アセチレンの製造を目的としたメタンの 不完全燃焼反応に関する研究(II)

— 平衡組成との比較 —

——昭和36年10月19日受理——

東洋高圧工業株式会社 大塚英二
根来春雄

要旨：—メタン1 mol と酸素 0.6 mol を 600°Cまで予熱して反応させる場合の平衡組成を算出した。この平衡組成と今まで得られた実験値およびメタン法アセチレンの文献値を比較検討し組成の相違点を明らかにした。またメタンの不完全燃焼に含まれる各反応について各成分の分圧比と理論火焰温度を基にした反応速度の定性的な検討を行なった。

1 緒 言

メタンの不完全燃焼によってアセチレンを製造する場合、メタン1 mol と酸素約0.6 mol をそれぞれ600°C附近まで予熱して混合し、短時間の燃焼反応を行なわせるのであるが、このメタンと酸素を完全に平衡状態に至るまで反応させるとどのような組成になるか、すなわちこの反応の平衡組成を求めることはアセチレン生成反応の機構を検討する上で非常に有用である。

一般に反応機構を解析する場合速度論的な考察を必要とすることは論をまたないが、メタンの不完全燃焼のように同時に多種類の反応が行なわれるときには速度論的な取扱いがきわめて困難である。したがって本報では速度論的な取扱いは省略し、上記平衡組成との比較を基にした定性的な反応速度について検討してみる。

II 平衡組成の検討

メタンを不完全燃焼させる場合、燃焼ガス中に認められる成分は大体つぎの7種類である。

炭酸ガス、アセチレン、酸素、一酸化炭素、水素、メタン、水

以上7成分の外原料ガス中の不純物として混入する窒素は無視する。またアセチレンの反応によって生成される高級アセチレン（ジアセチレン、メチルアセチレンなど）の微量が確認されているが平衡に関する考察からは除外する。

火焰のなかに存在するH・、OH・などの遊離基は小

焰の性質に著しく影響するといわれているが、これらの遊離基は高温で存在するため温度条件を検討の上考慮する。

つぎの諸反応については詳しい平衡定数が発表されており本報の計算に使用する。

なおつぎのアセチレン生成反応については文献で、2, 3¹⁾ 発表されているが、詳しい数値が見当らず筆者らの計算値²⁾ を使用した。

すでに記載のとおりメタン法アセチレンで採用される酸素/メタンのモル比は約 0.6である。したがってメタン1 mol と酸素 0.6 mol を 1 atm のもとで断熱的に平衡まで反応させた時の各成分組成を算出してみる。多成分系の平衡組成を算出するにはつぎの諸条件が与えられなければならない。

①反応前ガス組成と温度：メタン1 mol と酸素

第1表
関係反応の平衡定数

T°K	K ₁ ³⁾ $\frac{P_{CO} \times P_{H_2O}}{P_{CO_2} \times P_{H_2}}$	K ₂ ⁴⁾ $\frac{P_{CO} \times P_{H_2}^3}{P_{CH_4} \times P_{H_2O}}$	K ₃ ⁴⁾ $\frac{P_{CO} \times P_{H_2}^2}{P_{CH_4} \times P_{C_2H_2}^{1/2}}$	K ₄ ²⁾ $\frac{P_{C_2H_2} \times P_{H_2}^3}{P_{CH_4}^3}$	K ₅ ³⁾ $\frac{P_{OH} \times P_{F_2}^{1/2}}{P_{H_2O}}$	K ₆ ³⁾ $\frac{P_H \cdot}{P_{H_2}^{1/2}}$	K ₇ ⁵⁾ $\frac{P_O \cdot}{P_{O_2}^{1/2}}$
1200		2.512×10 ³	1.955×10 ¹¹				2.94×10 ⁻⁸
1400		6.457×10 ⁴	1.426×10 ¹¹				1.08×10 ⁻⁶
1500		2.345×10 ⁵	1.259×10 ¹¹	1.70			4.60×10 ⁻⁶
1600	3.12	5.624×10 ⁵	1.127×10 ¹¹		2.12×10 ⁻⁶	5.10×10 ⁻⁵	
1750							8.32×10 ⁻⁵
1800	3.98	5.012×10 ⁶	9.376×10 ¹⁰	3.72×10 ²	2.37×10 ⁻⁵	3.45×10 ⁻⁴	
2000	4.78				1.63×10 ⁻⁴	1.62×10 ⁻³	7.34×10 ⁻⁴
2100	5.12				3.68×10 ⁻⁴	3.11×10 ⁻³	
2200	5.42				8.03×10 ⁻⁴	5.62×10 ⁻³	
2300	5.85				1.56×10 ⁻³	9.66×10 ⁻³	
2400	6.14				2.94×10 ⁻³	1.59×10 ⁻²	
2500	6.44				5.23×10 ⁻³	2.51×10 ⁻²	1.56×10 ⁻²
2600	6.67				8.95×10 ⁻³	3.83×10 ⁻²	
2700	6.95				1.46×10 ⁻²	5.67×10 ⁻²	

