントラセンである

以上の實驗及後述の磁製管の實驗に就て觀察するに溫度が一定にて管徑を一定とする場合にはガス速度の大小に隨つてメタンが炭素と水素に解離する反應の途中の状態に達し、此状態の差異の爲に第二段に起る稍と低溫度に達した場合の縮合反應がちがつて來るものらしい、勿論ガス速度が過小なる場合は解離は稍と完全に行はれ多量の水素と游離カーボンを生ずるものであるが、又其速度過大なるときは解離量は減少する故重輕油の收量も減じて來る、要するに適當なるガス速度と適當なる溫度に於ては



等の階梯に隨つて生成せられたラヂカル状態の原子團が溫度の低下即ち爐内より爐外に逸出する途中で重合を起すに至るものと考へることが出来る

磁製管を用いた場合の實驗結果を綜合するとメタンは攝氏九〇〇度以上に於ては水素、エチレン、アセチレンを生ずると同時にベンゾール、トルオール、ナフタリン、アントラセンを生ずるが芳香族炭化水素の生成量は溫度の上昇と共に増加の傾向をあらはし其最高收量の點は攝氏一、〇〇〇—一、〇五〇度位らしい、又磁製管は内壁の状態が部分的に差異を有し又一般的にヘテロジニアスなる爲ガス速度と收量の關係は石英管に於ける程美しくあらはれて來なかつたが、加熱の長さのばすと收量は増加する傾向が認められた、又攝氏一、〇〇〇度に於て石英管と全く同様に、パラレルな實驗を行つた結果を見ると重輕油の最大收量は何れの場合も似た様

ベンゾールに関する特輯號 天然ガスの利用とベンゾールの製造 加藤均三

五二〇

なものであつた

次に更にエンドガスに第二次、第三次の熱処理を行ふときは一〇〇立の九四%メタンより凡そ一二瓦の重軽油を得るに至る(特別の實驗に於ては一三・五瓦に達したることあり)、又金屬管の使用は一般に不良な成績を與へ稍低溫度に於て $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 4\text{H}$ の解離が容易に起される様である、使用した金屬は鐵、ニッケル及銅で管内外からの腐蝕著しく到底ものにならぬ

以上は私が今日迄にやつてしまつた各箇實驗の綜合的觀察結果であつて各實驗を更にアナリチカルに考察し部分々に就ての物理化學的考察を加味して實際化に向つて進行しつゝある次第である、此實驗の詳細に就ては他日もつと纏つた形式に於て學術報告として發表する筈である

之を要するに天然ガスを原料としてベンゾールを製造することは優に實際化の可能性があるものでエンドガスを有利に使用することが其眼目である、大體に於て一、〇〇〇立方呎の天然ガス(九四%メタン)から三・五瓦程の重合油が得らるゝのであるから、之を熱するにエンドガスを以てし又其全體の輻射熱を以て動力を得る様な適當なる設計さへすれば之を工業化し經濟化することは甚だ有望な譯である

(昭九・三・一三)