

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	熱プラズマ中における化学反応の制御に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	関口秀俊
Author(English)	HIDETOSHI SEKIGUCHI
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第2146号, 授与年月日:1990年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: , Report number:甲第2146号, Conferred date:1990/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

学位論文

熱プラズマ中における化学反応 の制御に関する研究

平成元年11月

東京工業大学大学院
理工学研究科
化学工学専攻

関口 秀俊

目次

第1章	緒言	1
1. 1	はじめに	1
1. 2	熱プラズマに関する既往の研究	3
1. 3	本研究の目的および構成	6
第2章	実験	9
2. 1	実験装置	9
2.1.1.	熱プラズマ発生装置	9
2.1.2.	反応部、クエンチング部、冷却部	14
2. 2	生成物の分析装置および分析法	14
2.2.1.	ガスクロマトグラフ	14
2.2.2.	NO _x アナライザー	15
2.2.3.	ガス検知管	15
2.2.4.	その他の分析	15
2. 3	実験方法および実験条件	15
<PART 1> 反応の物理的制御 -熱的クエンチング-		19
第3章	熱プラズマによるCO ₂ の分解	20
3. 1	平衡組成	20
3. 2	実験結果	23
3. 3	1次元数値解析	26
3.3.1.	モデルと基礎式	30
3.3.2.	反応速度	30
3.3.3.	物性値および伝熱係数	32
3.3.4.	計算条件および計算手順	33
3.3.5.	計算結果および考察	35
3. 4	2次元数値解析	44
3.4.1.	モデルと基礎式	44
3.4.2.	反応速度	47
3.4.3.	物性値	49
3.4.4.	計算条件および計算手順	50
3.4.5.	計算結果および考察	50
3. 5	要約	64
第4章	熱プラズマによるNOの合成	70
4. 1	平衡組成	70

4. 2	実験結果	71
4. 3	1次元数値解析	75
4.3.1.	モデルと基礎式	75
4.3.2.	反応速度	75
4.3.3.	物性値および伝熱係数	79
4.3.4.	計算条件および計算手順	79
4.3.5.	計算結果および考察	79
4. 4	2次元数値解析	83
4.4.1.	モデルと基礎式	86
4.4.2.	反応速度	86
4.4.3.	物性値	86
4.4.4.	計算条件および計算手順	86
4.4.5.	計算結果および考察	86
4. 5	1次元モデルの有効性の検討	99
4. 6	要約	107

<PART 2> 反応の化学的制御 -添加ガスの効果- 1 1 0

第5章	熱プラズマによる CO_2 の分解反応における 添加ガスの影響	1 1 1
5. 1	O_2 添加	111
5.1.1.	平衡組成	111
5.1.2.	実験結果	111
5.1.3.	計算結果および考察	113
5. 2	CO 添加	120
5.2.1.	平衡組成	120
5.2.2.	実験結果	123
5.2.3.	計算結果および考察	123
5. 3	H_2 添加	132
5.3.1.	平衡組成	132
5.3.2.	実験結果	134
5.3.3.	計算結果および考察	139
5. 4	CH_4 添加	146
5.4.1.	平衡組成	146
5.4.2.	実験結果	149
5.4.3.	計算結果および考察	153
5. 5	C_2H_6 添加	161
5.5.1.	平衡組成	161
5.5.2.	実験結果	164
5.5.3.	計算結果および考察	164
5.5.4.	$\text{H}_2, \text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_6$ 添加の比較	169

5. 6 要約	174
第6章 熱プラズマによる C_2H_2 の合成	180
6. 1 平衡組成	180
6. 2 実験結果	187
6. 3 平衡組成からの推算	191
6. 4 1次元数値解析	201
6. 5 重油分解	222
6. 6 要約	228
<PART 3> クエンチング過程	235
第7章 クエンチング温度による推算法	236
7. 1 冷却時定数 τ_c	236
7. 2 反応時定数 τ_r	237
7. 3 クエンチング温度の算出	241
7. 4 推算結果	243
7.4.1. CO_2 分解	244
7.4.2. NO 合成	244
7.4.3. O_2, CO 添加	248
7.4.4. H_2, CH_4, C_2H_6 添加	248
7. 5 要約	260
第8章 化学的クエンチングの考え方	268
8. 1 はじめに	268
8. 2 化学的クエンチングの考え方	269
8. 3 要約	271
第9章 結言	272
Appendix	274
Nomenclature	278
Literature cited	280
謝辞	

第1章 緒言

1. 1 はじめに

プラズマ(Plasma)という語は1927年に米国の化学者で放電物理学や電気力学の方面でも非常に著名なラングミュア(I.Langmuir)によって提唱された。彼は低圧水銀蒸気中の放電を研究中に、『長いガラス管内で低温の発光部を形成する電離気体はその全長にわたって均一な電氣的、光学的性質を有する』ということを見だし、これにプラズマという名称を与えた。以来、プラズマの研究は主に放電物理という立場より熱心に進められることになった。ほぼ同じ頃に、オーロラ現象や宇宙空間物質の99.9%以上がプラズマ状態であると認識され、地球物理学や天文学の分野においてもプラズマに関する研究が進められた。1950年代に入るとプラズマは、人工太陽と呼ばれる核融合に関連しさらに注目を浴び、世界の方々に研究が行われた。1960年代には核融合の実現のために、プラズマの研究はより基礎的に広範囲にわたって進められると同時に、MHD発電やプラズマジェットなどプラズマに関する応用研究も行われた。そして現在プラズマは核融合からLSIや新素材の作成にいたるまで広い範囲で研究、実用化されている。

プラズマを最も簡単に定義すれば『巨視的にみて電氣的に中性な電離気体』といえる。また、プラズマは第4の相といわれる。低温で固体の物質も温度の上昇とともに液体、気体となりそして電離が起こればプラズマとなる。こう呼ばれるのはこれらの固、液、気体の状態と比べると多くの点で異なった行動をするためである。

プラズマにはいろいろな種類がある。核融合に用いられるようなプラズマは完全電離状態を目指したもので、強電離プラズマ(Fully ionized plasma)といい、グロー放電によって生ずるプラズマは電離度がせいぜい数%以下なので大部分が未電離の中性気体粒子を含み、弱電離プラズマ(Weakly ionized plasma)と呼ばれている。ア

ーク放電でのプラズマはこの中間であり、部分電離プラズマ(Partially ionized plasma)と呼んでいる。

Fig.1-1 は圧力と温度の関係を示したものである¹⁾。圧力が数十 Torr 以下では電子と気体粒子(原子や分子)との衝突回数が少ないため、電子は高温となるが気体粒子は比較的低い温度の状態で存在し、それ故、熱的に

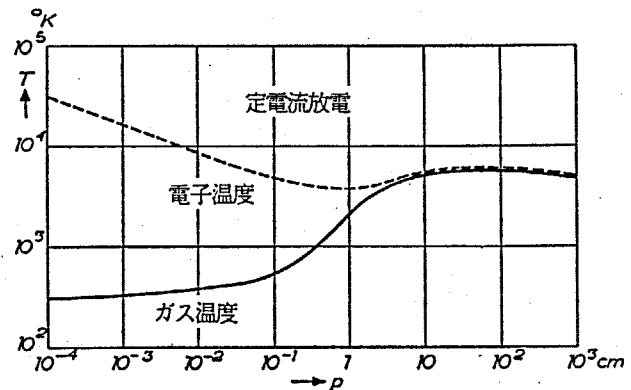


Fig.1-1 温度と圧力の関係

非平衡状態のプラズマであり、低温プラズマと呼ばれる。このようなプラズマは直流グロー放電や低圧での高周波、マイクロ波放電を用いて発生できる。圧力を増加させていき、約100Torr 以上では電子温度、気体粒子の温度とも同じになる。これは電子と気体粒子との衝突回数が多くこれらの間のエネルギー分布は一樣となるためであり、ほぼ熱平衡状態になる。このようなプラズマは熱プラズマと呼ばれている。

この熱プラズマの特徴は、(1) プラズマ全体が高温で熱容量が大きく被熱物体をすばやく加熱できること、(2) 高活性であるラジカルの生成が容易でありこれを化学反応に利用できること、(3) 電離気体であるので電磁場によって制御が可能であること、(4) プラズマ作動ガスを変えることで不活性、還元、酸化雰囲気などが自由に選べること、などがあげられる。

熱プラズマの発生方法としては手軽な直流アーク放電を用いることが多い。アーク放電は陰極からの熱電子によって持続され、電圧は10~数十V、電流は100~1000A となる。電極の汚染をなくすために無電極高周波放電を用いて熱プラズマを発生する方法もあり、クリーンなプラズマなので汚染を嫌う場合には適している。その他、衝撃波管やレーザービームによっても熱プラズマを発生することが

できる。

1. 2 熱プラズマ化学に関する既往の研究

上で示した特徴を持つ熱プラズマは物質の処理や化学反応などに利用されており、総称して熱プラズマ化学、熱プラズマプロセッシングと呼んでいる。これには、プラズマ溶接やプラズマ切断など加工に用いたり、鉍石還元などの高温冶金、融点の高いセラミックスをコーティングし耐食、耐熱性を増加させるプラズマ溶射など金属関連分野では実用化されているものが多い。一方、熱プラズマを高温化学反応に用いるケースとして、アセチレンや酸化窒素などの合成や窒化珪素などのセラミックスの超微粒子の製造などがある。これらの気相熱プラズマ化学の研究は、ここ数年来新素材との関連からさかんに行われるようになってきた。

気相熱プラズマ化学の研究は古くは炭化水素からのアセチレン合成が最も注目されていた。まだ、石油化学の基盤がアセチレンであった1961年にLeutnerら²⁾がアルゴンプラズマジェットを用いてメタンからアセチレンを合成した実験例を示し、これを契機としてその後、熱プラズマを用いた化学合成は急速に発展していった。そして現在にいたるまでアセチレン合成に関連するものとして、メタンの分解³⁻⁸⁾、カーボンとメタンや水素からの合成^{9,10)}、その他の炭化水素の分解¹¹⁻¹³⁾、石炭の分解¹⁴⁻²³⁾、重油の分解²⁴⁾など数多くの研究が行われた。これらと平行して無機化合物の分解や合成も研究された。生成物がガスの場合は、シアン化合物²⁵⁻²⁷⁾、ふっ化窒素²⁸⁾、オゾン²⁹⁾、酸化窒素³⁰⁻³³⁾の合成やアンモニア³⁾や二酸化炭素³⁴⁻³⁷⁾の分解などがある。一方、生成物が固体の場合は、モリブデン鉍の分解³⁸⁾、ジルコニアの塩素化³⁹⁾、珪素⁴⁰⁾やチタン²³⁾の生成などがあげられる。また最近では、セラミックス超微粒子の合成(TiC ⁴¹⁾, Si_3N_4 ⁴²⁾, SiC ⁴³⁾)やダイヤモンド状炭素膜の生成⁴⁴⁾なども研究されている。

このように幅広い分野で気相熱プラズマ化学は研究されているが、

これらのほとんどが実験条件や装置形状などの実験的検討が主である。理論的考察を行っているものもあるが、その多くは平衡論をもとにしたものである。これは、熱プラズマの温度が非常に高く反応速度が速いために平衡状態にすばやくなると考えられ、またデータの乏しい反応速度定数も必要ないためであろう。気相熱プラズマ化学において平衡論を用いた推測は反応系を概観するには適当な方法であり、いろいろな反応系について検討している例⁴⁵⁻⁴⁷⁾もある。ところが、熱プラズマを用いた酸化窒素の合成³⁰⁻³³⁾や珪素の生成⁴⁰⁾では平衡組成からでは推測できない結果が得られており、速度論的な検討が必要とされてきている。速度論的な検討はアンモニア³⁾やメタン^{3, 4, 8)}の分解、酸化窒素の合成^{32, 33, 48)}、珪素の生成⁴⁰⁾に関して行われているが、いずれも1次元モデルでの解析であり、また反応モデルもシンプルな場合が多い。一般に熱プラズマを用いた反応においては、水冷管などの装置形状を考えると中心と壁付近との間に大きな温度勾配があり、それによって生成物の半径方向分布が生じるため、軸方向のみの1次元モデルでの解析では不十分であり、軸、半径両方向の分布を考慮した2次元モデルでの解析が望ましいが、解析の複雑性から現在のところ反応を含まない場合での解析^{49, 50)}がみられる程度である。

またプラズマによる超微粒子製造では、気相から粒子が生成され则认为られているが、この生成の機構に関しては、エアロゾルの分野での研究⁵¹⁾や燃焼学の分野でのすす生成の研究⁵²⁻⁵⁶⁾などがあるが、プラズマを用いた場合の研究⁵⁷⁻⁵⁹⁾は近年になって始められているのが現状である。

