プラズマジェットによるメタンからアセチレンの製造 (III)

——アルゴン熱流に対するメタンの混合について*——

松田 文一**, 片桐 禅**, 寺沢 誠司**

Production of Acetylene from Methane Using a Plasma Jet (III)

Mixing of Methane Stream with Argon Hot Stream*

by Bun-ichi Matsuda**, Yuzuru Katagiri** and Seiji Terasawa**

Summary: Methane conversion was determined as a function of $\left(\frac{C_0 F_0 + C_M F_M}{F_M}\right)^{0.28} (T_e - 300)^{1.6}$.

The data in this experiment and also in literatures were used to examine two models for mixing of methane feed stream with argon hot stream.

The results of kinetic calculation based on the model of instantaneous complete mixing were compared to experimental data, but the agreement was not sufficient. Stepwise mixing model was developed where the mixing occurred in several steps within the distance, ca. 50 mm, from anode nozzle, and was applied with success to predict quantitatively the experimental data.

1 ま え が き

著者らはさきに、アルゴンプラズマジェット反応装置を試作し、メタン熱分解によるアセチレン生成について予備的な検討を加え¹⁾、次いでプラズマパワー、アルゴン流量およびメタン流量が反応率に与える影響について述べ、さらにノズル近傍でメタンは高温プラズマジェットに完全に混合する反応速度律速であるという観点から各種実験結果は定性的に矛盾なく説明されることを報告²⁾した。それで、今回は混合について速度論的観点から検討を加えた結果について報告する。

2 速度論的計算

2.1 完全混合モデルと段階的混合モデル

a) 完全混合モデル

- 1) メタンはノズル出口でアルゴンジェットに瞬間的に完全に混合する。
- 2) 混合ガスは瞬間的に熱平衡温度に達する。
- 3) 熱平衡温度に達したメタンが分解反応を起す。
- 4) 完全にピストン流れである。

b) 段階的混合モデル

前者との違いは、ノズル出口で全部のメタンがプラズマジェットに混合するのではなく、反応管にそって段階的に分割されて混合するという点にある。しかし送入したメタンが全部混合するという点は両者全く同じである。実際の計算では、ノズル出口から約 50 mm の間で混合が起るという前報²⁾の推定をもとにして、ノズル出口から 60 mm の間を 1/2 あるいは 1/3, 1/6, 1/8 の分割した各位置で、それぞれメタンが 1/2 あるいは

1/3, 1/6, 1/8 ずつ混合する場合を代表例としてとりあげた。

2.2 計 算

a) 資 料

1) 反応速度式と反応熱 メタン分解反応の速度式は Schneider ら³⁾の結果を用いた。

$$-\frac{dC_{CH_4}}{dt} = kC_{CH_4}$$

$$k = 5.26 \times 10^{12} \exp(-84,500/RT) [\text{sec}^{-1}]$$

(1)

2) 平均分子熱 C_p 水素とメタンは Hougen ら⁴⁾、アセチレンは Kobe ら⁵⁾の結果から求め、アルゴンについては 5/2 R を用いた。

3) 反応管からの熱損失 数種の管長 L [cm] の反応管を用い、ノズル出口におけるアルゴンの熱量 Q_0 [cal] と、急冷用噴射水に移動した熱量を実測してその反応管出口断面の熱量 Q_L [cal] とが求められる。その結果は Fig. 1 に示したように次式で近似される。

Fig. 1 Logarithmic Plot of Ratio of Input Enthalpy to Excess Enthalpy at Exit vs. Reactor Length L

* 昭和 42 年 12 月 18 日受理

** 東京工業大学工学部合成化学科(目黒区大岡山 2-12-1) Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology (2-12-1, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo)

$$\ln\left(\frac{Q_0}{Q_L}\right) = \left(\frac{\pi D U_0}{n_A C_A}\right) L$$

ここに, n_A はアルゴン流量 [mol/sec], C_A はアルゴンの平均分子熱 [cal/mol $\cdot$ °K], U_0 は平均総括伝熱係数 [cal/cm 2 ·sec $\cdot$ °K], D は管径 [cm] である。

これから得られた U_0 を用いて管壁からの熱損失は次式で計算される。

$$-dQ_L = U_0 \pi D (T_L - 300) dL \quad (3)$$

ここに, T_L は管距離 L における温度 [°K] である。

b) 計算法 物質収支と熱収支を簡単な式で表わすことができないので, 次のような逐次計算を行なった。

1) 最初に, アルゴン流量 n_A , メタン供給量 n_M [mol/sec] およびノズル出口でのアルゴンプラズマガスの熱量 Q_0 はそれぞれの実験の条件値から定まる。

