

メタンガスの利用

日本瓦斯化学工業株式会社新潟工場 * 山本為親

メタンガスは自然界に石油系天然ガス、水溶性天然ガス及び炭鉱ガスとして産出する外にコールス炉ガス及び石油分解ガスとして大量に得られる。米國は世界最大の天然ガスの産出量を有する。1953年の米國の天然ガスの産出量は2,300m³であつてこれが化学工業原料として重要な役割を果している。例えば合成アンモニア200万tの約50%、合成メタノール40万tの約60%は天然ガスのメタンを原料としている。その他メタンを原料とするものに塩化メチル、二塩化メチレン、四塩化炭素、青酸二硫化炭素の夫々数万tの生産がある。然し米國の天然ガス工業の重要な部分は天然ガスのメタン以外の高級成分であるエタン、プロパン及びブタンを原料とするものであつて、これ等を原料として合成樹脂、合成繊維、合成ゴム等多様な合成化学工業が展開されている。この様に米國の天然ガス化学工業は巨大な規模で行われているが、メタンガスの全生産量中化学工業に利用されるのは数パーセントに過ぎず大部分は燃料として消費される。火力発電の燃料が石炭より天然ガスに移行する傾向がありアルミニウム製造用に数百万m³/日のメタンを主成分とする天然ガスが使用されているのもその一例である。更に驚くべきことは今後20年間に天然ガスの産額は6000億m³に増加すると予想されていることである。

欧州に於ても戦後天然ガスの開発に努力が払われ、就中イタリアは最も多く1952年の産額は16億5000万m³に達し、石炭の産出の少ないイタリアの重要な資源となつている。主な産地は北部のロンバルヂヤ平原、ポー河渓谷であつてこれを延長1,500kmのパイプラインによつて需要地へ送り、その約10%は Montecatini 社その他の工場にアンモニア及びメタノール等の合成に利用されている。近くメタンを原料とするアセチレンの製造も行われる由である。ドイツも戦後石油の増産に努力し原油の産額は戦前我國と同程度の2~30万tであつたものが100万tに達し、天然ガスもこれに伴つて1億m³を産出し、その一部は目での I.G. の Hüls 工場の有名な電弧アセチレンの製造に供されている。オーストリア、フランス及びオランダも数億m³の天然ガスの産出があり、都市ガス及び工業燃料として利用されているが、これを化学工業原料とすることも考慮されている。

天然ガスの外にドイツに於てはコールス炉ガスのメタンも盛んに利用されている様である。コールス炉ガスより水素を分離する際にエチレン及びメタンが得られ、戦時このメタンは盛んに化学工業用原料及び燃料に使用されたいとはPBレポートによつて窺われる。

我國のメタンガス工業の現状

我國も戦後各地で天然ガスの開発が行われ、昨年(第1表)の如く約1億m³を産出したが、その20%は石油系、80%は所謂水溶性のメタン系天然ガスである。これは世界にも例の少ないことであつて前述の世界各國の天然ガスは總て石油系のものであつて水溶性の天然ガスを我國の如く大規模に採取利用する所はない。我國の石油系天然ガスは油田の規模から考えて大規模な化学工業の原料として考えられる程のものは産出する見込が少ない。原

第1表 昭和28年天然ガス生産額

	道府県	生産額 (m ³)	比率 (%)
ウエントガス	北海道	703,000	0.8
	秋山	10653,000	9.6
	山形	34,000	-
	新潟	10256,000	9.6
	長野	24,000	-
	計	22370,000	2.00
ドライガス	北海道	1386,000	1.3
	山形	1134,000	1.0
	新潟	66940,000	60.6
	岩手	240,000	0.2
	福島	162,000	0.1
	長野	811,000	0.2
	千葉	12921,000	11.8
	東京	2424,000	2.2
	神奈川	236,000	0.2
	静岡	1084,000	0.9
	岡山	455,000	0.4
	滋賀	36,000	-
	秋田	146,000	0.1
計	87975,000	80.0	
総計	110345,000	100.0	

* 新潟市榎町5

油を採取するにはなるべく天然ガスを出さぬ様にする必要があり、又油層の圧力を低下させない様にガスを地下に圧入することも行われる。この80%の水溶性天然ガスの75%は新潟市の周辺に産出する。この種の天然ガスの産地は全国に散在しているが新潟以外の産地では現在の所ガスの生産費よりもまた生産額よりもあまり大きい期待は持たれない様である。然し地質学的な調査が行届けば或は新しいガス田が発見される可能性がないわけではない。従つて我国で天然ガスを大規模な化学工業原料として考慮し得るのは現在の所新潟市周辺のみということが出来る。