ところで、熱プラズマプロセスにおいては、生成物が高温状態にあるためにそれを冷却する過程、すなわちクエンチング過程が最終生成物と大きな関わりを持つ^{48, 60, 61)}。いいかえると、クエンチング過程によって生成物の組成は制御される。上述した研究の中にはこのクエンチング過程について実験的検討を行っているものもあり、この過程の重要性を述べているが、どれも定性的な議論が多い。

その中でAmmannら⁴⁸⁾は、酸化窒素の合成においてクエンチングの効果が転化率に与える影響を検討している。

実際にクエンチングを行う方法はFig.1-2に示すように大きく2つにわけられる。1つは物理的に行う方法であり、熱を奪うことでクエンチングを行う熱的クエンチング、断熱膨張を利用し、熱のかわりに仕事量としてエネルギーを取り出す機械的クエンチングがある。熱的クエンチングの方法としては水冷管、流動層、ガスミキシング、リキッドスプレーなどがあげられておりそれぞれの冷却能力が検討されている^{62, 63)}。機械的クエンチングに関してはタービンを用いる方法が提案されている²⁴⁾。物理的クエンチングは温度を下げることによって反応速度を低下させてクエンチングを行う方法であり、反応速度の速度定数に変化する。

一方、もう1つの方法は化学的にクエンチングを行う方法であり、これは反応系に第3物質を加え反応を制御しようとするものである。つまり、化学的クエンチングとは反応速度の濃度項に作用してクエンチングを行う方法である。物理的クエンチングでは、温度変化を通して速度定数を、しかも正逆反応速度とも低下させるのに対し、化学的クエンチングは濃度項の作用により、一方の反応速度を低下させてクエンチングを行う。また、逆に一方の反応速度を増大させて目的生成物の収率を上げることも可能であり、これらを含めて化

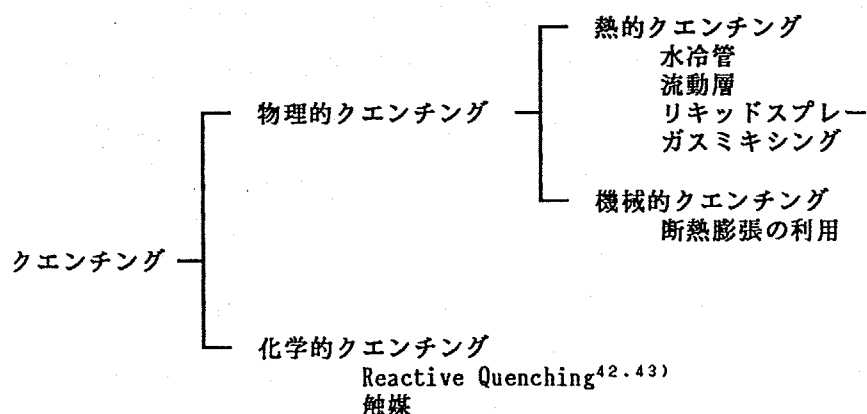


Fig.1-2 クエンチング法の分類

学的クエンチングと考えれば、この方法の効果は大きいと期待される。また物理的クエンチングとの併用により、さらにクエンチングの効果をも高めることも予想される。しかし、化学的クエンチングに関する研究はあまり行なわれておらず、明石ら^{42,43)}のReactive Quenchingがこれに含まれるかと思われる。

このように、熱プラズマプロセス、特に気相熱プラズマ化学においてクエンチング過程の重要性は指摘されながらも定性的な研究が多く、この過程について厳密に取り扱ったものは少ない。

1. 3 本研究の目的および構成

この研究の目的は、熱プラズマ中の化学反応がクエンチング過程で代表される物理的、化学的制御によって受ける効果についての知見を得ることである。そこで熱プラズマ実用プロセスの代表的な装置の1つである熱プラズマの管内流中での処理、主にガス反応について、反応速度定数などのデータが豊富である4種類の反応系をモデルにして、生成物の転化率に与える影響を実験的、理論的な検討を行い考察した。以下に本研究の概要について述べる。

第2章では本研究で用いた実験装置や熱プラズマ発生装置、生成物の分析法について述べる。

<PART1>では物理的制御について検討する。第3章では CO_2 の熱プラズマ分解反応をモデル反応とし、物理的制御である熱的クエンチング過程が CO への転化率に与える影響を実験的に検討するとともに、1次元、2次元モデルによる反応の数値解析を行い、この過程の反応への効果を考察する。第4章ではモデル反応として NO の熱プラズマ合成を用いて同様な検討を行う。

<PART2>では化学的制御について検討する。第5章は CO_2 の熱プラズマ分解反応において5種類のガスを添加し CO への転化率の影響を検討する。さらに、数値解析によって添加ガスの化学的效果について考察する。第6章は CH_4 の分解による C_2H_2 の熱プラズマ合成反応を例にとり、 H_2 ガス添加の化学的效果について検討し、すすの生成、

成長機構を含めた反応の数値解析を行った結果について述べる。また応用例として重油の分解を行い、 CH_4 の分解と比較をする。

〈PART3〉ではクエンチング過程について考察する。第7章では熱的クエンチング過程の評価法として、クエンチング温度を用いた推算法を提案し、この方法の有効性について考察する。第8章では〈PART2〉の結果をふまえて化学的クエンチングについてその考え方と可能性について言及する。

第9章ではこの研究の成果を総括する。

なお、Fig.1-3に各章の対応関係を示す。

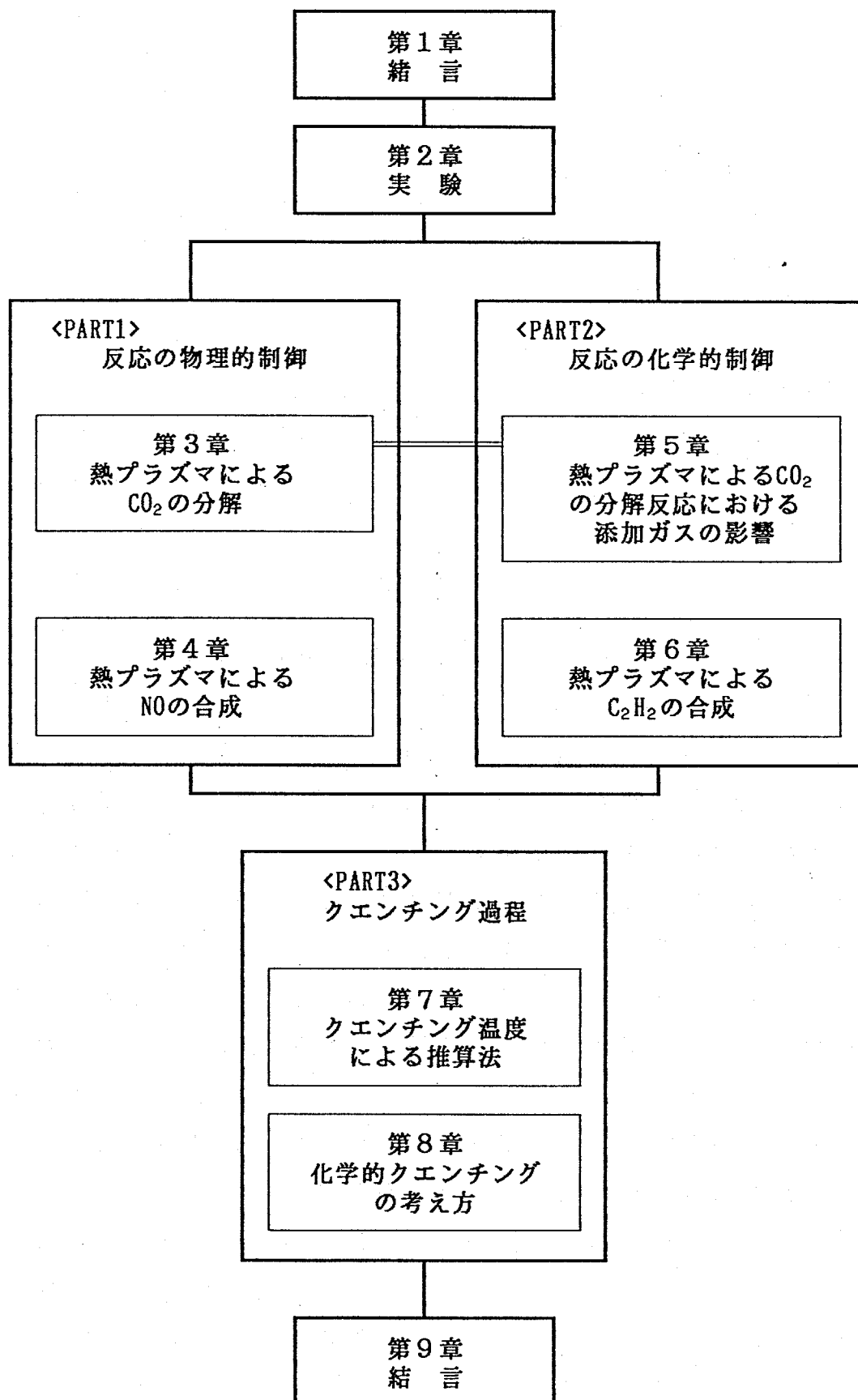


Fig.1-3 各章の対応関係

第2章 実験

この章では本研究に用いた実験装置ならびにその方法、生成物の測定、分析方法について述べる。

2. 1 実験装置

実験装置の概略図をFig.2-1に、全体の写真をFig.2-2(a)に示す。装置本体は上部より熱プラズマ発生部、反応部、クエンチング部、冷却部の4つより構成される。また、付随する装置としてはマイクロフィーダー、ガスクロマトグラフ、NO_x アナライザー、排気管などがある。以下にそれらの詳細について述べる。

2.1.1. 熱プラズマ発生装置

熱プラズマ流の発生には内径8mmの銅製ノズル状陽極と直径6mmのタングステン陰極との間での直流アーク放電を用いた。この部分をFig.2-3に示す。作動ガスはアルゴンガス(純度 99.99%以上)を使用し、ロータメーターを通して所定流量のガスを放電部へ流入させた。アルゴンガス流量と放電電力を変化させることによって、陽極ノズル出口には7000~14000Kの高温を得ることができる。実験は比較的安定な熱プラズマが得られることが確認されているアルゴン流量と放電電力で行った。陽極、陰極とも熱から保護するために水冷されている。

Fig.2-2(b)に示すように、放電室はアクリル樹脂製でアルゴンガス流入用のノズルが取り付けられている。また、陰極を支持する部分には磁器製のつぼを、陽極入口付近には磁器製パイプを取り付け異常放電を防いでいる。

熱プラズマ流発生用電源(Fig.2-4)は、電源とRC平滑回路から構成され、陽極側をアースにしてある。放電電流と放電電圧はそれぞれ電流計、電圧計で測定している。また、放電開始のために高周波

