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 (Ⅲ)

— 燃焼機構の検討 —

— 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: 第1報記載の実験データーを検討した結果メタンと酸素の不完全燃焼反応の機構について一つの考え方を提案した。

すなわちまず酸素とほぼ等モルのメタンが反応して水、水素、炭素ガスおよび一酸化炭素が生成される。この反応は著しく速く、原料酸素の反応率はほとんど100%に達する。またこの反応で生成される4成分の間には水性ガス反応の平衡が成立している。この第1段反応は著しい発熱反応でこの熱によつて未反応メタンが分解されアセチレンが生成される。

この考え方を基にして文献に発表されている燃焼機構を検討し、まちがつている部分を指摘した。また実験値と平衡組成の相違についても説明することができた。

I 緒 言

第I報でメタンの不完全燃焼によつてアセチレンを製造する方法についての実験結果を報告した。また第II報でこの反応を平衡状態まで進めた場合の組成を計算し、文献値および実験との比較を検討した。

本報ではこれらの結果を基にしてメタンの不完全燃焼反応における燃焼機構を解析し、平衡値と実験値の違いなどについて考察してみる。

II 燃焼室内における組成変化の検討

第I報記載の燃焼室内における組成変化のデーターについて検討してみる。まず実験No. 1～6の分析値について共通点をあげると

- ① 炭酸ガス、一酸化炭素はバーナーブロック下端よりわずかな距離でほぼ一定値を示し、その後あまり変化しない。
- ② アセチレン濃度はバーナーブロック下端よりの距離が大きくなるにつれて徐々に増加し、最高値を示した後減少の傾向を示す。
- ③ 水素は徐々に増加し、アセチレン濃度が最高値を示す附近より一定になる。
- ④ メタンは急激に減少し、アセチレンが最高値を示す附近より一定になる。
- ⑤ 酸素の減少速度はメタンに比較して著しく速く、

直ちに1%以下になる。

以上の通りであるが、これらの諸関係を詳しく検討するため代表例として実験No. 2について物質バランスをとり、各成分のモル数および分圧を計算してみる。

原料ガス組成

天然ガス	50. bl/min
酸 素	30.6 "
CH ₄	50.3 l/min.
O ₂	30.5 "
N ₂	0.1 "
CO ₂	0.3 "

酸素/メタン=0.606

モル比

CH ₄	1.000
O ₂	0.606
N ₂	0.002
CO ₂	0.006

燃焼ガス組成

バーナーブロック よりの距離	25mm	75mm	150mm
CO ₂	4.7	5.2	5.5
C ₂ H ₂	1.8	6.0	6.7

分析値 (%)	O ₂	10.0	1.8	0.2
	CO	20.5	27.4	27.4
	H ₂	28.3	47.6	52.0
	CH ₄	31.4	11.2	7.4
	N ₂	3.3	0.8	0.8
分 圧 (atm)	CO ₂	0.038	0.040	0.042
	C ₂ H ₂	0.014	0.046	0.052
	O ₂	0.080	0.014	0.002
	CO	0.164	0.209	0.210
	H ₂	0.226	0.364	0.400
	CH ₄	0.250	0.085	0.057
	N ₂	0.026	0.006	0.006
	H ₂ O	0.202	0.236	0.231
	CO ₂	0.078	0.093	0.102
	C ₂ H ₂	0.030	0.107	0.125
生成メタン した1モル 数より	O ₂	0.166	0.032	0.004
	CO	0.341	0.491	0.511
	H ₂	0.470	0.853	0.968
	CH ₄	0.522	0.201	0.138
	N ₂	0.055	0.014	0.015
	H ₂ O	0.420	0.554	0.561
	計	2.082	2.345	2.424