前述の如く我国の天然ガスの大半は水溶性のメタンガスであるが、その賦存及び採取の状況を新潟の例によつて説明する。現在この種の天然ガスの埋蔵が確認されているのは新潟市の周辺であるが、これ等の地域は信濃川及び阿賀野川の太古の堆積と考えられる平坦な地層を構成している。これは砂層、粘土層及び礫層の各々数層より成り、地下水がガスを溶して砂層及び礫層に存在する。地表より鑿井しての地下水を汲み上げる時は深度に相当する水圧の下で溶解しているガスが圧力の低下によつて放出される。この様なガスの存在する層は新潟市附近では数層知られており、現在最も盛んにガスを採取するのは400米前後のE層及び600米前後のP層であつて8"のケーシングパイプを使用した時一井一日当り前者は1,000~2,000m³、後者は4,000~7,000m³のガスが水と共に得られる。新潟地方の天然ガスはよく石油系のものと混同され勝ちであるが、これは全く別のものである。埋蔵量の調査は工技院地質調査所を中心として数次に亘つて行われ、その結果700km²の地域に凡そ300億m³のガスが採取し得る状況で埋蔵されているものと推定されている。このガスは石油系のものの如く一坑井当り一日数万若しくは数十万m³という様な莫大な量を産出することはないが、石油が狭い背斜軸に沿つて存在するのは異り、地層が平坦であつて坑井の位置を特に選択する必要はなく、又ガスは地下水に溶けて流れるのであるから局部的に存在する石油系の天然ガスと異つて一坑井の寿命はガスを取尽すことによるものではない。唯坑井相互の干渉を避けるために必要な間隔を取るのみで、石油の如く投資に危険を伴うことはない。

ガスは90~93%の純度のメタンであつて、他に少量の炭酸ガス及び窒素を含有するに過ぎない。石油系のものの如くエタン以上の炭化水素及び硫黄分を殆んど含有していない。現在一日20~30万m³を産出し大部分は燃料として消費されているが、その約4分の1は日本瓦斯化学工業株式会社に於てメタノールの合成に供されている。当地方のガスの輸送を決定する最大の要素は坑井管

の腐蝕であつて深度の深いもの程甚しい。その原因は明かでないが塩分を含有する水が気泡と共に流れることと地下電流によるものと推定されている。坑井管の寿命は1年より10年以上に及ぶがP層では平均3年と見られ、坑井管が腐蝕すれば坑壁が崩壊し坑底が埋蔵され、ガスの採取が不可能となる。坑井管の防蝕法として管の内面にセメトライニングを施す方法が昨年より実施されているが、現在までの所有効と見られている。

ガスの開発を阻むものは水の処分であつてこの量に深度によつて相違するが、平均してガスと等量の水が廃棄される。この水には塩分があるため水田に流れ込む時は被害を起すことがあり、現在は排水の便の好い所にのみ鑿井される。ガスの原価は1m³当り5円と見ることも左程無理でないからこれを他の燃料と等カロリーで比較すれば可成り安いものである。

天然ガス以外に次にメタンとして利用される見込のあるものはコークス炉ガスであるが、我国で深冷法でコークス炉ガスの分離を行うのは一工場あるのみである。将来ペトロケミカルスを目的として石油のクラッキングが行われるとすればエチレン、プロピレン等に副生するメタンの利用を考えなければならない。

我国でメタンを原料とする化学工業を実施しているのはコークス炉ガスを原料としてアムモニアを合成する東洋高圧大塚田工場と天然ガスよりメタノールを合成する日本瓦斯化学があるのみである。その他の天然ガスは都市ガス、工場燃料及び圧縮ガスとして自動車燃料に利用されるに過ぎない。