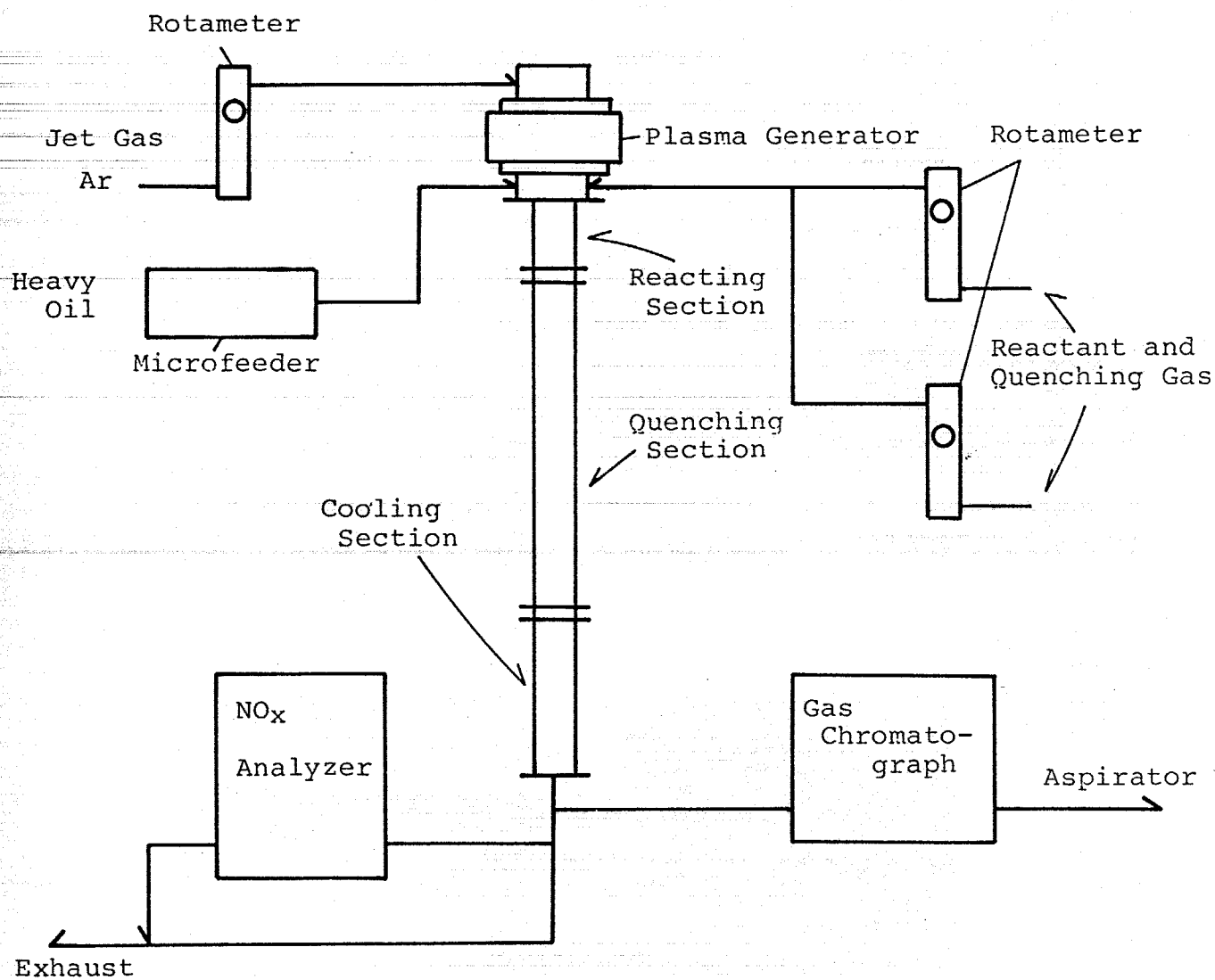
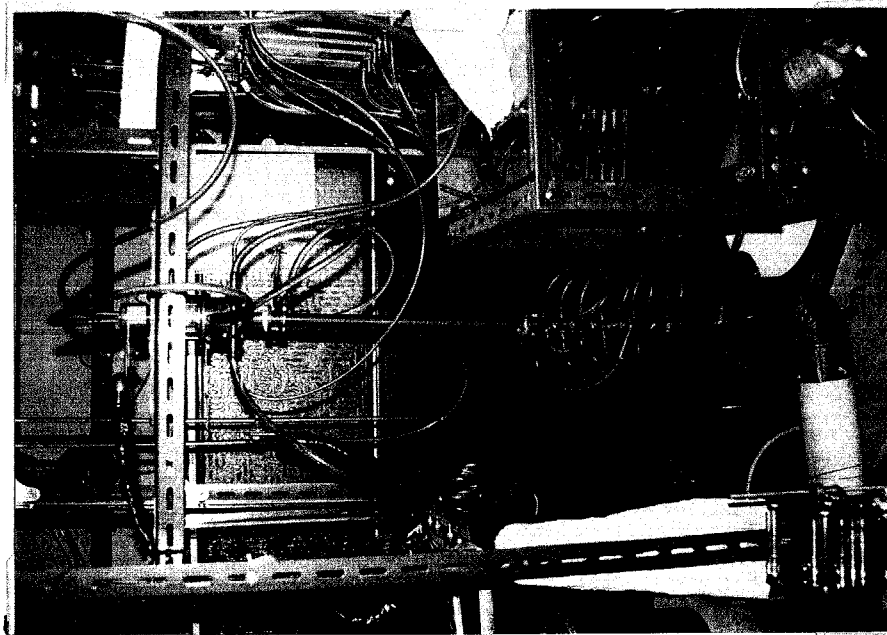
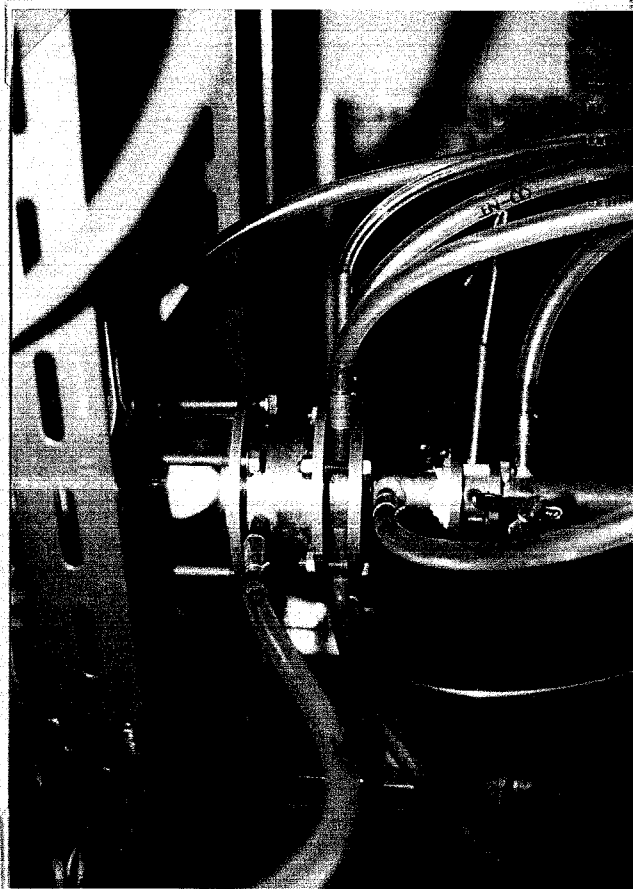


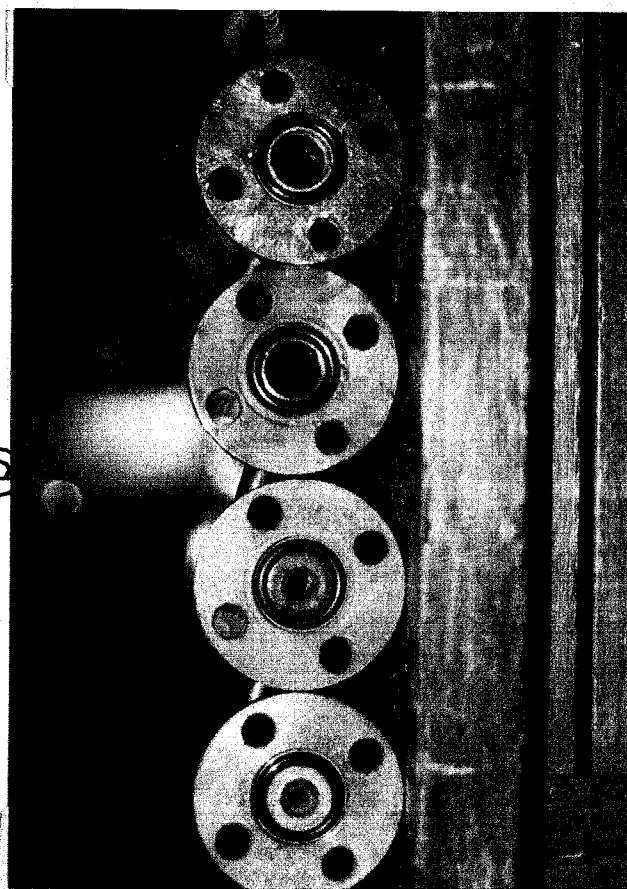
Fig.2-1 Experimental apparatus.



(a)



(b)



(c)

Fig.2-2 Photographs of experimental apparatus;
(a) the whole, (b) plasma generator,
(c) quenching tubes.

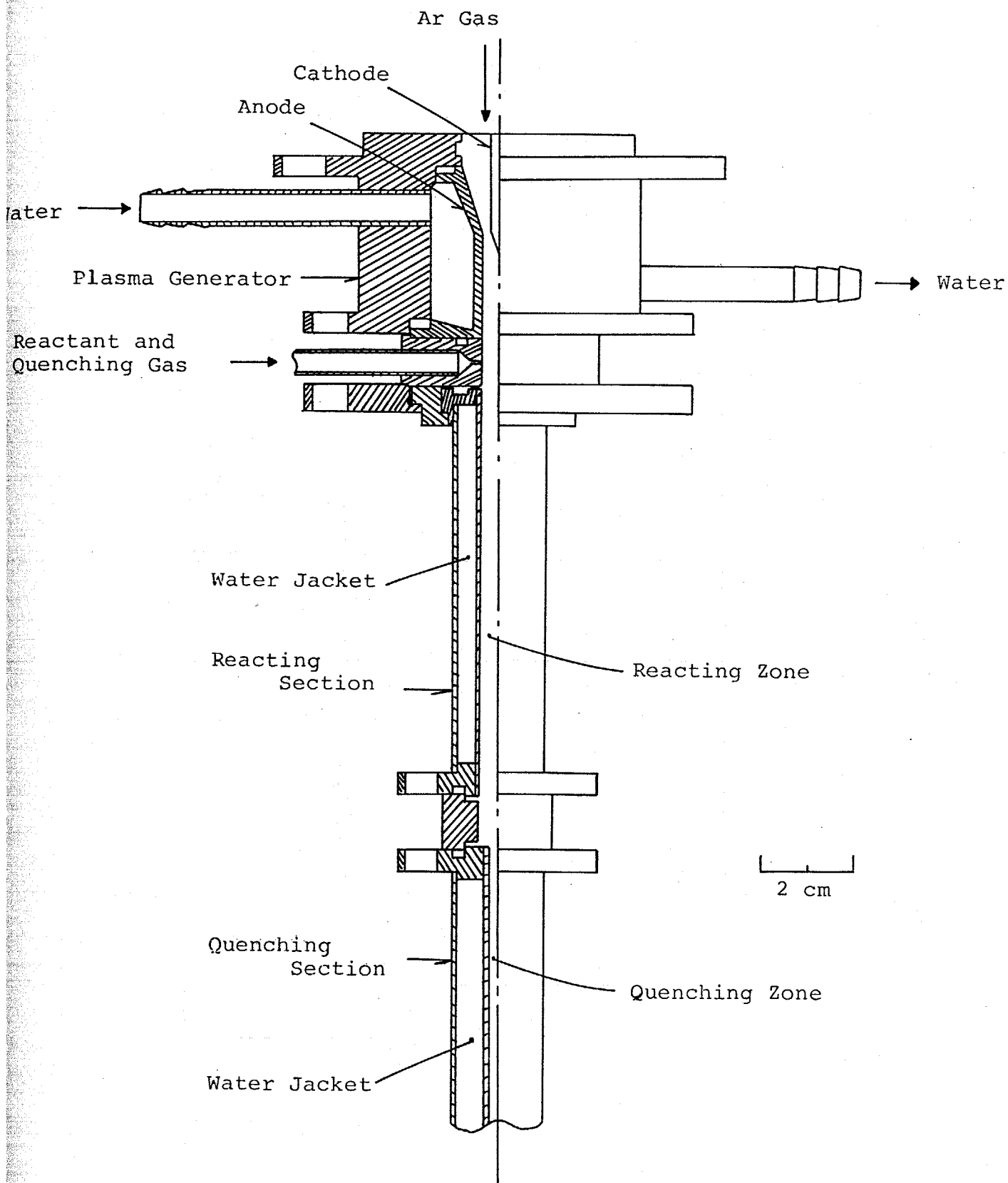


Fig.2-3 Sectional diagram of plasma generator and reacting tube.