燃焼室内をバーナーブロック下端より25mmまでをA部、25mmより75mmまでをB部、75mmより150mmまでをC部と区別して各部の反応を比較してみる。

	A部	B部	C部
消費されたメタンモル数	0.478	0.321	0.063
生成アセチレンモル数	0.030	0.077	0.018
アセチレン生成反応に消費されたメタンモル数	0.060	0.154	0.036
アセチレン生成反応以外に消費されたメタンモル数	0.418	0.167	0.027
消費された酸素モル数	0.440	0.134	0.028

上表を基にして検討すると

A部：消費されたメタンの内、アセチレン生成反応以外のものが88%を示し、大部分のメタンがアセチレン生成反応以外に消費されている。

B部：この燃焼範囲に消費されたメタンの内、アセチレン生成反応を行なつたメタンは48%でA部と著しく違っている。

C部：消費されたメタンの内57%がアセチレン生成反応を行なっている。

以上のようにバーナーブロック直下においてはアセチレン生成反応より他の反応、すなわちメタンと酸素の燃焼反応が主として起つている。しかしバーナーブロックより遠くなるにしたがつてメタンと酸素の燃焼反応は少なくなり、メタンよりアセチレンの生成される反応が多く起つてくる。またA部すなわちバーナーブロック直下で消費された酸素のアセチレン生成反応以外に消費されたメタンに対する比率は1.05である。

つぎにA部においてアセチレン生成反応以外に消費されたメタンの挙動について検討してみる。このメタンと同時に消費された酸素はほぼ等モルであるが、この時に生成される各成分の分圧および分圧比はつぎのとおりである。

分 圧 (atm)	CO ₂	0.038
	CO	0.164
	H ₂	0.226
	H ₂ O	0.202
	CH ₄	0.250

$$k_1^* = \frac{P_{CO} \times P_{H_2O}}{P_{CO_2} \times P_{H_2}} = 3.86$$

$$k_2 = \frac{P_{CO} \times P_{H_2}^3}{P_{CH_4} \times P_{H_2O}} = 3.74 \times 10^{-2}$$

また燃焼ガス組成から算出した理論火焰温度は約2050°Kとなる。水性ガス反応の2050°Kにおける平衡定数は約4.8で k_1 の値に近い。なおこの反応の平衡定数が3.86になる温度は1800°Kである。つぎに k_2 の値については2050°Kでの平衡定数が 10^{+7} 程度であることより平衡にはほど遠いことが考えられる。

以上は実験No. 2についての計算結果であるが、他の実験についても同様の検討を行なつてみる。

計算結果を第1表に示す。

* k_i は分圧比例を示す。

第 1 表

実験No.	1	2	3	4	5	6
サンプリング位置 (バーナーブロック下端よりの距離mm)	50	25	50	25	25	50
消費されたメタン {モル数: a 原料メタンに対する%	0.678 67.8	0.478 47.8	0.881 88.1	0.724 72.4	0.669 66.9	0.468 46.8
生成アセチレンモル数	0.063	0.030	0.115	0.053	0.058	0.048
アセチレン生成反応に消費したメタンモル数	0.126	0.060	0.230	0.106	0.116	0.096

アセチレン生成反応以外に消費されたメタンモル数: b	0.552	0.418	0.651	0.618	0.553	0.372
消費された酸素 {モル数: c 原料酸素に対する%	0.514	0.440	0.585	0.558	0.503	0.298
	85.0	72.6	96.9	92.8	83.0	41.0
b/a	0.814	0.875	0.740	0.855	0.825	0.795
c/b	0.933	1.051	0.900	0.905	0.910	0.667

(註) モル数は原料メタンを 1.000mol として求めた値

① 第1表の b/a 値, すなわちアセチレン生成反応以外に消費されたメタンモル数の消費された全メタンモル数に対する比率は 0.74~0.88 になっている。この燃焼反応が均一に進行するものであれば燃焼室のどの点でも b/a の値は一定となるはずである。しかし第1表, 実験No. 2 のバーナーブロックより 25mm の点におけるこの値は 0.88 となつていて 150mm での値を計算すると 0.71 になつている。第1表で b/a の最も小さい実験 No. 3 においても 125mm の点でこの値を求めると 0.68 となりやはり小さくなつていくことが認められる。すなわちこの燃焼反応が均一に進むものでないことは確かである。