メタンを原料とする化学工業

メタンを原料とする化学工業を反応によつて分類すれば

1、メタンより水性ガスを製造しこれより合成されるもの、メタノール、アムモニア、フィツシヤートロブシユ法による合成石油及びその変形反応による高級アルコールの合成等

2、メタンよりアセチレンを経て合成されるもの、醋酸、醋酸ビニル、塩化ビニル等の製造。

3、メタンの塩素化によるもの、塩化メチル、二塩化メチレン、クロロフォルム、四塩化炭素の製造。

4、メタンと硫黄の反応による二硫化炭素の製造。

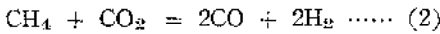
5、メタンとアムモニア又は窒素の反応による青酸の製造。

の5種類に分けられ、これ等は総て米國で実施されている。

(1) メタンより水性ガスの製造

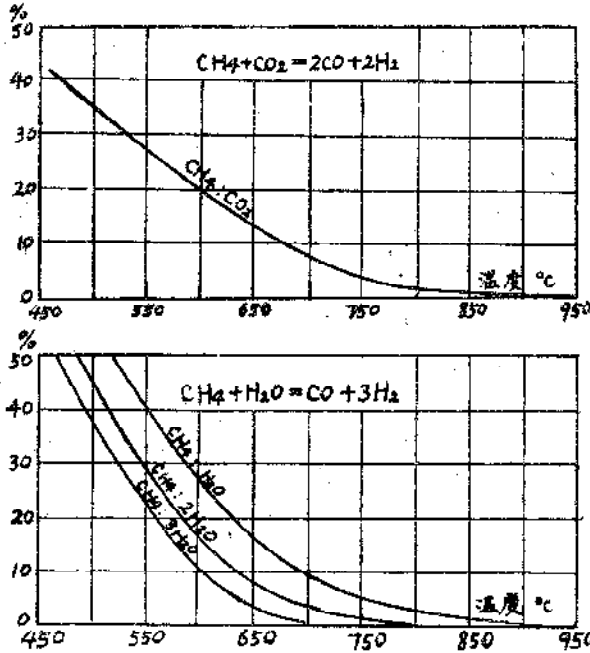
生産と技術

メタンより水性ガスを製造するには次の3反応にある。



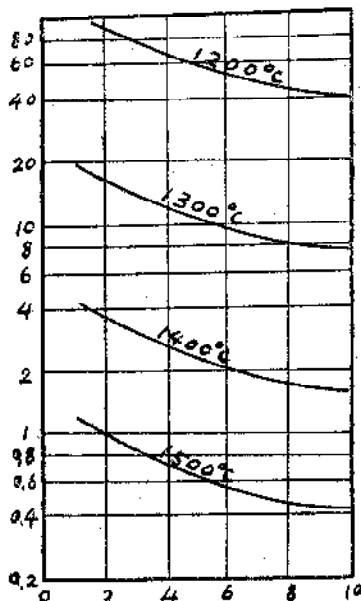
(1) 及び (2) の反応の平衡の温度変化を第1図(2)に示した。図に示す如くこれ等の反応は800°Cではメタ

第1図 反応ガス中の残留メタン



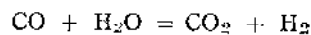
ンの大部分を消費し尽す筈であるが、反応速度が極めて速く触媒を使用せずに実用的な反応速度で大部分のメタンを反応せしめるには約1,500°Cの温度の下で行うことを要する。実験によつて求められた各温度に於ける加熱時間と反応ガス中のメタンの量の関係を第2図(4)に示

第2図 反応時間(秒) 反応ガス中のメタン(%)



した。現在使用される装置は蓄熱炉、燃焼炉及び分解炉を組合わせ加熱、掃気、分解、掃気の4行程を1サイクルとして断続的に行うもので加熱期に燃焼されたガスの発熱により分解炉内の格子煉瓦を加熱し、分解期にこの格子煉瓦の層にメタンと水蒸気又はメタン、水蒸気、炭酸ガスの混合物を通じて反応させ反応ガスの顕熱を蓄熱炉に与える。蓄熱炉は次のサイクルの燃焼用空気を加熱する。第2図に示す如くこの反応は比較的長い時間を要するため巨大な炉と大量の耐火煉瓦を要し又遊離炭素の析出を避けることが出来ない。水素又はアムモニア原料ガスを目的とする時はメタン-水蒸気混合物が使用されるが一酸化炭素の濃度を高くする必要のあるメタノール合成原料ガス等を目的とする時は水蒸気の量を制限し炭酸ガスを添加する。炭素を析出するのは欠点ではあるが、これは捕集してゴム用カーボンブラツクとして利用され、又後述の触媒を使用する方法と違い炭素の析出を顧慮することなく適量の水蒸気と炭酸ガスを使用し、1回の工程で CO 、 H_2 のメタノール合成原料ガスを製造し得るのはこの方法の特長とも考えられる。