0.6 mol 600°C

② 平衡系に存在する成分: 上記7成分

③ 圧力: 1 atm

④ 平衡系に存在する各成分相互を結びつける平衡
 常数: 第1表参照

⑤ 関係反応の反応熱および各成分の比熱: 第2表
 参照

以上の5条件である。

各成分の分圧を P_i , 全圧を P とすると反応は1 atm
 で行なわれるとしたので

$$P = \sum P_i = P_{CO} + P_{C_2H_2} + P_{C_2H_4} + P_{CO_2} + P_{H_2} + P_{CH_4} + P_{H_2O} = 1 \quad (1)$$

反応前のガス組成は($CH_4 + 0.6 O_2$)であるから
 各原子についてのグラム原子数の総和 $\sum i$ は

$$\sum C = 1, \quad \sum H = 4, \quad \sum O = 1.2$$

となる。つぎに物質バランスより

$$\frac{P_{CO_2} + P_{CO} + P_{CH_4} + 2P_{C_2H_2}}{4P_{CH_4} + 2P_{H_2} + 2P_{H_2O} + 2P_{C_2H_4}} = \frac{\sum C}{\sum H} = \frac{1}{4} \quad (2)$$

$$\frac{P_{CO_2} + P_{CO} + P_{CH_4} + 2P_{C_2H_2}}{2P_{CO_2} + P_{CO} + 2P_{C_2H_4} + P_{H_2O}} = \frac{\sum C}{\sum O} = \frac{1}{1.2} \quad (3)$$

となる。以上のように求める7ケの未知数(各成分
 分圧)に対し, 分圧と全圧の関係から(1)式, また
 グラム原子数の比から(2)(3)式, 合計3ケの方程
 式が得られる。したがって各成分の分圧を相互に結び

つける平衡関係から4ケの方程式を選択すればよい。

$$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O \quad K_1 = \frac{P_{CO} \times P_{H_2O}}{P_{CO_2} \times P_{H_2}} \quad (4)$$

$$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2 \quad K_2 = \frac{P_{CO} \times P_{H_2}^3}{P_{CH_4} \times P_{H_2O}} \quad (5)$$

$$C_2H_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons CO + 2H_2 \quad K_3 = \frac{P_{CO} \times P_{H_2}^2}{P_{CH_4} \times P_{O_2}^{1/2}} \quad (6)$$

$$2CH_4 \rightleftharpoons C_2H_2 + 3H_2 \quad K_4 = \frac{P_{C_2H_2} \times P_{H_2}^3}{P_{CH_4}^2}$$

今ある温度 T を仮定すれば, $K_1 \sim K_4$ は一定値をと
 り, (1)~(7)の合計7ケの方程式を満足する各成分
 の分圧を求めることができる。

つぎに反応は断熱的に行なわれるとしたため熱バラ
 ンスとして次式が成立しなければならぬ。

$$\text{原料ガスのエンタルピー: } Q_1 \text{ kcal}$$

$$\text{反応熱: } Q_2 \text{ kcal}$$

$$\text{反応後ガスのエンタルピー: } \int_{298}^T C_p dT$$

$$Q_1 + Q_2 = \int_{298}^T C_p dT \quad (8)$$

すなわちある温度 T を仮定して(1)~(7)式を満
 足する各分圧を求め, その各成分について熱バラ
 ンスをとり(8)式が成立するか, 否かを検討する。もし

(8) 式が成立しないときには改めて別の温度を仮定して計算を繰返し、物質および熱バランスが共に満足するまで計算を反覆するのである。反応熱は第 2 表の値を使用し、比熱については Rossini の値⁵⁾を使用した。

第 2 表

25°C 基準の生成熱	(kcal/mol) ⁵⁾
CH ₄	-17.89
C ₂ H ₂	+54.19
CO ₂	-94.05
CO	-26.42
H ₂	-57.80