2) メタンとアルゴンとは瞬間的に完全混合するという仮定によって熱収支をとり, その熱平衡温度 T_1 が定まる。

3) T_1 における反応速度定数 k_1 を式 (1) から求める。

4) $(dn_M)_1 = k_1(n_M)dt_1$ から, メタン反応率 dy_1 が 3~5% になるように反応時間 dt_1 を選んで, 反応メタン量 $(dn_M)_1$ を計算する。

5) 物質収支から, dt_1 後のメタン, アセチレン, 水素量を求める。

6) 式 (2) の反応熱および式 (3) を用いて管壁からの熱損失を考慮した熱収支をとって, dt_1 後の温度 T_2 を求める。

7) 上記の操作 3)~6) をくり返す。

3 反応率と温度の計算結果

反応速度律速のなかでもっとも典型的な完全混合モデルを用いて反応率および温度が管軸方向でどのように変化するかを計算した一例を示すと Fig. 2 および Fig. 3 のとおりである。

Fig. 2 Variation of Calculated Conversions with Reactor Length at Various Input Enthalpy

Fig. 3 Variation of Calculated Temperatures with Reactor Length at Various Input Enthalpy

この結果から次のようなことがわかる。

反応率分布からは, プラズマパワーの大きいときはノズルからわずか数 mm 以内で反応は完了していること, パワーの小さい場合でも反応管の途中で実質的に反応は終了し, 反応管出口付近では反応率はそれぞれの一定値に達している。したがって, 反応管をのばしても反応率の向上は非常にわずかであることになるが, これはすでに著者らの実験で確認されたことである。

さらに, 温度分布 (Fig. 3) の結果からは, メタン分解反応にともなう吸熱 (反応熱) による温度低下は数百度に達し, 本計算で吸熱を考慮しなければならないことがわかる。とくにパワーが小であるために最終反応率が 100% に達しない場合には吸熱を無視して計算すると大きな誤差を生ずる。また, 管壁からの熱損失による温度低下は反応がほとんど終了した後で起っている。しかし, この結果はノズル出口でメタンが完全混合した場合のことであって, 段階的混合の場合にはメタンの一部はノズルから数 10mm 離れたところでも混合するので, その場合には管壁からの熱損失の影響をうけることになる。

要するに, 完全混合モデルの計算結果から, 反応管出口の最終反応率に対する最も支配的な因子はプラズマガスとメタンとの混合で得られた熱平衡温度であって, 次に反応吸熱による温度低下も無視できないことがわかる。

4 実験結果の再整理

完全混合の場合には, 反応率 y は主としてプラズマガスとメタンの熱平衡温度 T_e [°K] によって定まり, また吸熱によって起る温度降下 ΔT_r の影響もうけるので, 反応率 y は次のような形の実験式で表現される可能性がある。

$$y \propto (\Delta T_r)^{-a} (T_e - 300)^b \quad (a > 0, b > 0)$$

温度降下 ΔT_r は

$$\Delta T_r \propto \frac{F_M}{C_0 F_0 + C_M F_M}$$

であるので,

$$y = k \left(\frac{C_0 F_0 + C_M F_M}{F_M} \right)^a (T_e - 300)^b$$

ここに, C_0, F_0 はプラズマガスの平均分子熱 [cal/mol $\cdot$ °K], 流量 [l/min], C_M, F_M はメタンの平均分子熱, 流量である。

このような観点から整理してみると, Fig. 4 で示すように次の実験式が得られる。

$$y = 1.14 \times 10^{-4} \left(\frac{C_0 F_0 + C_M F_M}{F_M} \right)^{0.28} (T_e - 300)^{1.6} \quad (4)$$

本実験式によれば, 予想されていたように, 反応率は平衡温度によってほとんど支配され, またプラズマガスとメタンの流量比によっても多少の影響をうけることがわかる。したがって, 反応管内の様相の基本的特徴は完全混合にいちおう近いものであると考えられる。

平衡温度は次のように表わされるから,

$$T_e - 300 = \frac{22.4 Q_0}{C_0 F_0 + C_M F_M}$$

アルゴンプラズマを用いた場合には, $F_0 = F_A$, $C_0 = C_A \approx 5$ cal/mol $\cdot$ °K とおき, C_M は温度によって多少違うが, 本実験条件下での平均として $C_M \approx 20$ cal/mol $\cdot$ °K とおけば, 本実験

Fig. 4 General Correlation of Conversion Plotted by y vs.