米国に於てはメタンリフォーマーと称してこの反応をニッケル触媒の存在で700~800°Cの下で行う方法が普及している。(3) 陶土、アルミナ等を担体として耐熱性を与えたニッケル触媒を25Cr-20Niの6~8"径、長さ20'の耐熱鋼製反応管に充填し、これを多数炉中に懸吊しガス通及び炉壁からの輻射で加熱し、メタンに対して3モル以上の水蒸気或は炭酸ガスと水蒸気を混合して反応せしめる。この場合炭素の析出を防止するため過剰の水蒸気を使用するから



の反応を伴い、反応ガス中の一酸化炭素の濃度が著しく低下する。これは水素を目的とする時は差支ない。この際反応ガスは450°Cに冷却し、更に水蒸気を添加し上記の反応を完結させる。メタノール合成原料ガスを目的とする時には水蒸気と共に過剰の炭酸ガスを添加し反応ガスより未反応の炭酸ガスを除去する。(5)

最近米国で建設された Fischer Tropsch 法による石油合成及びアムモニア合成工場に於て前述の(3)式の反応即ち予熱されたメタン100量に対し、同じく予熱された酸素50~60量を20~30気圧の下で燃焼せしめ、水性ガスを製造する方法が実施されている。この反応はメタンの完全燃焼で生成した H_2O と CO_2 が更に過剰のメタンと(1)及び(2)式によつて反応するものと解せられ、反応熱が少くこの反応に必要な1,500~1,600°Cの温度を維持することが出来ないためメタンと酸素を予熱するものである。(6)

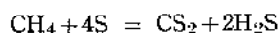
(I) メタンの塩素化

メタンの塩素化によつて四種のクロロメタンを製造することは古くより研究されながら容易に工業化されるに至らなかつた。この反応は熱的に行う方法と光化学的に行う方法がある。何れも四種のクロロメタンが一度に得られ、生成物を一方に偏らせることはある程度可能であるが、単一のものを目的とすることは不可能である。米国の Dow Chemical 社で実施されている方法は⁽¹⁾水銀燈で照射したパイレクス硝子器中でメタンと塩素を反応せしめるもので、反応は連鎖的に進行しガス中の不純物特に酸素は連鎖を断つ作用があるため原料ガスは精製しなければならない。一次塩素化物は塩化メチル及び二塩化メチレンを主とするガス状生成物とクロロフォルム及び四塩化炭素を主とする液状生成物に分ち、必要があれば低塩素化物は更に水銀燈の照射の下で塩素化し各成分を精溜して分離する。熱的方法はドイツで行われたもの⁽²⁾で管中で加熱されたメタンに大量の塩素を添加して爆発及び炭素の析出を避けて塩素化物とし、これに更に塩素を添加し高塩素化物とする。この際最初の反応は過剰塩素が稀釈剤となり後の反応では一次反応で生成した塩化水素が稀釈剤となり反応が緩かに進行する。

近年発達した珪素樹脂の原料として塩化メチルが注目され、又醋酸纖維素の溶剤として二塩化メチレンの需要が増加したため我国でもメタンの塩素化による方法に関心が払われているが、今二塩化メチレンを考える時、理論的にメタン 1 m³ に塩素 6.3kg を要する。前者の価額は 5 円、後者は 200 円となり、これではメタンガスの利用というよりは塩素の利用と考えねばならない。又塩素の半量は塩酸となるからこの利用法も考えなければならない。

(II) メタンと硫黄より二硫化炭素の製造

メタンと硫黄の蒸気の混合物をシリカゲル又はアルミナゲルの上で 100°C に加熱する時



の反応が起る。⁽³⁾ 二硫化炭素は油に吸収させて回収し硫化水素は空気で酸化して硫黄に戻す。二硫化炭素はビスコースの製造に大量に消費されるが普通木炭又はコークスと硫黄より簡単に製造されるのみならず、CS₂ 中に C は 16% しか含まれて居らず、天然ガスを使用するための利益は装置と方法の複雑なことを考えれば無くなるのではないかと思われる。然し下の反応で二硫化炭素が出