まず温度として 1615°K を仮定してみる。この温度における各反応の平衡定数は第 1 表よりつぎのとおりとなる。

$$K_1 = 3.18, K_2 = 6.75 \times 10^5, K_3 = 1.11 \times 10^{11}, K_4 = 1.70 \times 10^1$$

(1)~(7) 式を満足する各成分の分圧としてつぎの値が得られる。

P _{CO₂}	0.010 atm	P _{O₂}	10 ⁻¹³ atm
P _{CO}	0.323 "	P _{CH₄}	10 ⁻⁶ "
P _{H₂}	0.610 "	P _{C₂H₂}	10 ⁻¹⁰ "
P _{H₂O}	0.057 "		

すなわち酸素、メタン、アセチレンは無視できる程度しか存在せず炭酸ガス、一酸化炭素、水素、水の 4 成分と考えてよい。この分圧を基にして各ガスの生成モル数を求めるとつぎのとおりとなる。

原料ガス	CH ₄	1.000 mol
	O ₂	0.600 "
生成ガス	CO ₂	0.030 "
	CO	0.969 "
	H ₂	1.830 "
	H ₂ O	0.170 "

以上の計算により 1615°K と仮定した時の物質バランスが判明した。つぎにこの条件における熱バランスを計算してみる。

原料ガス予熱量 Q₁

$$\text{CH}_4 \quad 7.07 \times 1.000 = 7.07$$

$$\text{O}_2 \quad 4.38 \times 0.600 = 2.63$$

小計 9.70 kcal

反応熱 Q₂

生成熱

$$\text{CO}_2 \quad 94.05 \times 0.030 = 2.82$$

$$\text{CO} \quad 26.42 \times 0.969 = 25.60$$

$$\text{H}_2\text{O} \quad 57.80 \times 0.171 = 9.88$$

小計 38.30 Kcal

一方分解熱は次式で与えられる。

$$\text{CH}_4 \quad 17.89 \times 1.000 = 17.89$$

$$\text{故に } Q_2 = 38.30 - 17.89 = 20.41 \text{ Kcal}$$

したがって

$$Q_1 + Q_2 = 30.11 \text{ Kcal}$$

つぎに反応後ガス素含量 $\int_{298}^{1615} C_{pd}T$ を求める。

$$\text{CO}_2 \quad 16.39 \times 0.030 = 0.49$$

$$\text{CO} \quad 10.26 \times 0.969 = 9.94$$

$$\text{H}_2 \quad 9.57 \times 1.830 = 17.51$$

$$\text{H}_2\text{O} \quad 12.83 \times 0.171 = 2.19$$

小計 30.13 kcal

すなわち

$$Q_1 + Q_2 = \int_{298}^{1615} C_{pd}T$$

したがって 1615°K と仮定したのはほぼ正しいことが証明されたわけである。

以上の計算は反応ガスの成分を 7 種類と仮定して行なっているが、一般に高温の火焰中には遊離基の存在が認められており、特に遊離基濃度は火焰の安定性に著しく影響すると考えられている。本条件においてどの程度の遊離基濃度になるか平衡定数を基にして概算してみる。

第 1 表より 1615°K における平衡定数を求めると

$$K_5 = \frac{P_{\text{OH}} \cdot P_{\text{H}_2}^{1/2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} = 2.59 \times 10^{-6}$$

$$K_6 = \frac{P_{\text{H}} \cdot P_{\text{H}_2}^{1/2}}{P_{\text{H}_2}} = 5.98 \times 10^{-5}$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = 0.057, P_{\text{H}_2} = 0.610 \text{ より}$$

$$P_{\text{OH}} = 1.89 \times 10^{-7}, P_{\text{H}} = 4.67 \times 10^{-5}$$

すなわち 1615°K のような低い温度では H[•], OH[•] などの遊離基はほとんど無視できるようである。

以上の各計算によりメタン 1 mol と酸素 0.6 mol を 600°C まで予熱して断熱的に反応させた場合の平衡組成が算出され、平衡火焰温度は 1615°K であることが明らかにされた。

3. 平衡組成を基にした文献値、実験値の検討

メタン 1 mol と酸素 0.6 mol をそれぞれ 600°C まで予熱して燃焼させ、アセチレンを生成モセる場合に得られる反応ガスの組成については、多くの文献に発表されている。しかもそれらの値はいずれもほとんど一致しているので代表例としてつぎの値⁹⁾を採用する。