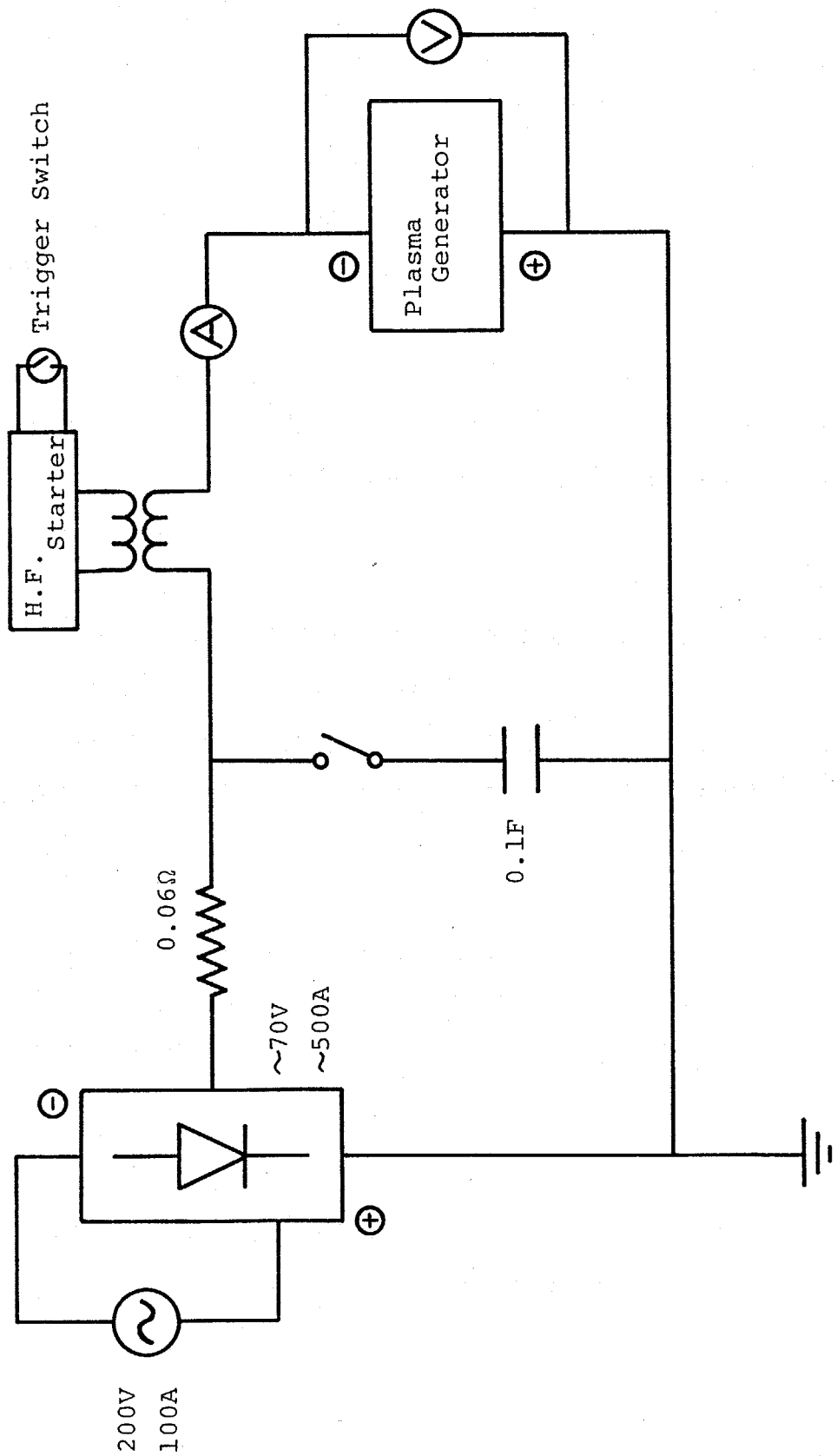


Fig.2-4 Electrical circuit for plasma generator.

放電を利用したスターターを組み込んである。

2.1.2. 反応部、クエンチング部、冷却部

反応部には内径8mm、長さ50mmの銅製水冷二重管を用い、ガス供給ピースをはさんでプラズマ発生装置の下部に取り付けた(Fig. 2-3)。供給ピースは熱プラズマ流に垂直に反応ガスを供給するため、0.5mmのガス供給孔を持つ銅製水冷ブロックを使用している。また、この供給孔と反対側に液体を供給するために注射針が取り付けられているものもあり、実験により交換して使用した。なお、クエンチング管との接続に内径8mm、長さ10mmの銅製ジョイントを用いているので反応部の長さは60mmとなる。

クエンチング部は長さ400mmの銅製水冷二重管であり、冷却速度を変化させるために、内径4, 6, 8, 10mmの4種類の二重管を用いた(Fig. 2-2(c))。なお、管材質の影響をみるために内管がステンレス管のものも用意した。

冷却部は、反応生成ガスがクエンチング管以降でも多少温度が高いため冷却するために設けたもので、長さ250mm、内径18mmの銅管に外径6mmの水冷パイプを串刺し状に通した冷却管である。

その他の付随装置として、マイクロフィーダーは液体を反応部に供給するためのものである。ガスクロマトグラフ等の分析装置に関しては次に述べる。

2. 2 生成物の分析装置および分析方法

生成物は主にガスであり、第6章で述べる C_2H_2 合成の場合のみ固体であるすすの生成がみられた。ここでは、これら生成物の分析について述べる。

2.2.1. ガスクロマトグラフ

CO_2 分解(第3章、第5章)および C_2H_2 合成(第6章)でのガスの分析は主にガスクロマトグラフで行った。分離カラムには前者の場合はシリカゲルとモレキュラーシーブ13Xを、後者の場合はジメチル

ホルムアミド(DMF)をアルミナに担持させたものとモレキュラーシーブ13Xをそれぞれ直列にして使用し、中間セル方式としたものを用いた。成分の定量はピーク面積を測定し、予め測定してある相対モル感度とから算出した。Fig.2-5はCO₂分解で添加ガスとしてH₂を加えた場合(第5章)のガスクロマトグラフの一例である。

2.2.2. NO_xアナライザー

NO_xアナライザーはNO合成の場合(第4章)にガス分析装置として使用した。この装置は化学発光の強度より濃度を測定する装置であり、これによって、NO、NO_xの濃度が連続的に測定できる。

2.2.3. ガス検知管

ガス検知管は簡単にガスの濃度を測定する方法であり、これは測定しようとする成分ガス用の検知管に一定量、反応生成ガスを通気させてそのときの変色域の長さから濃度を求めるものである(北川式検知管)。これは、ガスクロマトグラフやNO_xアナライザーで測定できない成分の濃度測定に用いた。

2.2.4. その他の分析

C₂H₂合成の実験(第6章)のみ固体であるすすの生成が確認され、これについて成分組成、構造、形状をそれぞれ元素分析、X線回折分析、走査型電子顕微鏡写真(SEM)、透過型電子顕微鏡写真(TEM)にて分析した。

2. 3 実験方法および実験条件

実験は、まずアルゴンガスを所定流量流し高周波で放電を開始させる。放電が安定したことを確認した後、反応ガスや添加ガスを供給する。数分間この状態のままで待ち、その後に生成ガスをサンプリングし、組成を分析した。

Table 2-1 に実験条件を示す。これらは特に示さない限りすべての実験に対して共通であり、反応ガスの流量等に関しては各章を参

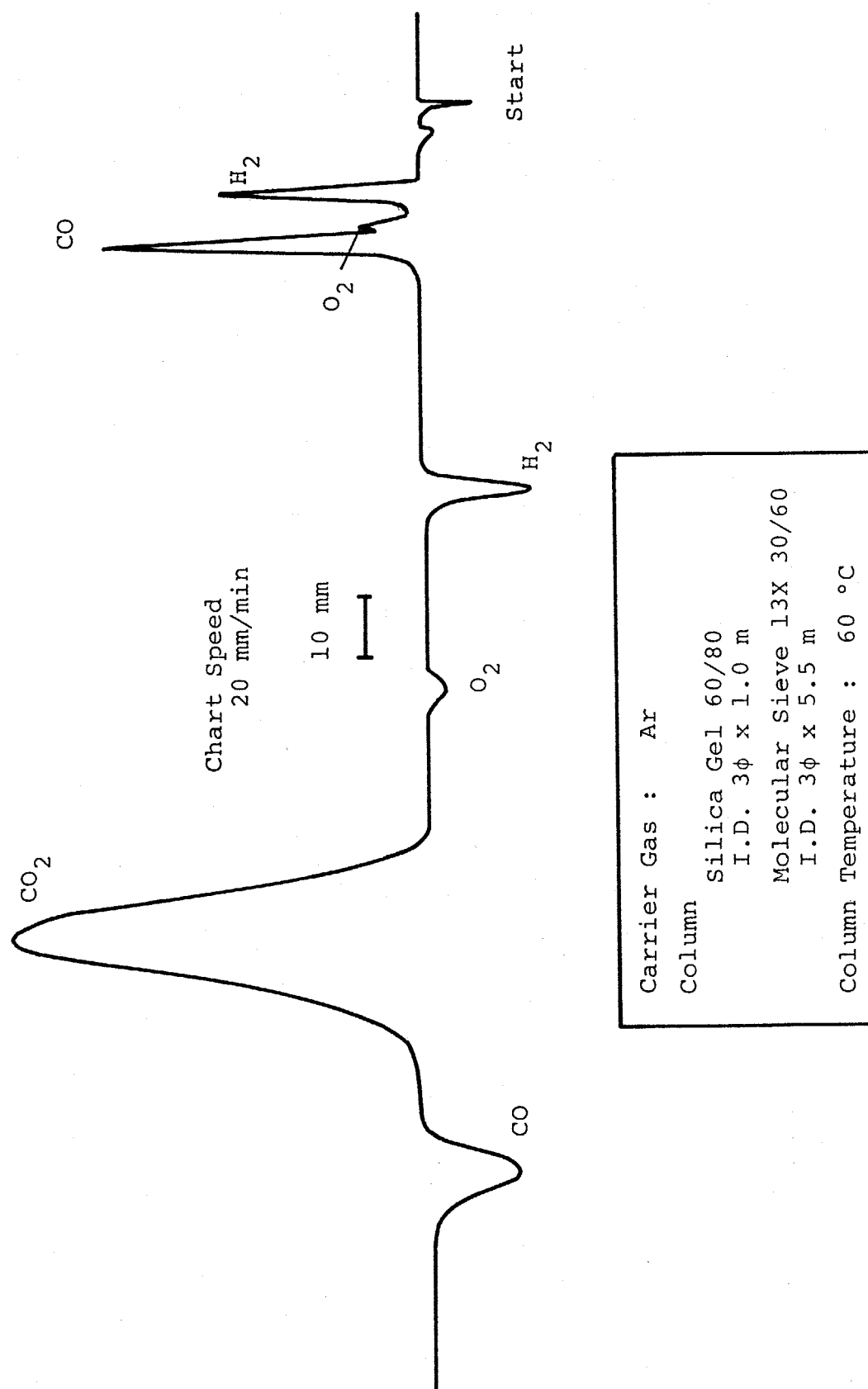


Fig.2-5 Example of gas chromatograph chart.

Table 2-1 Experimental conditions (common)

discharge current	200 A
discharge voltage	16-18 V
Ar jet gas flow rate	10 l/min (7.4×10^{-3} mol/s)
Reacting tube length	50 mm
inner diameter	8 mm
Quenching tube length	400 mm

照されたい。

<PART 1>

反応の物理的制御

－熱的クエンチング－

この部では熱プラズマ中の化学反応例として、 CO_2 分解(第3章)と NO 合成(第4章)をモデル反応として選び、これらの反応が物理的制御を代表する熱的クエンチングによってどのような影響を受けるかを実験的、数値解析的に検討し、これらの結果について述べる。

第3章 熱プラズマによるCO₂の分解

この章ではアルゴン熱プラズマを用いてCO₂の熱分解反応を行い、冷却速度を変化させることによって熱的クエンチング過程がCOへの転化率に与える影響を検討し、この過程の機構について考察した。

3. 1 平衡組成

熱プラズマを用いた化学反応では、熱プラズマが高温のために反応速度が非常に速いので、反応系を概観するのに平衡組成図が有用となる。そこで、CO₂ 分解における温度に対する平衡組成を計算した。

生成物には、C, C₂, CO, CO₂, O, O₂, Ar の7成分を考えた。構成原子に対して

$$\frac{C}{Ar} = \frac{F_{CO_2,0}}{F_{Ar,0}} \quad (3-1)$$

$$\frac{O}{Ar} = \frac{2F_{CO_2,0}}{F_{Ar,0}} \quad (3-2)$$

の関係が成立する。そして各成分の分圧は次にあげる平衡定数によって関係づけられる。

$$CO_2 = CO + O \quad K_{p1} = \frac{P_{CO} P_O}{P_{CO_2}} \quad (3-3)$$

$$O_2 = O + O \quad K_{p2} = \frac{P_O^2}{P_{O_2}} \quad (3-4)$$

$$CO = C + O \quad K_{p3} = \frac{P_C P_O}{P_{CO}} \quad (3-5)$$

$$C_2 = C + C \quad K_{p4} = \frac{P_C^2}{P_{C2}} \quad (3-6)$$

そして全圧をPとすれば

$$P_{Ar} + P_{CO2} + P_{CO} + P_O + P_{O2} + P_C + P_{C2} = P \quad (3-7)$$

となる。これらの式を各温度Tについて解くことによって各成分の分圧が求められ、次式により

$$X_i = \frac{P_i}{P} \quad (3-8)$$

モル分率が求められる。

ここで、平衡定数 K_p の計算には次の関係を用いた。

$$\ln K_p = - \frac{\Delta G}{RT} \quad (3-9)$$

$$-\Delta G = \sum_i \nu_i G_i \quad (3-10)$$

$$G_i = H_i - TS_i \quad (3-11)$$

$$H_i = H_{i, Ts} + \int_{Ts}^T C_{p,i} dT \quad (3-12)$$

$$S_i = S_{i, Ts} + \int_{Ts}^T C_{p,i} / T dT \quad (3-13)$$

式中、 $G_i, H_i, S_i, C_{p,i}$ はそれぞれ i 成分のギブスの標準自由エネルギー、標準エンタルピー、標準エントロピーおよび定圧比熱である。計算に用いた熱力学データは JANAFのTable⁶⁴⁾より引用した。ただし比熱に関して6000K以上のデータは外挿した。