来るならば硫黄を使用しない点で経済的に意義がある。これは高温では可能性のある反応である。

(III) メタンとアムモニア又は窒素との反応による青酸の製造

青酸はメタアクリル酸エステル及びアクリルニトリルの製造に必要な原料である。前者はプレキシグラスに使用されるが比較的高価である。後者は合成繊維の原料として注目されている。青酸の製造法は極めて多いがメタンとアムモニアの混合物を白金網の上で空気と共に燃焼させる方法が収量も高く装置も極めて簡単であつて経済的に有利であると考えられる。⁽⁴⁾ 適当な条件を撰択すればアムモニアに対する収率は理論量に達する。⁽⁴⁾ 装置はアムモニアより硝酸を製造するものと同様であるが、反応温度が稍高いため白金の消費が硝酸の製造の場合より稍多い。これは白金の合金を使用することによつて低減し得ると云われる。反応ガスは HCN の他に H₂O、CO₂、CO、CH₄、N₂、及び未反応 NH₃ を含有する。このガスを稀硫酸に通じアムモニアを固定し、次いで蒸溜すれば青酸が得られる筈であるが、出来るならば未反応アムモニアを回収したいものである。米国では硼酸の水溶液にポリオキシグリコールを添加し（ペンタエリスリツトが使用される）たものにこの反応ガスを通じアムモニアと青酸を溶解せしめ、青酸を低温減圧下で蒸溜した後加熱してアムモニアを駆出回収する方法が行われている。⁽⁵⁾ 硼酸は殆んど解離しないがポリオキシグリコールと酸性の分子化合物を形成しこれは低温では醋酸程度の解離度を示すが、高温では分子化合物が壊れ酸性を失うことを利用したもので、極めて巧な方法である。ポリオキシグリコールとしてソルビツト或はマンニツトも使用可能である。然し硼酸の溶解度が小さいため濃厚な溶液が出来ず、一定量の青酸を処理するに大量の吸収液を循環し加熱冷却を繰返すため熱損失が多くなる惧れがある。他にカーバミン酸塩⁽⁶⁾としてアムモニアを固定する方法も提案されているが今一工夫欲しい気がする。

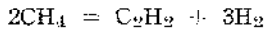
メタンとアムモニアを触媒上で加熱する方法もあるが、温度が極めて高いため外熱では困難であつて、蓄熱炉式又は触媒を加熱帯と反応帯間に移動させる方式の反応器を使用する必要があるであろう。

メタンと窒素の混合物に放電して青酸を製造する方法はアムモニアを使わないので原料費が極めて安い、現在の所充分な成績が得られていないが極めて興味ある方法である。

青酸を安価に供給することは強く要望されており、アムモニア、メタノール或はアセチレン等と異り比較的小規模でも充分採算の取れる見込があるので我国の如き小規模の天然ガスの産地で行うには適当な工業であると思われる。

(V) メタンよりアセチレンの製造

メタン中に放電し又はメタンを加熱する時アセチレンを生成することは古くより知られた事実である。この反応は次の式で表わされる。



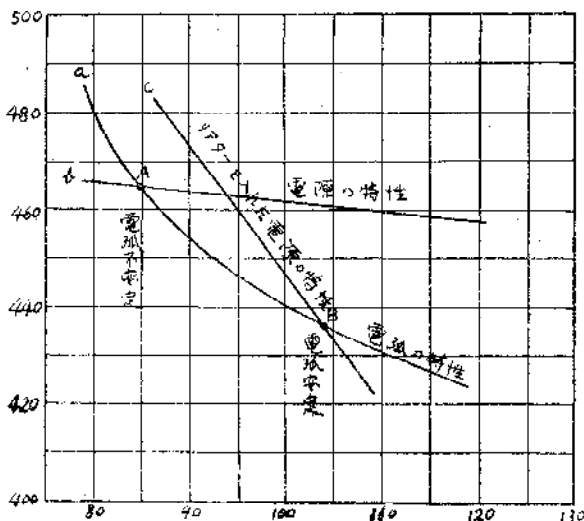
コークス炉ガス中のメタン又は天然ガスを使用すれば低廉なアセチレンが得られる筈でありながら容易にこれが工業しなかつた原因はカーバイドの製造が早くから発達し大量のアセチレンが容易に製造し得たこと、放電装置の設計が困難であつたこと及び稀薄アセチレンの濃縮が困難であつたこと等によるものである。戦時ドイツに於て放電による方法及びメタンを酸素を以て不完全に燃焼せしめる方法が実用化し、米國でも新しい放電法、蓄熱炉を使用する方法等が計画されている。我國に於ても電弧を使用する方法が実用化されんとしたが、種々の事情のため実現しなかつた。メタンを急速に1,600°C以上に加熱しこれを急冷する時に可成り良好な収率を以てアセチレンに変化する。この場合



によつて炭素を生成する副反応を必ず伴うが、この反応は比較的低温から始まり高温になればアセチレンの生成反応が優勢となる。従つて急熱急冷がアセチレンを製造するに必要な条件である。