C ₂ H ₂	8.5%	CO ₂	3.5%
H ₂	56.0 "	CH ₄	6.5%

CO 25.0 % 高級アセチレン 0.55 %

上記の値のうち, 高級アセチレンについてはその性質が明らかでないため除外し, 5成分についてのみ検討する。

原料ガス (mol)	反 応 ガ ス (mol) (ドライベースモル%)	
CH ₄ 1.000	C ₂ H ₂ 0.164	C ₂ H ₂ 8.6
O ₂ 0.600	H ₂ 1.076	H ₂ 56.3
1.600	CO 0.480	CO 25.1
	CO ₂ 0.067	CO ₂ 3.5
	CH ₄ 0.124	CH ₄ 6.5
	H ₂ O 0.549	100.0
	2.460	

つぎにこの条件における理論火焰温度を算出してみる。

原料ガス予熱量 $Q_1 = 9.70 \text{ kcal}$

反応熱 Q_2

生成熱

CO₂ $94.05 \times 0.067 = 6.30$

CO $26.42 \times 0.480 = 12.68$

H₂O $57.80 \times 0.549 = 31.73$

C₂H₂ $-54.19 \times 0.164 = -8.89$

小 計 41.82 kcal

分解熱

CH₄ $17.89 \times 0.876 = 15.67 \text{ kcal}$

故に $Q_2 = 26.15 \text{ kcal}$

したがって

$Q_1 + Q_2 = 35.85 \text{ kcal}$

すなわち反応ガスの熱含量は 35.85 kcal である。一方反応ガスを 298°K から 1500°K, および 2000°K まで昇温させるに必要な熱量はつぎのとおり計算される。

ガス種類	mol数	H ₁₅₀₀ - H ₂₉₈ kcal/mol	H ₂₀₀₀ - H ₂₉₈ kcal/mol	
C ₂ H ₂	0.164	18.15	2.98	27.43 4.50
H ₂	1.076	8.67	9.33	12.65 13.61
CO	0.480	9.29	4.46	13.56 6.51
CO ₂	0.067	14.76	0.99	21.90 1.47
CH ₄	0.124	18.73	2.32	29.58 3.67
H ₂ O	0.549	11.51	6.32	17.39 9.55
		計 26.40		計 39.31

以上の結果から理論火焰温度は 1865°K と算出される。つぎに各成分の分圧を求め, 分圧比を計算すると

ガス種類	モル数	分圧 (atm)
C ₂ H ₂	0.164	0.067
H ₂	1.076	0.437
CO	0.480	0.195
CO ₂	0.067	0.027
CH ₄	0.124	0.051
H ₂ O	0.549	0.223
計	2.460	1.000

$$k_1 = \frac{P_{CO} \times P_{H_2O}}{P_{CO_2} \times P_{H_2}} = \frac{0.195 \times 0.223}{0.027 \times 0.437} = 3.69$$

$$k_2 = \frac{P_{CO} \times P_{H_2}^3}{P_{CH_4} \times P_{H_2O}} = \frac{0.195 \times 0.437^3}{0.051 \times 0.223} = 1.43$$

$$k_4 = \frac{P_{C_2H_2} \times P_{H_2}^3}{P_{CH_4}^2} = \frac{0.067 \times 0.437^3}{0.051^2} = 2.16$$

平衡計算値と文献値および実験値(第1報記載, 中間試験データを採用する)の比較について検討してみる。

反応ガス組成 (分圧 atm)

ガス種類	平衡値	文献値	実験値
C ₂ H ₂	—	0.067	0.063
H ₂	0.610	0.437	0.422
CO	0.323	0.195	0.196
CO ₂	0.010	0.027	0.032
CH ₄	—	0.051	0.026
H ₂ O	0.057	0.223	0.251

大きな相違点をあげると

- ① 平衡値にほとんど存在しないメタン, アセチレンが文献値, 実験値に相当量含まれている。
- ② 平衡値に少ない炭酸ガスおよび水が文献値, 実験値に多くなっている。
- ③ 平衡値に比較して水素および一酸化炭素は文献値, 実験値の方が少なくなっている。

つぎに各成分の分圧比を比較してみる。

	平衡値	文献値	実験値
$k_1 = \frac{P_{CO} \times P_{H_2O}}{P_{CO_2} \times P_{H_2}}$		3.18	3.69 3.65
$k_2 = \frac{P_{CO} \times P_{H_2}^3}{P_{CH_4} \times P_{H_2O}}$	6.752×10^5	1.43	2.26
$k_4 = \frac{P_{C_2H_2} \times P_{H_2}^3}{P_{CH_4}^2}$	1.70×10^1	2.16	7.02
理論火焰温度 (°K)	1615	1865	2085