Fig.3-1にArとCO₂の混合物の温度に対する平衡組成を示す。計算は全圧を1気圧として行った。点線部は比熱を外挿した温度範囲である。図よりCO₂は2000Kぐらいから分解し、CO, O, O₂が生成される。またCOは約6000Kより分解が始まる。3000K以上でO₂の解離が顕著と

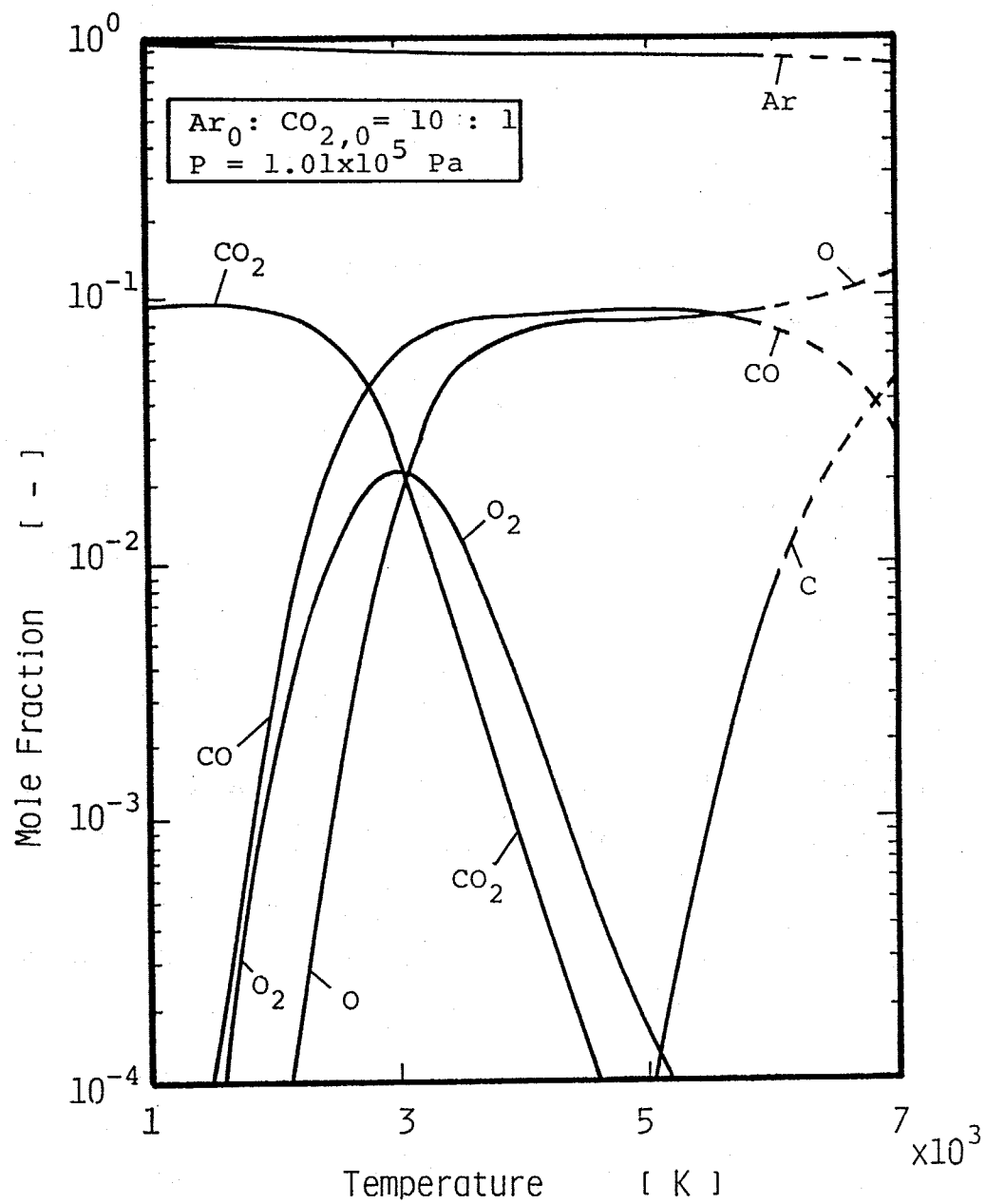


Fig.3-1 Thermal equilibrium for CO₂.

なり、系の成分はほとんどAr, CO, Oの3種類となる。さらに3000K付近でO₂の濃度が最大値をとることもわかる。なお、固体炭素C(S)はCの分圧が低いので析出せず、C₂は濃度が小さく図には表われていない^{・1}。

次にCOへの転化率をCベースで

$$\theta_{CO} = \frac{X_{CO}}{X_{CO} + X_{CO_2} + X_C + 2X_{C_2}} \quad (3-14)$$

のように定義し、温度に対して平衡状態での転化率（以下平衡転化率と呼ぶ）の関係を示した図が Fig.3-2である。平衡転化率は2000Kぐらいから急激に上昇し、4000Kでほとんど1に近くなる。すなわちCO₂の分解反応は約2000Kで始まり4000Kぐらいでほぼ完了することがわかる。同一温度ではCO₂の流量が多いと転化率が低い。これは、CO₂の分解反応を



と考えると非等モル反応であり、全圧を1気圧としているため初期流量比 $F_{CO_2,0}/F_{Ar,0}$ の値が増えるとCO, O₂の分圧が増し、その結果、平衡が左に移動し転化率が下がる。

以上、平衡組成について検討し、熱プラズマを用いて十分にCO₂の分解反応が行われると予測される。

3. 2 実験結果

実験はクエンチング管内径4, 6, 8, 10mmの4種類を用いて行い、冷却速度を変化させてCOへの転化率の影響を見た。実験条件をTable 3-1に示す。

^{・1} C₃, C₄, C₅, C₂O, C₃O₂, O₃も考慮にいった計算も行ったがこれらすべてほとんど0であった。

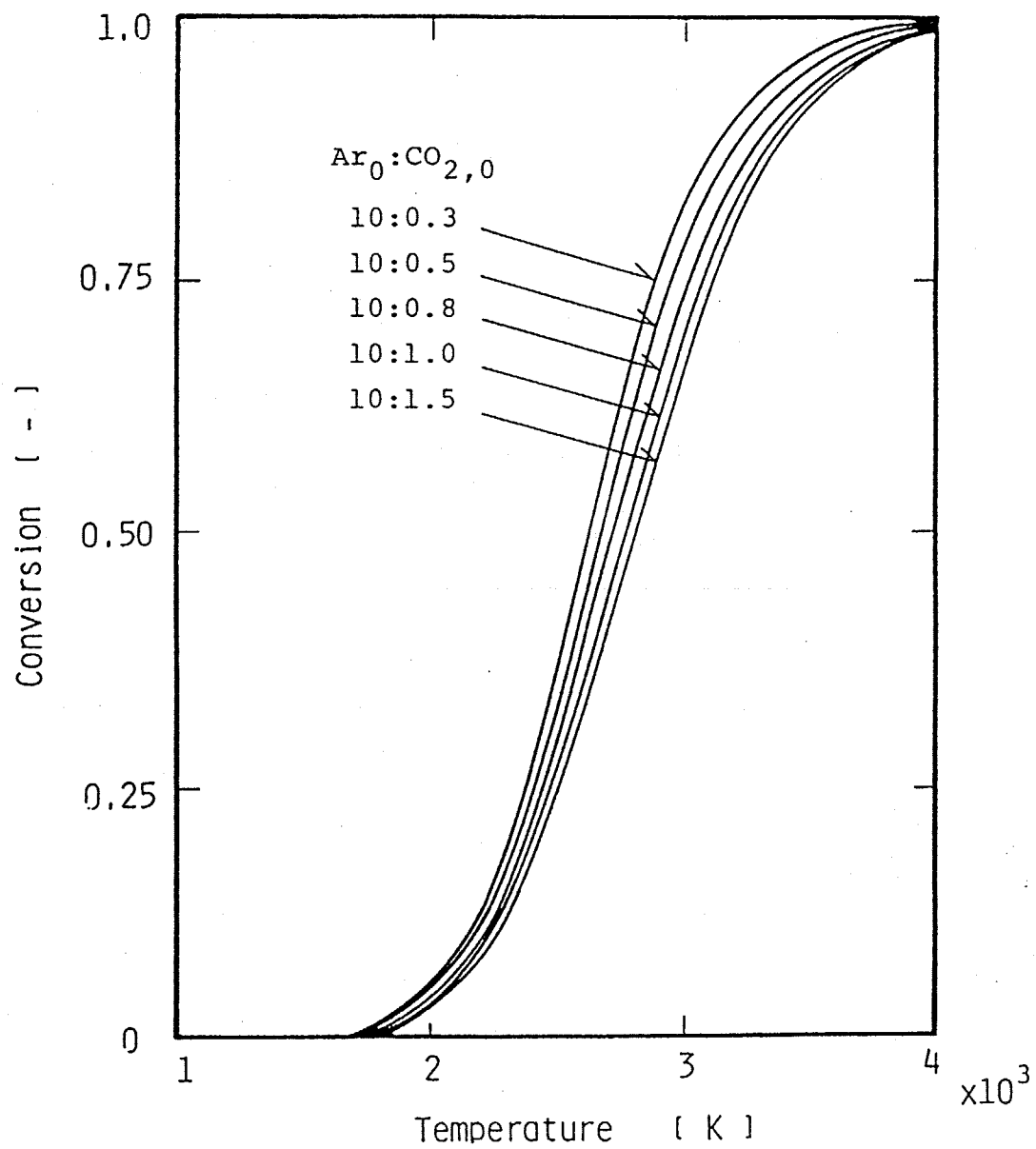


Fig.3-2 Thermal equilibrium conversions into CO.

Table 3-1 Experimental conditions (CO₂ decomposition)

Ar jet gas flow rate	10 l/min (7.4×10^{-3} mol/s)
CO ₂ flow rate	0.3-1.5 l/min ($0.22-1.1 \times 10^{-3}$ mol/s)
Reacting tube length	50 mm
inner diameter	8 mm
Quenching tube length	400 mm
inner diameter	4,6,8,10 mm
Discharge power	1.9-4.9 kW

Fig.3-3に生成ガスの組成を示す。縦軸は供給した CO_2 に対する生成した成分のモル比である。これより、 CO_2 は分解して CO と O_2 になり、その比が約2:1になっていることがわかる。ガスクロで検出した成分より C(S) の生成量が求められるが誤差範囲内で0であり、また実験においてもすすの発生がないことが目測により確認された。

Eq.(3-14)で定義した転化率(実際には X_c, X_{c_2} は0)を用いて実験結果を整理した図がFig.3-4である。図中の実線は各温度での平衡転化率である。図より、クエンチング管の細いものほど、すなわち冷却速度の速いものほど転化率が高くなっている。これは、冷却速度が速いほど、反応管内で分解して生成した CO の逆反応を凍結する効果が大きいためであろう。クエンチング管の差は CO_2 の流量が少ないほど大きいことがわかる。また、どのクエンチング管とも CO_2 の流量が少ないほど高い転化率を示しており、これは平衡転化率の傾向と一致している。さらに CO_2 の流量が少ないと実験値に等しい平衡転化率の温度は高く、流量が多くなるにつれてこの温度は低くなっている。

Fig.3-5は供給電力を変化させた場合の転化率の変化である。黒塗の点は標準の実験条件での値である。供給電力を増加させていくと転化率は各クエンチング管で一定の値をとり、それ以上上昇しなくなる。また、3kW以下ではどのクエンチング管とも転化率が下がり、差も少なくなっている。これはプラズマのエネルギーが少なく反応管内で温度が上がらず、十分に分解が行われないうままクエンチング管に入るためと考えられ、したがってクエンチング管の差もなくなると推測される。またこのことより、Fig.3-4でみられた CO_2 の流量が多くなるとクエンチング管の差がなくなること説明できる。

3. 3 1次元数値解析

ここでは熱的クエンチング過程について、半径方向の速度、温度、濃度分布を考慮しない1次元モデルを立て、反応速度論的な考慮をした数値計算を行い、この過程の機構を解析した結果について述べ