$$\left(\frac{C_0 F_0 + C_M F_M}{F_M} \right)^{0.28} (T_e - 300)^{1.6} \times 10^{-5}$$

式は次式のように変形される。

$$y \propto \left(\frac{F_M}{0.25 F_A + F_M} \right)^{1.28} \left(\frac{Q_0}{F_M} \right)^{1.6}$$

したがって、プラズマパワー、アルゴン流量およびメタン流量の実験条件値だけで反応率を表現した前報の実験式 (5) は、複雑な計算を必要とする本実験式の簡略式であることがわかる。

$$y \propto \left(\frac{F_M}{F_A + F_M} \right)^{1.0} \left(\frac{Q_0}{F_M} \right)^{1.5} \quad (5)$$

5 完全混合

本実験式 (式 (4)) はプラズマガスが水素でもアルゴンでも適用できるはずであり、またプラズマガスとメタン流量がそれぞれ違う実験条件下で行なった結果についても明らかに適用できるから、他研究者の実験結果との比較がはじめて可能になった。

いままでに発表された他研究者の実験は、Table 1 に表示したとおりである。Anderson ら⁹⁾の実験条件は反応管径が本実験の場合とよく似ているが、プラズマガスはアルゴンではなく水素ガスが使用され、またプラズマガスとメタンの流量比は本実験の場合よりもかなり小さい。

Table 1 Experimental Condition

Author	Plasma Gas	Diam. of Reactor (mm)	Flow Rate Ratio (Plasma Gas/Methane)	Quenching Method
This Work	Ar	21	2.5-13.5	Water Spray
Anderson et al.	H ₂	19	0.5	Water Spray
Freeman et al.	Ar	6	1 - 5	Adiabatic Expansion

Anderson らの結果とを比較図示すると Fig. 5 のとおりである。両者は驚くほどよく一致し、水素プラズマの場合にも本実験式が適用できることが確認された。したがって、プラズマガスがアルゴンであっても水素でも反応管内で起っている現象

Fig. 5 Experimental Results and Theoretical Profile for Instantaneous Complete Mixing Model

は基本的には大きな違いはないものと考えられる。

次に、メタン 4 l/min, アルゴン 21 l/min の場合の完全混合について計算した結果を同図 (Fig. 5) に図示したが、実験結果とおおよそ一致している。しかし、実験結果のこう配と計算結果のこう配との間には実験や計算の誤差では説明できない不一致が明らかに認められた。

完全混合モデルは反応速度律速のモデルのなかでもっとも簡単に計算上は便利であるが、実際の混合現象はメタンがノズル出口で1回で全部混合 (完全混合モデル) するよりはノズル出口からある距離までの間で段階的に全部混合 (段階的混合モデル) するほうに近いために、実験値のこう配が完全混合モデルのこう配と一致を示さなかったのではないかと考えられる。すでに著者らは各種実験結果からの定性的な推論によって、メタンはノズルから約 50 mm までの間でプラズマガスに全部混合するとした⁷⁾。

6 段階的混合

Fig. 6 に、段階的混合と完全混合の計算結果、著者らの実験結果と層流拡散律速を結論した Freeman ら⁷⁾の実験結果をそれぞれ比較図示した。

段階的混合モデルとして、2段階 (ノズル出口で供給メタンの 1/2 が混合し、30 mm の位置で残りのメタンが混合)、3段階 (ノズル出口で 1/3 メタン、20 mm で 1/3 メタン、40 mm で 1/3 メタン混合)、6段階 (ノズル出口、10、20、30、40、

Fig. 6 Experimental Results and Theoretical Profiles

50 mm でそれぞれ 1/6 ずつ混合) および 8 段階 (ノズル出口から 52.5 mm までの間で等間隔に 1/8 ずつ混合) の 4 種を選んで計算した。各計算結果は Fig. 6 に図示してあるように、この配は完全混合のそれよりもかなり小さくなるので、送入メタンがプラズマジェットに混合する場合にノズル出口で 1 回で完全混合するか、数回にわかれて完全混合するかという混合モデルの相違によっても反応率は影響を受けることがわかる。