① 水性ガス反応

水性ガス反応の分圧比は文献値, 実験値ともほとんど変っていない。この反応の平衡定数が 3.69 になる温度は約 1750°K で理論火焰温度との差は

※ k_i は分圧比を示す。なを k_i は平衡定数を示す。文献値でわずかに 115°C, 実験値とは 350°C である。なお理論火焰温度は反応が漸熱的に行なわれるこ

とを前提として算出されたものであるが、実装置の反応では輻射や熱伝導による熱損失があるため、真の温度はこの理論火焰温度より或る程度低いはずである。特に中間試験では装置の容量が小さく、この温度差は相当大きいことが予想される。したがって文献値、実験値の分圧比より求めた平衡温度と理論火焰温度の差が $110\sim 350^{\circ}\text{C}$ であるということはこの水性ガス反応の反応速度が著しく大きく、ほぼ平衡点近くまで反応しているのではないかと考えられる。

② メタンと水の反応

この反応の分圧比は平衡値に比較して非常に小さくなっている。参考のためこの反応の平衡定数が 1.43 になる温度を求めると約 900°K となり、理論火焰温度の差は 965°C となる。このことはメタンと水の反応が水性ガス反応と比較して非常に遅いことを示していると考えられる。

③ アセチレン生成反応

まず文献値について検討すると、この反応の平衡定数が 2.16 になる温度は 1515°K で理論火焰温度 1865°K との差は 350°C となる。また実験値については平衡定数が 7.02 になる温度は 1575°K で理論火焰温度との差は約 500°C である。これらのことよりアセチレンの生成反応は水性ガス反応に比較すると速度が遅く、メタンと水の反応に比較すると充分速いことが推察される。

IV 緒 言

メタン 1 mol と酸素 0.6 mol をそれぞれ 600°C まで予熱して反応させる場合の平衡組成を算出した。この平衡組成と文献値および実験値を比較検討すると文

献値、実験値に存在するメタン、アセチレンは平衡値に存在せず、炭酸ガスと水は平衡値が少なくなく、水素と一酸化炭素は平衡値の方に多いことが明らかにされた。

また各反応の分圧比と理論火焰温度を検討した結果、反応速度につぎの順位が成立すると考えられる。

水性ガス反応 > (メタン→アセチレン) 反応 >
(メタン+水) 反応

なおアセチレンについては分角反応も考えられるが、この速度は今問題にしている反応時間では、相当遅くこれを無視しても本報の結論に影響は及ぼさないものと思われる。

文 献

- 1) H. Sachsse, *Chem. Ing. Tech.* **26**, 245 (1954).
- 2) O. A. Haugen, K. M. Watson, "Chemical Process Principles" P. 710 (1956) John Wiley & Sons, Inc. New York. 記載の基礎数値を使用し算出
- 3) V. N. Huff, C. S. Calvert, N. A. C. A. Tech. Note, 1653 (1948).; A. G. Gaydon, H. G. Wolfhard, "Flames, their Structure, Radiation and Temperature" P. 274 (1953) Chapman & Hall Ltd. London.
- 4) B. J. Mayland, G. E. Hays, *Chem. Eng. Progress*, **45**, 452 (1949).
- 5) F. D. Rossini et al, "Selected Values of Properties of Hydrocarbons" U. S. Department of Commerce (1947).
- 6) L. F. Hatch, *Petroleum Refiner*, **63**, 131, 135 (1954).

Studies on the Incomplete Combustion of Methane for Acetylene Synthesis (II)

—Comparison of the Experimental Results with the Theoretical Gas Composition in Equilibrium—

by Eiji Otsuka & Haruo Negoro

(Toyo Koatsu Industries Inc.)

SYNOPSIS: —In the reaction between one mole of methane and 0.6 mole of oxygen preheated equally to 600°C ., the theoretical equilibrium composition was calculated on the basis of the values with that of experimental results obtained by us and that of which appeared in the literatures concerning the acetylene formation from methane, the distinct differences of the composition were observed among them. With reference to the calculations of the reaction rates based on the partial pressure of each component and the theoretical flame temperature, we made several qualitative discussions for each reaction which was expected to take a part in the incomplete combustion of methane.