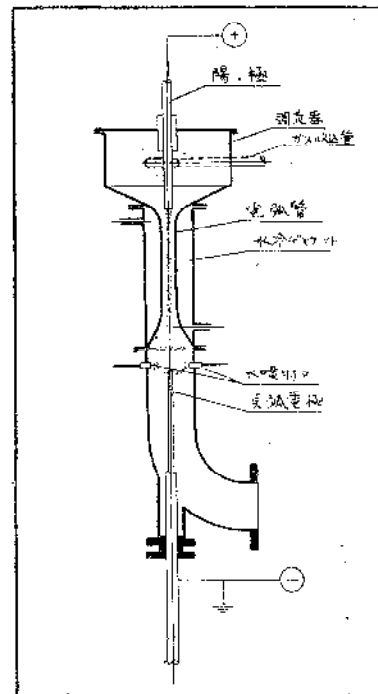
放電は極めて高い温度が集中的に発生しこれを高速で流れるメタン中に行えば急熱急冷に極めて好都合な熱源である。然し高速の下に流れるメタンには充分なエネルギーを与えるには強力な放電即ち電弧が適當している。氣中に放電する装置としては空気より硝酸を製造するシエンヘルの方法がある。(14)これは直立した鉄管の下端より旋回運動を与えた高速の空気を吹込み、下端より挿入した電極と鉄管の内壁に点弧すれば電弧は吹き流され充

第3図 電弧及び電源の電圧電流特性



分な電圧、相流を与えれば数米の長さに達する。これを横した装置を使用してメタン中に放電しても数種の長さにも達しない。一般に電弧の電圧、電流特性は第3図aに示す如く電流が減少すれば電弧電圧は上昇する。然るに普通の電気機械例えば変圧器はb曲線の如く電流の増減があつても端子電圧はあまり変化しない。従つてA点で電弧が発生しても何等かの原因で電弧電流が減少し電圧が上昇しても電源の電圧がこれに応じて上昇しなければ電弧は消滅する。普通電弧を持続させるために直列に抵抗を挿入し回路に電流に応じた電圧降下を生ずる如くするか、又は漏洩磁束或は磁束の飽和を利用したりリアクターを以て同様な効果を生ぜしめることが必要である。高速のメタン中で交流で電弧を点じても半サイクル毎にガスは伝導性を失うから再び点弧しなければ電弧は持続し得ない。従つて直流を使用する必要がある。此所に於て水銀整流器を使用し交流側に全負荷に於て少くとも30%の電圧降下を生ずる如くリアクターを挿入したものを電源とし、鉄管中に毎秒数百米の流速でメタンを流し管のガスの入口に正電極を置き鉄管を負電極とし鉄管中に安定な電弧を発生せしめた。その装置の概念を第4図に示した鉄管中で分解されて生成した高温のガスは出口に

第4図 メタンの電弧分解装置



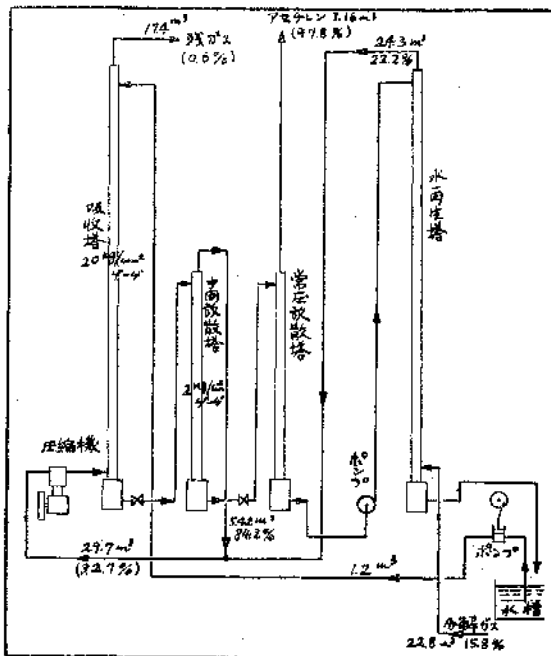
於て水を噴射して急冷しアセチレンの二次的な分解を抑制した。この場合、ガスの膨脹を考慮に入れる時はガスの流速は1,000m/secの程度となり、従つて反応時間は1/1000秒程度であつて効果的に急熱急冷が行われる。この様な装置の電気特性は第3図cの如くなり、電弧の電圧、電流はBで表わされる。この装置により新潟の天然ガスより炭酸ガスを除いたものを分解した結果の一例を第2表に示した。