次に、段階の数が増すにつれてこの配は減少するが、6 段階以上ではその減少はもはや無視できるようである。8 段階のこの配と実験値のこの配とを比較すれば、両者は非常に一致を示している。したがって、著者らのプラズマジェット反応管内での反応様相は、ノズル近傍の反応管上部 (ノズルから約 50 mm までの範囲) で送入メタンが高温プラズマジェットに段階的混合モデルに近い形で完全に混合する反応速度律速であると結論することができる。これは、各種実験結果の定性的考察から得られた前報の結論が速度論的考察からも支持されたことを意味するものである。また、アルゴンプラズマジェットに対するヘリウムの混合を直接検討した Grey らの報告⁹⁾では、乱流プラズマジェットの場合には約 25 mm までの間で完全に混合し、層流の場合でも約 75 mm までの間で混合がおおよそ終了したことを述べている。

7 混 合 過 程

著者らは Anderson らの結果も含めて段階的混合であると結論したが、Freeman らがかれらの実験で得た層流拡散律速の結論まで否定しようとは考えていない。ただ、速度論的解析の立場からは次のように指摘することはできよう。

Freeman らは著者らの反応管よりも非常に細い (管径比 1/3 に相当) 反応管を用いて層流拡散律速を結論したが、その根拠は (1) 実験結果が完全混合の反応速度律速の計算値よりも非常に小さく、(2) 実験結果は層流拡散律速モデルで整理されたということである。しかし、前記 (1) の矛盾はかれらが反応速度の計算において反応熱 (吸熱) を無視したために生じたのであって、Fig. 6 に示したように、右上の実験値以外のかれらの結果はむしろ段階的混合の反応速度律速の計算結果によく一致している。したがって、残された根拠は、平衡温度の高いときの実験値のこの配が段階的混合の計算結果のこの配よりも非常に小さいという点につきてしまう。この意味で、かれらの実験結果のなかで平衡温度最大な右上の一実験値は決定的に重要である。パラツキの大きいことが気になるが、右上の 1 点を重視すれば Freeman らの反応管内では本実験の場合とちがう現象が起っていると考えなければならない。

次に、混合律速に関連すると思われる著者らの実験的観察を補足しておく。供給パワーが増加するにつれて反応率はしだいに増大して 100% に達し、それ以上のパワーでは未反応メタンは認められないはずであるが、実際にはかなり過大なパワーを供給したときに未反応メタン (反応率 100% 以下) が認められ、低パワー時とは全くちがう別の現象が生起した。これはすでに報告した反応管径が過大 (約 38 mm) な場合²⁾あるいは反応管長が過小 (約 50 mm) な場合³⁾と同様にプラズマジェットが管壁までひろがりきれないで供給メタンの一部が管壁にそって逃げざるためであり、このような場合にはプラズマジェットに対する混合が反応率に支配的な影響を与えられ、Freeman らが平衡温度最大な実験値を得たときの状態が著者らのこの高パワー時の混合律速に近い現象とどのような関係にあるかは残念ながらわからない。要するに、極端な実験条件下では上記のような混合律速に近い現象が認められ、また著者らの結論は基本的には混合の影響が無視できないことを意味している。管径が非常に細い Freeman らの実験では混合律速的な現象が起っている可能性はありうると著者らは考えている。

8 む す び

プラズマジェット反応器内で起る現象は複雑であるために定量的な取扱いはたいへん難しいが、それを解明するのに大別して速度論的解析法と混合に着目して解析する方法とがある。今回前者の立場から検討してみたが、ノズル出口で送入メタンが完全に混合するというモデルでは説明はできず、ノズル出口からある距離までの間で段階的に混合するという常識的な結論が得られた。しかし、この結果はいいかえれば混合過程が影響を与えることを意味するものであるから、後者の立場からの説明はいぜんとして今後に残された課題であるように思われる。

文 献

- 1) 寺沢, 萩原, 上岡, 河嶋, 石油誌, **10**, (2), 124 (1967).
- 2) 寺沢, 片桐, 青柳, 石油誌, **10**, (2), 130 (1967).
- 3) Schneider, I.A., *Z. Phys. Chem.*, **220**, 199 (1962).
- 4) Hougen, O.A., Watson, K.M., "Chemical Process Principles", Vol. 1, Chap. 8, p. 212, (1954) Wiley, New York.
- 5) Kobe, K.A., Long, E.G., *Petrol. Refiner*, **28**, 133 (1949).
- 6) Anderson, J.E., Case, L.K., *Ind. Eng. Chem., Process Design Develop.*, **1**, 161 (1962).
- 7) Freeman, M.P., Skrivan, J.F., *A.I. Ch. E. Journal*, **8**, 450 (1962), Document 7214 with the American Documentation Institute, Photoduplication Service, Library of Congress, Washington 25, D.C.
- 8) Grey, J., Sherman, M.P., Williams, P.M., Fradkin, D.B., *AIAA Journal*, **4**, 986 (1966).