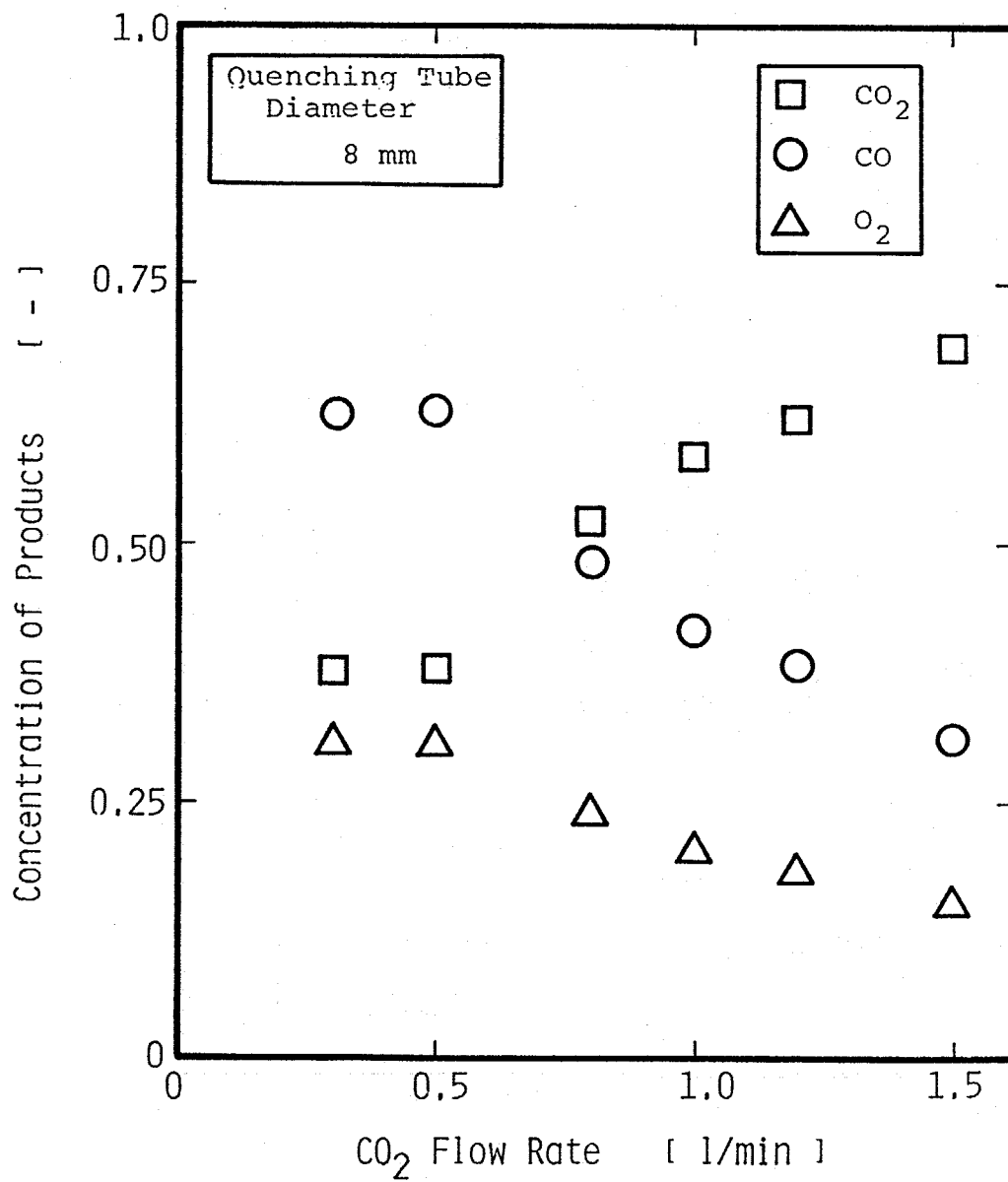


Fig.3-3 Concentrations of products with CO₂ flow rate.

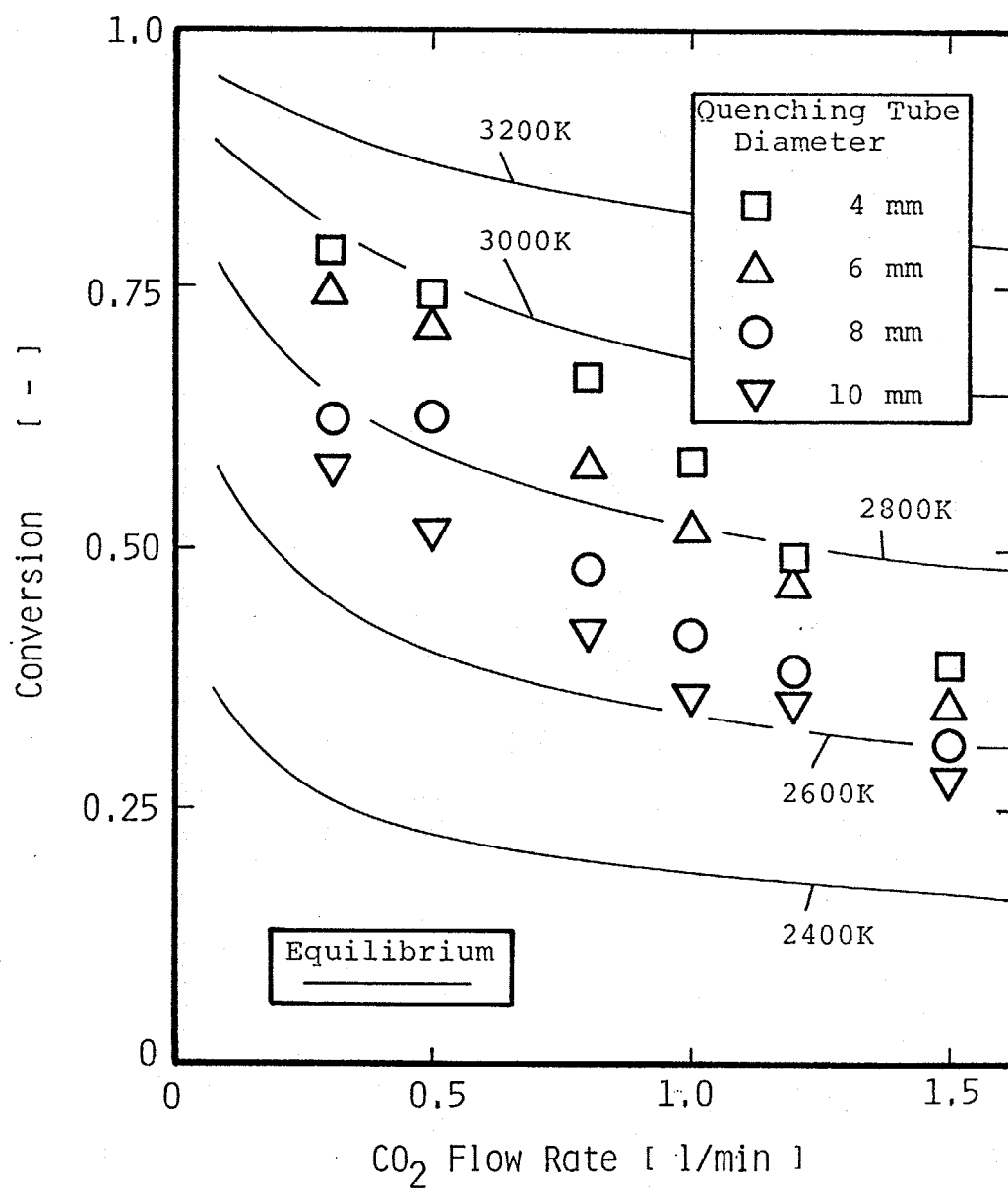


Fig.3-4 Experimental results of conversions into CO with CO₂ flow rate.

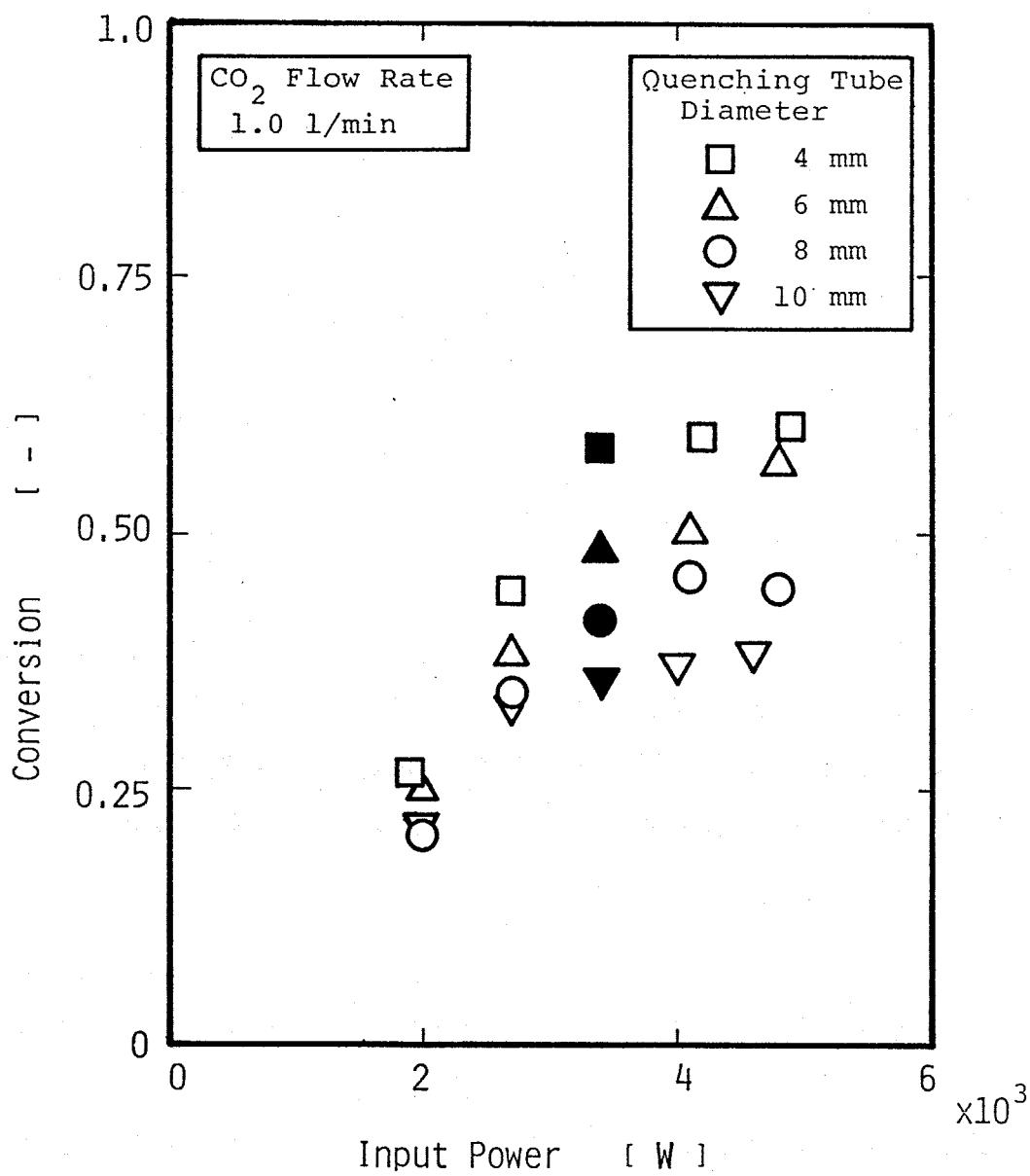


Fig.3-5 Experimental results of conversions into CO with input power.

る。

3.3.1. モデルと基礎式

計算を行う上で、

(1) 軸方向のみの速度、温度、濃度分布を考え半径方向には分布はない。

(2) 圧力は一定(1気圧)である。

という2つの仮定をおいた。

計算に用いた基礎式は

$$-\dot{m}C_{p,b} \frac{dT_b}{dx} = \pi D \alpha (T_b - T_w) dx + \frac{\pi}{4} D^2 u_b \frac{dh_b}{dx} dx \quad (3-16)$$

$$dh_b = \sum_i H_i dC_{i,b} \quad (3-17)$$

$$dC_{i,b} = \frac{\bar{R}_{i,b}}{u_b} \frac{dx}{dx} \quad (3-18)$$

ここで、 h_b は反応のエンタルピー、 $C_i, H_i, \bar{R}_i$ はそれぞれ化学種*i*のモル濃度、モルあたりのエンタルピー、反応速度である。Eq.(3-16)はエネルギーに関する保存式であり、Eq.(3-17)は濃度とエンタルピーとの関係式、そしてEq.(3-18)は反応速度と濃度との関係式である。

3.3.2. 反応速度

系に存在する成分としては、Ar, CO₂, CO, O, O₂の5種類を考えた。これは、実験でカーボンが生成されていないこと、Cは平衡組成では7000K以上で安定となることから設定した。考慮すべき反応は均一反応のみで、壁での不均一反応については銅表面の温度は常温付近であること、実験でクエンチング管をステンレス製のものに変えても影響がなかったことより無視した。

Table 3-2にそれらの反応とその反応速度定数示す。表中、Mは系に存在するすべての化学種を示し、 k_i は反応(Ri)の反応速度定数、

Table 3-2 Kinetics for CO₂ decomposition
in one-dimensional model^a

(R1)	CO ₂ + M = CO + O + M	
	$k_{1r} = 1 \times 10^7 T^{-1.5} \exp(-20900/RT)$	65,66)
(R2)	CO ₂ + O = CO + O ₂	
	$k_{2r} = 1.6 \times 10^7 \exp(-171000/RT)$	67-69)
(R3)	O ₂ + M = O + O + M	
	$k_{3r} = 1.9 \times 10^1 \exp(7500/RT)$	65,70)