この様な稀薄なアセチレンをそのまま合成原料として使用することは困難である。これを濃縮するに水を溶剤として高圧下でアセチレンを抽出した。その装置のフローシートを第5図に示した。図中各部のガス流速及びア

第 2 表

原料ガス量 (97% CH ₄)	100 m ³
電弧電力量	243 uwh
分解ガス量	346 m ³
分解ガス組成	
CO ₂	0.2%
C ₂ H ₂	15.6
C ₂ H ₄	1.8
CO	2.3
CH ₄	23.2
H ₂	55.9
N ₂	3.5
メタン分解率	69.2%
分解メタンに対するアセチレンの収率	83.%
2kwh/m ³ C ₂ H ₂	10.2
電力効率	46.1%
近似反応式	
	100CH ₄ = 41.6C ₂ H ₂ + 4.8C ₂ H ₄ + 7.3C + 149.3H ₂
理論反応式	
	2CH ₄ = C ₂ H ₂ + 3H ₂

第5図 アセチレン分離装置



セチレンの濃度を記入したが、分離されたアセチレンより少量の炭酸ガスを除けば99%以上の純度となる。水はアセチレンに対して比較的撰択性のある溶剤であるが吸収塔内でガスの各成分の分圧と溶解度に応じた量が溶解する。吸収塔底の水中のガスは未だ充分なアセチレンの

濃度となつていないからこれを中間圧子で第1放散塔内減圧しその時大部分の不純成分を放出させるがこの時一部のアセチレンが失われる故これを原料へ戻し、第2放散塔内で大気圧にまで更に減圧して放散されるガスを分離アセチレンとする。この水は未だ大気圧の下でアセチレンを以て飽和されているから水再生塔に於て原料ガスを以てストリップして循環せしめる。

此所に得られたアセチレンよりアセトアルデヒドの合成を行つたが、合成されたアセトアルデヒド中にシアセチレンが含有されてあることが判明し、又アセチレンの水化に使用する硫酸第2水銀の稀硫酸溶液の作用が比較的速かに失われる。従つて分離アセチレン中にシアセチレン等の高度不飽和炭化水素が含有されていることが推定されたが、ガスの赤外吸収スペクトル及びマスマスペクトルによつてこれを確認することが出来た。

この様に電弧で得られたアセチレンはそのまま合成原料として使用し難いので、これをアセチレンの液化する温度より稍高い温度にまで冷却し含有される不純物を液化せしめて除去し、再びアセトアルデヒドの合成を行つた結果、精製の効果は認められたが未だ充分でなかつた。この時深冷器に液化されたものは極めて激しい爆発性を有し、この様な精製法は極めて危険であることが判明した。

よつてアセチレンを分離精製することを断念し、電弧分解ガスをそのままパラジウム触媒上へ160-200°Cの下で通じ含有されるアセチレンを共有する水素を以て部分的に水素添加しエチレンとすることを試みた。その結果極めて良好な成績を示し、アセチレンの約85-90%がエチレンとなり爆発性の不定な物質も同時に水素添加されて安定な油状物質となつて分離される。反応ガス中には1%以下のアセチレンが残留するがエタン、ブチレン等は殆んど存在しないのでこれよりエチレンを分離するのは容易に行われるものと推定した。触媒は多孔性の担体に極めて少量のパラジウムを担持せしめたもので定時得率も極めて大きく寿命も永いから経済的に大きな負担とはならない。

以上の実験を行つた後PBレポート(16)によつてHillsの装置の概要を知ることが出来たが、その変圧にの方法は我国で行われたものと根本的には相違はないが、大電力高圧水銀整流器をこの目的に設計し、電弧回路の電流によつて水銀整流器の格子を制御し、電弧電流応じて1/1000秒以内の遅れを以て電弧電圧を調節し電弧を安定に保つことを工夫し、これによつて電源装置に不経済な電圧降下を生ぜしめる必要がなかつた。分解ガスよりアセチレンを分離する方法は循環水の再生を真空下で行い放出されたアセチレンを分離アセチレンとしたこ