また b/a の値がバーナーブロックより離れるにしたがつて小さくなることより燃焼反応開始直後は主としてメタンと酸素の反応が起り, その後メタンの熱分解によつてアセチレンが生成されると考えられる。

② c/b 値, すなわち消費酸素とアセチレン生成反応以外に消費されたメタンの比率は 0.9~1.05 となつている。(実験No. 6 はバーナーブロックより 50 mm の点でメタン, 酸素の反応率がわずかに 47, 41 % と非常に低く, 焰は吹き消え寸前の不完全な状態である。したがつて c/b も他に比較し極端に小さい値になつたものと考えられる。)

以上燃焼室内の組成変化を検討した結果, 燃焼反応の概要が明らかにされた。すなわちメタン 1 mol と酸素 0.6 mol の反応は均一に反応して速かに平衡組成に達するのではなく, まずメタンとほぼ等モルの酸素が反応して水素, 炭酸ガス, 一酸化炭素および水が生成され, これらの諸成分間には水性ガス反応の平衡がほとんど成立している。つぎにこの反応によつて発生した熱により残存メタンが熱分解され, アセチレンが生成されると考えられる。

III. メタンの不完全燃焼機構に関する文献の検討

前項の検討によりメタン 1 mol と酸素 0.6 mol を予熱混合して燃焼反応を行なわせる時の反応過程がほぼ明らかにされた。このようなメタンと酸素の反応機構

については, 2, 3 の文献に発表されており, 前項の検討結果と比較してみる。

まず Montgomery, Weinberger¹⁾ および Mayland, Hays²⁾ はメタンと酸素の不完全燃焼について詳細に検討し, 種々の計算結果を発表している。しかしこれらの計算はいずれも反応を平衡点まで進める場合の検討結果で, 平衡に達する過程についてはほとんど考察していない。つぎに Mungen, Kratzer³⁾ は単なる紙上の計算でなく中間試験装置を運転して得られたデータについて検討結果を報告している。本報と最も関係の深い Mungen らの文献について検討してみる。

実験に使用している燃焼室は内径 10 インチ (25.4 cm), 長さ 6.5 フィート (1.98m) で耐火レンガ内張りの金属容器である。メタン 1 mol と酸素約 0.6 mol を一定温度まで予熱して燃焼させ, 水素および一酸化炭素を得るのが目的である。

実験の結果つぎの諸点を明らかにしている。

- ① 酸素はほとんど完全に反応している。
- ② メタンの反応率は酸素 / メタンの値が大きくなるに従つて増加するが平衡計算値より小さい。
- ③ 理論火焰温度は酸素 / メタンの値が大きくなるに従つて高くなり, また平衡火焰温度より常に 300~400° F 高くなつている。
- ④ 原料メタンの予熱温度を高くするとメタンの反応率が增加する。

以上の実験によりメタンの不完全燃焼によつて水素, 一酸化炭素を製造する場合

(1) 式のような反応を単独に行なわせることはできず, つぎのような燃焼機構で反応が進むと考察している。まず第1段反応としてすべての酸素がメタンと (2) 式

の反応を行ない多量の水および炭酸ガスを生成する。第2段反応として (2) 式で生成された水および炭酸ガスが未反応メタンと反応する (3), (4) 式が起る。

(2), (3), (4) 式の内, (2) 式の反応速度は著しく速く, (3), (4) 式は遅い, すなわち, (3) (4) 式が燃焼反応を律速しているとの考え方である。