^aUnits: J, mol, m⁻³, s, K

添字 f は正反応、r は逆反応を示す。これらの速度定数には熱プラズマのような高温での使用は適用温度範囲外のものもあるが、これらの式をそのまま外挿して用いた。逆方向の反応速度定数はこれらの速度定数と平衡定数より算出した。

反応速度 $\bar{R}_i$ は、

$$\bar{R}_{CO_2} = -r_1 - r_2 \quad (3-19)$$

$$\bar{R}_{CO} = r_1 + r_2 \quad (3-20)$$

$$\bar{R}_O = r_1 - r_2 + 2r_3 \quad (3-21)$$

$$\bar{R}_{O_2} = r_2 - r_3 \quad (3-22)$$

となる。ここで、

$$r_1 = k_{1f} C_M C_{CO_2} - k_{1r} C_M C_{CO} C_O \quad (3-23)$$

$$r_2 = k_{2f} C_{CO_2} C_O - k_{2r} C_{CO} C_{O_2} \quad (3-24)$$

$$r_3 = k_{3f} C_M C_{O_2} - k_{3r} C_M C_O C_O \quad (3-25)$$

である。

3.3.3. 物性値および伝熱係数

計算に使用した物性値は、密度 ρ 、比熱 C_p に関しては

$$\rho = \sum_i \rho_i = \sum_i M_i C_i \quad (3-26)$$

$$C_p = \frac{(\sum_i C_{p,i} \rho_i)}{\rho} \quad (3-27)$$

で求めた。ここで M_i は化学種 i の分子量である。

伝熱係数 α はヌッセルト数 Nu より求めた。 Nu 数に関して、プラズマのような高温流体では物性値が急変するため、壁温一定の場合の $Nu=3.65$ では整理できないので、小林ら⁴⁹⁾の解析によって得られた

Nu=5.0を用いて、高温部分である反応管部の α を算出した。一方、クエンチング管部ではある程度温度が下がるので、8mmクエンチング管に関してはNu=3.65を用いた。10mmクエンチング管では拡大管とはなるが同じ値を用いた。縮小管となる4.6mmクエンチング管には助走区間を考えて、

$$Nu = 5.357[1+(388x^+/\pi)^{8/9}]^{3/8}-1.7 \quad (3-28)^{71)}$$

を用いた。ここで、

$$x^+ = (x/D)/RePr \quad (3-29)$$

である。なお、レイノルズ数Reはローカルな値を用いた。

混合ガスの熱伝導度kは、粘度 μ とプラントル数Prより

$$k = \frac{C_p \mu}{Pr} \quad (3-30)$$

で求めた。混合ガスの粘度はWilkeの式^{72,73)}、純成分の粘度はHirschfelderの式^{73,74)}より推算した。なお、原子についてはデータがないので分子の値に分子量の違いを考慮して修正した値を用いた。Pr数については、バルク温度としているためにガス温度が低く電離がほとんど行われないと考えられるので、Pr=0.7一定とした。

物性値は混合平均温度、すなわちガス温度で評価した。

3.3.4. 計算条件および計算手順

数値計算は有限差分法で行った。Fig.3-6に計算のフローチャートを示す。計算の手順は、まず反応管入口から軸方向に刻み Δx をとり、その刻みの入口温度をT、各成分の濃度 C_i より、各成分の反応速度 $\bar{R}_i$ を計算し、全圧一定の条件より各成分の新しい組成 C_i' を求める。一方、入口におけるエンタルピーフローを H_T とし、壁へ逃げる熱をQとすると Δx 後のエンタルピーフロー H_T' は

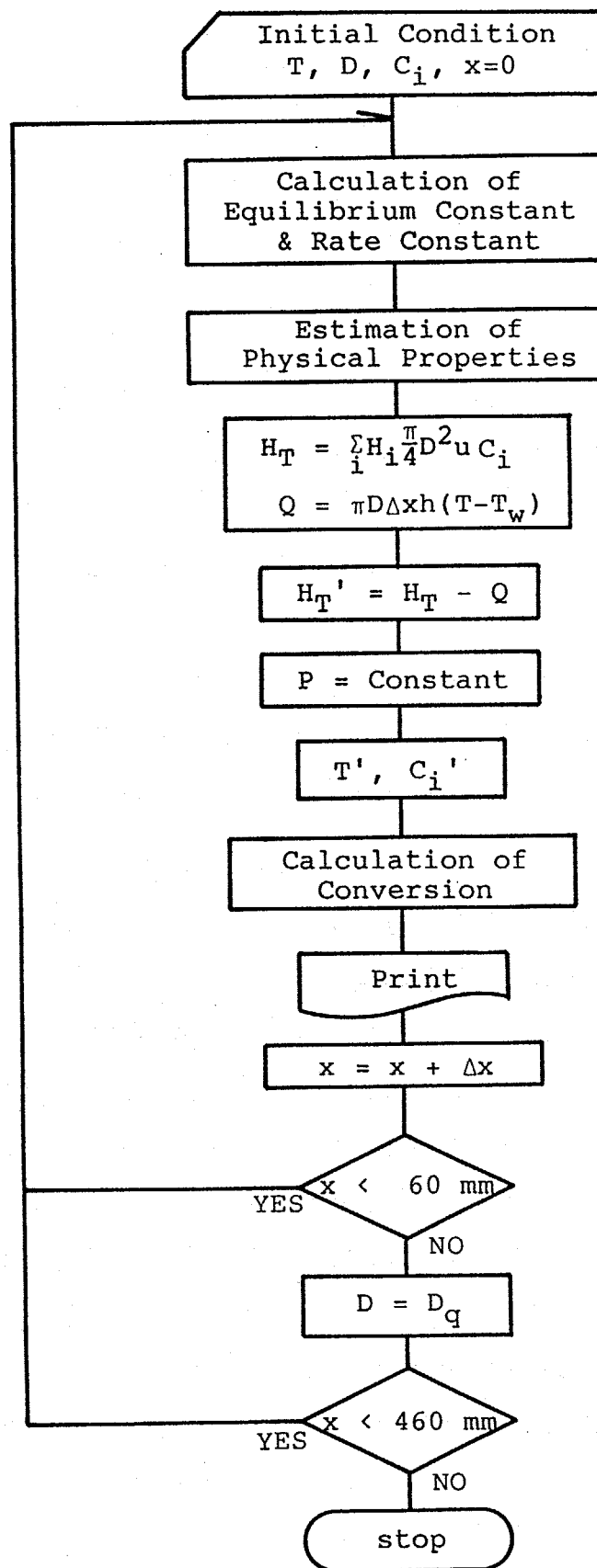


Fig.3-6 Flow chart for numerical calculations in one-dimensional model.

$$H_T' = H_T - Q \quad (3-31)$$

で与えられるので、先ほどの組成から新しい温度 T' を求める。以上の計算を繰り返し前進型で行い、温度、速度、濃度の流れ方向の変化を計算した。刻み幅 Δx は、反応が激しいところでは細かく、そうでないところは粗くし、 $\Delta x=0.01\sim 0.1\text{mm}$ と流れ方向に変化させた。

計算は実験装置のスケールどおり、60mmまでは反応管($D=8\text{mm}$)^{*2}、460mmまではクエンチング管($D=D_q=4, 6, 8, 10\text{mm}$)とし、クエンチング管出口での組成を最終生成物の組成とした。ガス流量は実験条件と同様にし、Arは 10g/min ($7.4\times 10^{-3}\text{mol/s}$)一定で CO_2 の流量を変化させた。

初期温度 $T_{b,0}$ は、測定結果を考慮して、バルク温度 6000KのArプラズマが室温の CO_2 と混合し、同温のArと CO_2 の混合物になると仮定して求めた。したがって CO_2 の流量が多いほど初期温度は低くなる。

3.3.5. 計算結果および考察

以上の方法で計算した結果をFigs.3-7~13に示す。

Figs.3-7~9は軸方向の生成物の変化を示す。どれも CO_2 は入口直後に分解し、 $\text{CO}, \text{O}, \text{O}_2$ が生成している。そして、徐々に逆反応が進行し CO, O のモル分率が下がり、 CO_2 が増加している。 O 原子は出口付近で0に近くなり、この O 原子の減少が O_2, CO_2 の増加に寄与しているが、その度合は CO_2 への方が大きいことがうかがわれる。したがって、この O 原子をうまく O_2 に変化させることができれば CO への転化率は高くなると考えられる。 CO_2 の流量が多いと軸方向で O_2 が O より多く生成している。クエンチング管が4mmの場合は O 原子の濃度が8mmの場合よりも高く、 O 原子の消滅が阻まれていることがわかる。

Figs.3-10,11は軸方向の温度と CO への転化率の分布を示したものである。破線は計算により求めた流体温度における平衡転化率であ

*2 ジョイント部も含めた長さである。

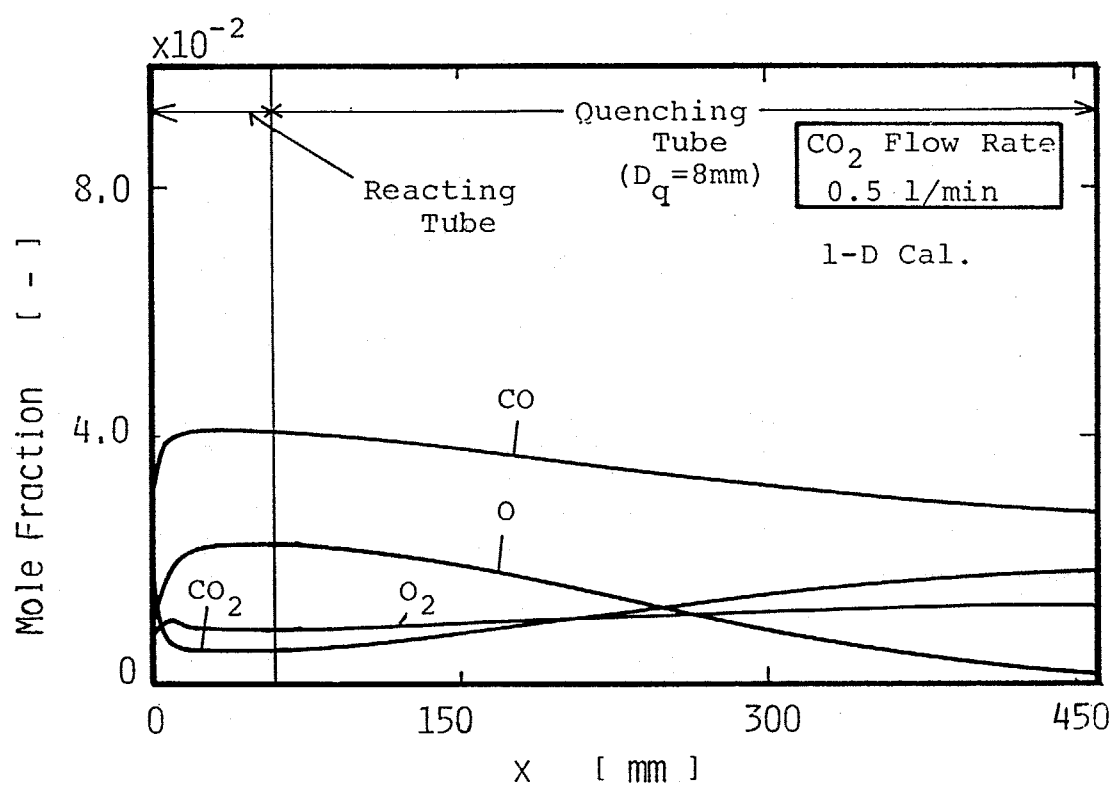


Fig.3-7 Calculated profiles of mole fractions;
 $D_q=8$ mm, CO₂ flow rate = 0.5 l/min.