生産と技術

とが当方のものと相違している。分離アセチレンの精製は深冷法によつており、液化した不純物を取扱うに蒸気爆発の危険を避ける工夫を施している。

電弧法の他にメタンを不完全に燃焼せしめてアセチレンを製造する方法がある。別々に500°Cに予熱したメタンと酸素を噴口より混合室に噴出して急速に混合し、これを多数の小孔を有する耐火物のブロック中で燃焼させ、焰の先端に水を噴射して急冷すればアセチレンを含む反応ガスが得られる。100量のメタンに対し55量の酸素を使用した時、 C_2H_2 8~9%、 CO_2 3~4%、 CO 24~26%、 H_2 54~56%、 CH_4 4~6%、 O_2 0.4%の組成を有するガスが凡そ180量得られる。この方法はSachsse法と称せられ、Oppauで発展したものであるが最近米国でも実施されている。ドイツに於てはこのアセチレンを分離することなく、そのままアセトンの合成に使用されたが米国ではジメチルフォルムアミドを溶剤としてアセチレンを分離する。⁽¹⁷⁾この溶剤はアセチレンに対し極めて優れた機率的溶解性を有し蒸気圧も低く、この目的には極めて好都合な物質である。Sachsse法はメタンに対するアセチレンの収率は低いが、アセチレンを分離した残ガスがそのままメタノールの合成に使用し得る組成となつており、アセチレン系と水性ガス系の双方の合成に原料を供給し得る点で興味がある。

メタンを蓄熱炉によつて分解しアセチレンを製造する方法はWulff法⁽¹⁸⁾と称せられ、米国でパイロットプラントによる実験が行われているが、この方法はメタンではアセチレンの収率が低くエタン、プロパン或は石油溜分を原料とするのに適している。

(VI) 液化メタンについて

メタンを圧縮し高压容器に充填したものを自動車燃料とすることは全国の天然ガスの産地で行われているが、これを遠距離まで輸送する時は運賃が高くなりガソリンと競争が出来なくなる。容器が内容物の数十倍の重量を有することが原因である。この対策としてメタンを液化することを提案する。液化するには圧縮する場合の数倍の動力を消費し、又設備費も数倍かかるものと推定されるが液化メタンの輸送用容器は高压容器に比せば問題にならない。又自動車一輛に数百 m^3 を積むことも可能である。運賃の低下と設備費の償却や動力費の関係には検

討を要するが最近液体酸素の輸送が実施されていることは大いに参考となる。液化メタンを消費地に運び此所で再び高压容器に充填しなければならないが、これは極めて簡単に行われる。戦前ドイツではゴークスガスをより分離されたメタンを液化し消費地へ運搬することは盛んに行われたらしい。これは水素分離の副産物であるから動力費の増加は大したことではないであろう。地方の天然ガスの産地でこれを実施した時の採算を一応検討する必要があるのではないかと思われる。

本文はメタンを化学工業原料とすることを主として記述したが我國の天然ガスの産額は急速に増加しつつあつて、これを有効に利用するには化学工業原料とするのが最も国家経済に寄与する方策であると信ずる。

引用文献

- (1) 日本天然瓦斯協会々報 75, P. 15, 29年4月10日
- (2) 小倉豊次郎：台湾總督府天然瓦斯研究所報告、第8号(1941)
- (3) Tuttle; Chem. Eng. Progress, 48, 6, 272(1952)
- (4) 二階堂、沢田：燃料協会誌、21, 239, 759(1942)
- (5) Clark; Chem. Eng. Progress, 45, 11, 651(1949)
- (6) Mungen and Kratzer; Ind. Eng. Chem., 43, 12, 2782 (1951)
- (7) Hirschbind. Ind. Eng. Chem., 41, 12, 2749 (1949)
- (8) FIAT 1, 154 (PB 80, 400)、BIOS 851 (PB 52, 867)、BIOS1, 662 (PB 91, 694)
- (9) Thacker and Miller; Ind. Eng. Chem., 36, 2, 182 (1944)
- (10) Andrussov; Angew. Chem., 37, 593 (1935)
- (11) 佐々木一雄：化学機械、17, 8, 302 (1953)
- (12) Updegraff; Pat. Ref., 32, 9 (1953)
- (13) 学術月報別冊資料第18号、文部省科学試験研究費研究報告集録日本学術振興会(昭27年3月)P. 64
- (14) 横山武一：電気化学工業大系、窒素工業A、共立社、昭12
- (15) CIOS XXX-83 (PB1852)、Baumann. Angew. Chem. B20, 257 (1948)
- (16) FIAT988; Pat. Ref., 32, 11 (1954)
- (17) Howard. Schoch and Mayofrth; Pat. Ref., 33, 1, 143 (1954)
- (18) Pat. Ref., 32, 11 (1954)