この反応機構を基にして上記実験結果を検討すると, まず酸素がほとんど完全に反応しているのかかわらずメタンの反応率が平衡計算値より小さい点は, (2) 式の反応速度が大きく, (3) (4) 式の反応が遅いことより充分説明できる。また酸素 / メタンの値が大きくなるにつれてメタンの反応率が高くなることは, 酸素量の増加によつて (2) 式の発熱反応がより多く起り, 反応系の温度が高くなる結果, (3), (4) 式の平衡および反応速度の点より納得される。つぎに理論火焰温度が平衡火焰温度より高いことは (3) (4) 式の反応が遅く, 平衡点まで反応が進まないため系内には平衡組成より多量の水および炭酸ガスが存在し, これらの生成熱が著しく大きいことより説明できる。最後の予熱温度の上昇によるメタン反応率の増加は酸素量の多くなることと同様反応系の温度が高くなる点で納得される。

以上のようにメタンと酸素の不完全燃焼反応ではまず (2) 式が速かに起り, つぎに律速反応である (3), (4) 式が起るといつた反応機構である。

IV 燃焼機構の検討

燃焼室内の組成変化を検討した結果まずメタンと酸素がほぼ等モルで反応して水, 炭酸ガス, 一酸化炭素および水素の各成分が生成され, つぎに未反応のまま残っていたメタンが分解してアセチレンの生成されることが明らかにされた。

またメタンの不完全燃焼機構に関する文献でまずメタンと酸素が反応して水および炭酸ガスが生成され, つぎに未反応メタンが水および炭酸ガスと反応すると考えた Mungen らの燃焼機構を紹介した。

つぎに筆者らの実験結果を基にして Mungen らの燃焼機構を検討してみる。まずメタン 1 mol と酸素 0.6 モルを反応させる場合

この反応が速かに起ると仮定すると, その時の燃焼ガス組成はつぎのとおりとなる。

CH_4	0.7 mol	43.7%
CO_2	0.3 mol	18.8%
H_2O	0.6 mol	37.5%

なおこの時の炭酸ガス濃度をドライベースで求めると約30%といつた高い値になる。すなわち Mungen ら

の考えを基にすると燃焼ガス中の炭酸ガス分析値は30%近い値を示した後, つぎの反応が進行するに従つて徐々に低下するはずである。

しかし第1報記載の組成変化をみると, 炭酸ガス濃度は4~5%と一定値を示すか, または2~3%より徐々に増加して4~5%に達しその後4~5%とほぼ一定値を示している。上記のように炭酸ガスがまず増加してその後低下して行くといつた傾向は全然認められない。

つぎに Mungen らが燃焼機構を考えるに至つた実験結果について検討してみる。理論火焰温度が平衡火焰温度より高くなる点は筆者らの実験でもすでに記載のとおり, 理論火焰温度が 1870~2085°K で平衡火焰温度は 1615°K となつており同様の結果が得られている。なおこの原因については Mungen らの考えに従わなくてもメタンと酸素が等モル反応して炭酸ガス, 水一酸化炭素および水素が生成される速度が速く, メタンと水または炭酸ガスとの反応速度が遅いと考えることによつて充分説明できる。

またメタン予熱温度の上昇または酸素 / メタン値の大きくなるに従つてメタン反応率の向上することは, Mungen, 筆者らいずれの考え方によつても全く同様に説明できる現象である。

以上各検討によつて明らかにされたとおり Mungen らの考え方によつて説明のできない実験結果が得られているが, 一方筆者らの考え方を基にすると Mungen らの実験結果もすべて説明できることが明らかにされた。

したがつてメタンと酸素の不完全燃焼反応で初期に起る反応はメタン 1 mol と酸素 2 mol による炭酸ガスと水の生成される反応ではなく, メタン, 酸素の等モル反応による炭酸ガス, 水, 水素, 一酸化炭素の生成される反応が正しいものと考えられる。

なお Mungen らの考え方が否定された原因は燃焼過程における組成変化を追跡せず, 反応管出口ガス組成のみで燃焼機構を推論したためではないかと考えられる。

V 平衡組成と実験値の違いに対する検討

第II報平衡組成の検討で燃焼ガスの実験値が平衡組成と著しく相違していることを記載したが, これらの相違点すなわち

- ① 平衡組成ではほとんど存在していないメタン, アセチレンが相当量含まれている。

② 平衡組成に少ない炭酸ガスおよび水が実験値では多くなっている。

③ 平衡組成に多い水素および一酸化炭素が実験値では少なくなっている。

これらの諸点をさきに提案した燃焼機構を基にして検討してみる。

まず酸素とほぼ等モルのメタンが速かに反応して水、水素、炭酸ガスおよび一酸化炭素が生成され、つぎにこの反応で発生した熱で未反応メタンが分解され、アセチレンが生成される反応およびメタンと水または炭酸ガスとの反応が起る。しかしメタンと酸素の反応速度に比較して後者の諸反応速度は遅く、アセチレン濃度が最高値を示す附近で水冷され、全ての反応が凍結されている。もしこの水冷を行わず反応時間を充分長くすると一度生成されたアセチレンは全量分解され、また未反応メタンは水および炭酸ガスと反応してほとんどなくなるはずである。反応途中で全ての反応を凍結している点がこの反応の大きな特徴である。したがって反応速度の遅いメタンと水および炭酸ガスの反応は充分進行せず、その結果燃焼ガス中に相当量のメタンが存在するものと考えられる。また同様の原因で炭酸ガスと水が多く、水素と一酸化炭素が少なくなっているものと考えられる。

VI 結 言

メタンと酸素の不完全燃焼機構について一つの考え

方を提案した。

まず酸素とほぼ等モルのメタンが反応して水、水素、炭酸ガスおよび一酸化炭素が生成される。この反応は非常に速く、原料酸素の反応率はほとんど 100% である。またこの反応で生成される上記 4 成分の間には水性ガス反応の平衡が大体成立している。この第 1 段反応は著しい発熱反応でこの熱によつて未反応メタンが分解されアセチレンが生成される。なおこの反応時間を充分長くするとアセチレン濃度は減少し、平衡組成に達するとほとんどなくなるはずであるが、アセチレンの製造を目的とする場合はアセチレン濃度が最高値を示す点で水冷し全ての反応を凍結させている。

したがって燃焼ガス組成を平衡組成と比較するとメタン、アセチレン、水素、一酸化炭素、炭酸ガスおよび水の各組成について大きな差が認められるのものと考えられる。またアセチレンの分解反応を含めてアセチレン生成反応を速度論的に考察することは、非常に興味ある問題であり、改めて検討の予定である。

文 献

- 1) C. W. Montgomery, E. B. Weinberger, *Ind. Eng. Chem.* **40**, 601 (1948).
- 2) B. J. Mayland, G. E. Hays, *Chem. Eng. Progress*, **45**, 452 (1949).
- 3) R. Mungen, M. B. Kratzer, *Ind. Eng. Chem.* **43**, 2782 (1951).

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

—Discussion on the Combustion Mechanism—

by Eiji Otsuka & Haruo Negoro

(Toyo Koatsu Industry Inc.)

SYNOPSIS:—Analysing the experimental results reported in the first paper of this series, we proposed a mechanism on which the incomplete combustion between methane and oxygen occurs. The almost equivalent moles of methane and oxygen react, at first, forming water, hydrogen, carbon monoxide and carbon dioxide. This reaction proceeds very rapidly and the ratio of the reacted oxygen reaches to almost 100% and a same equilibrium as attained in water gas reaction is brought about among these four components formed in the reaction. As this first step of reaction being remarkably exothermic, in the second step the unreacted methane is decomposed by the heat of the first reaction probably into radicals, which are easily converted to acetylene.

Based on this mechanism, we made some considerations on the combustion mechanisms hitherto proposed by other authors, and as a result of them we have pointed out that some conclusions made by them should be revised. Also, reliable explanations could be given on the difference between the experimental results and the theoretical composition in equilibrium.