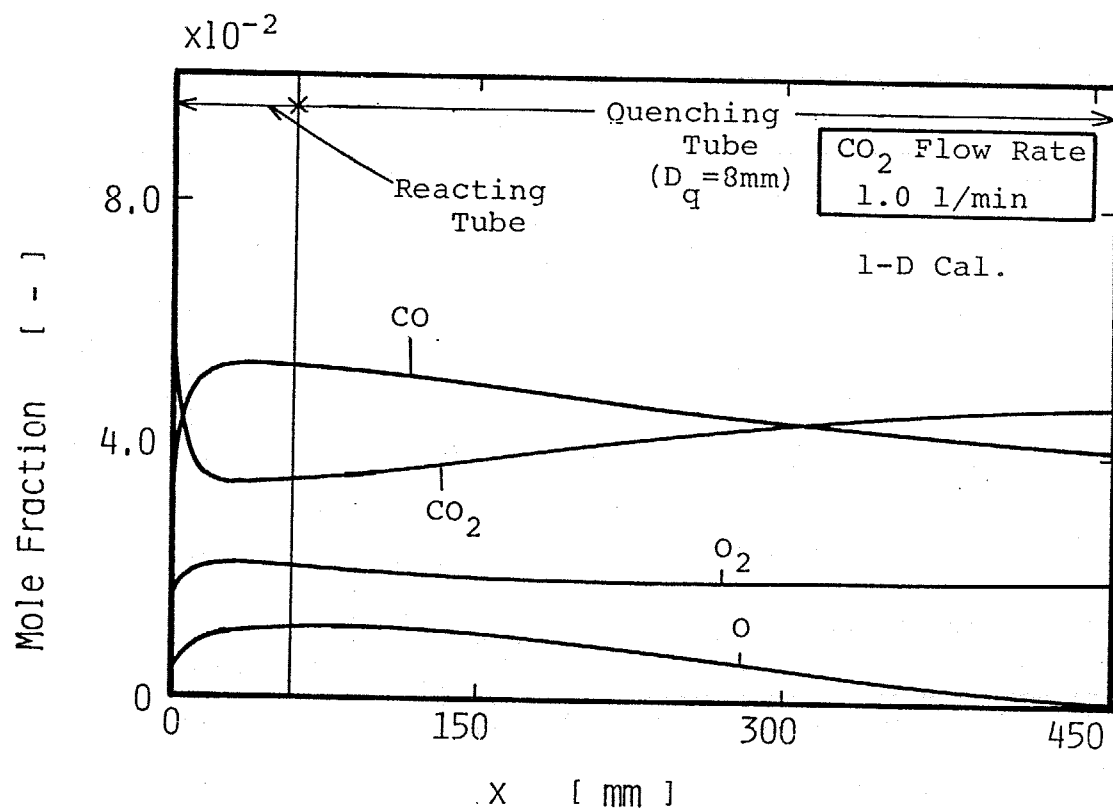


Fig.3-8 Calculated profiles of mole fractions;
 $D_q=8\text{mm}$, CO₂ flow rate = 1.0 l/min.

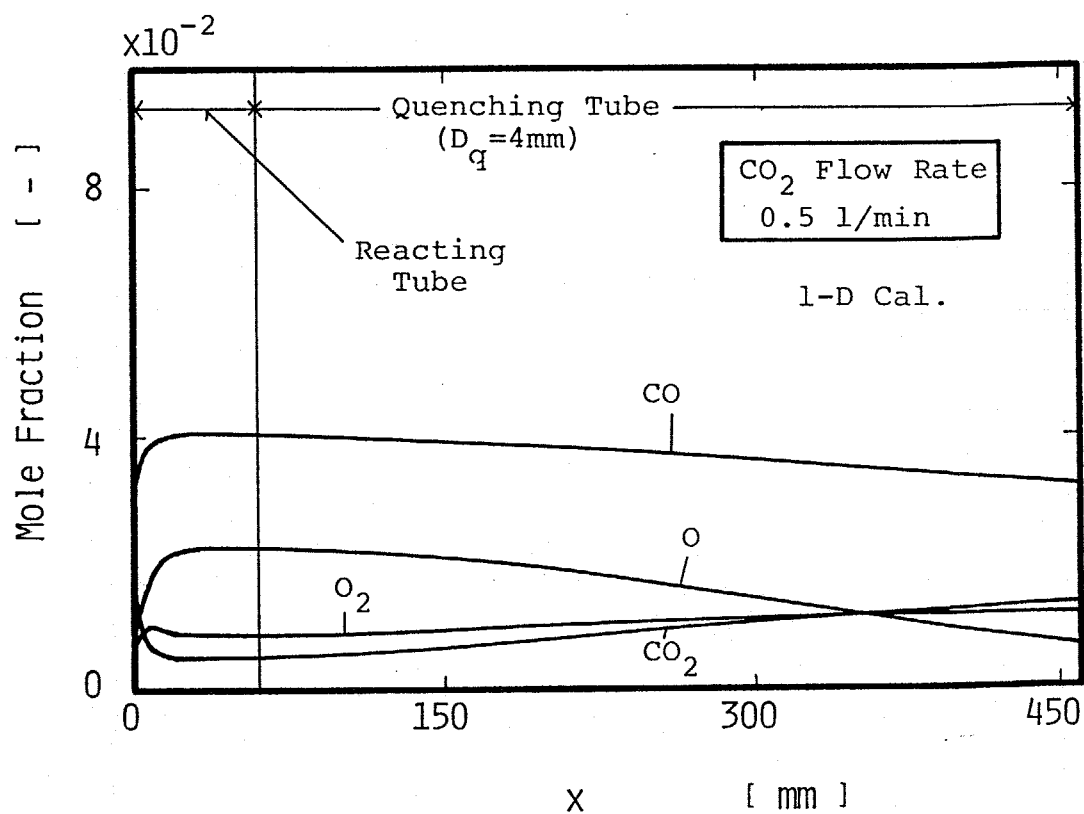


Fig.3-9 Calculated profiles of mole fractions;
 $D_q = 4$ mm, CO₂ flow rate = 0.5 l/min.

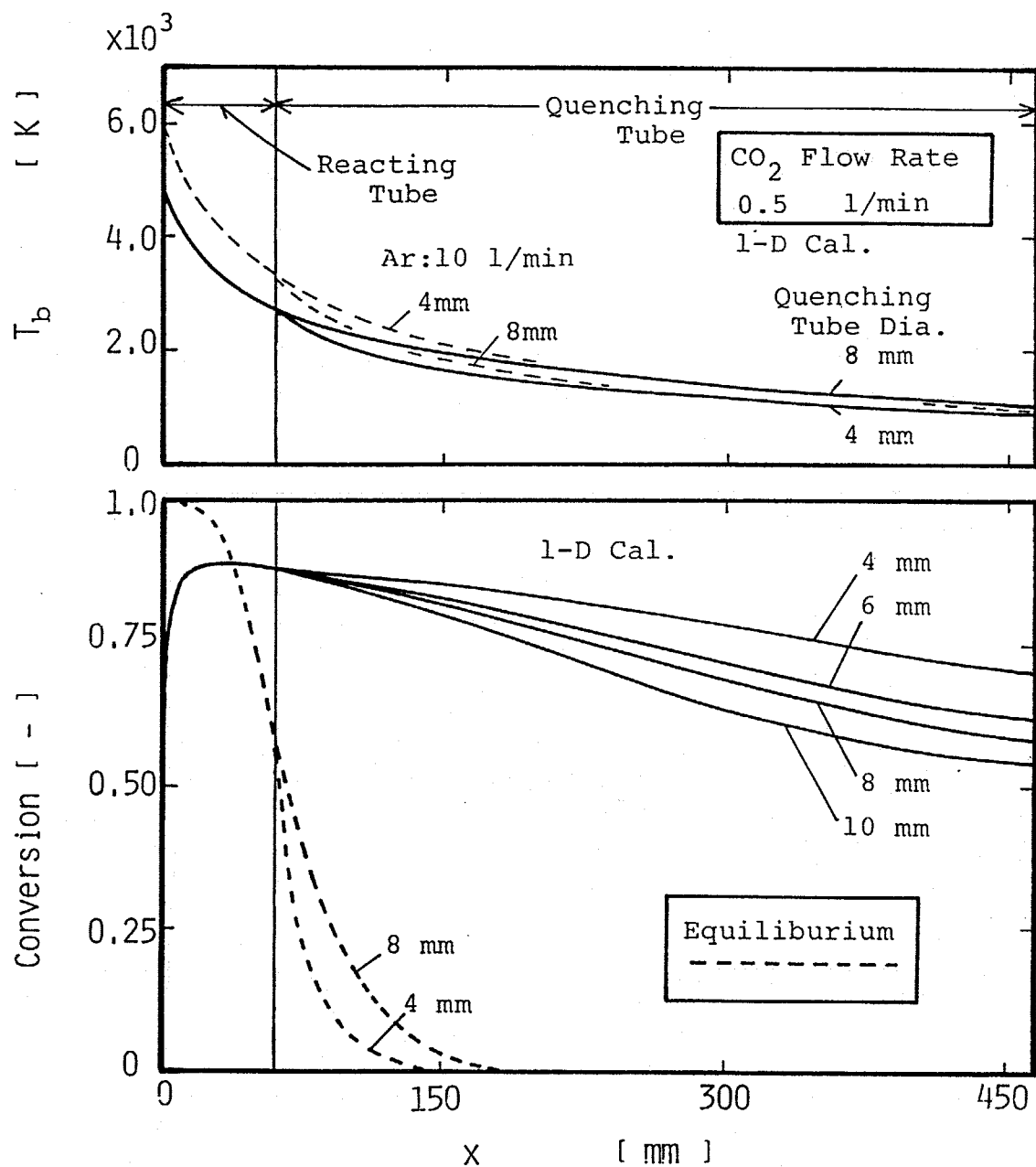


Fig.3-10 Calculated profiles of conversions and temperature; CO₂ flow rate = 0.5 l/min.

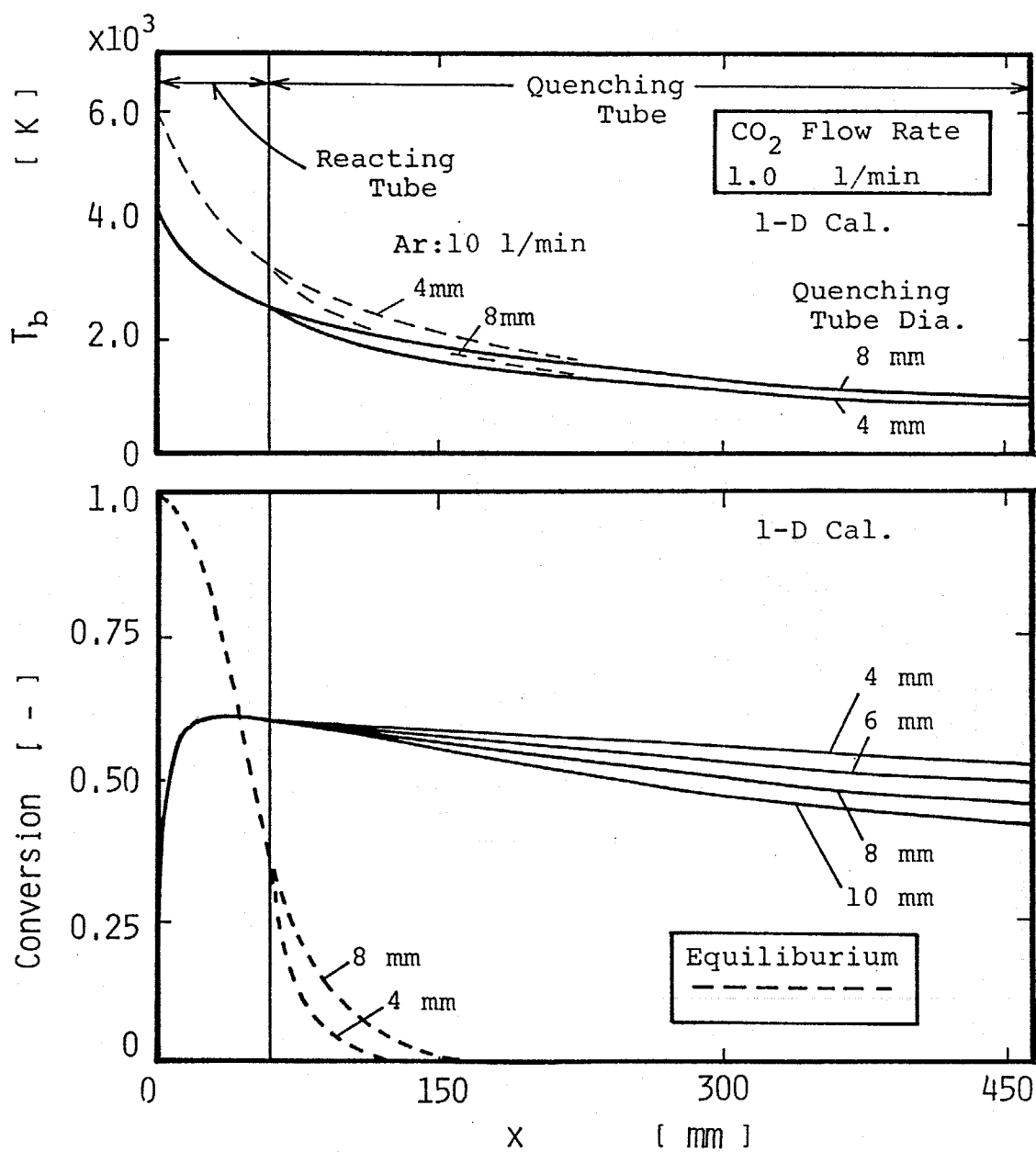


Fig.3-11 Calculated profiles of conversions and temperature; CO_2 flow rate = 1.0 l/min.

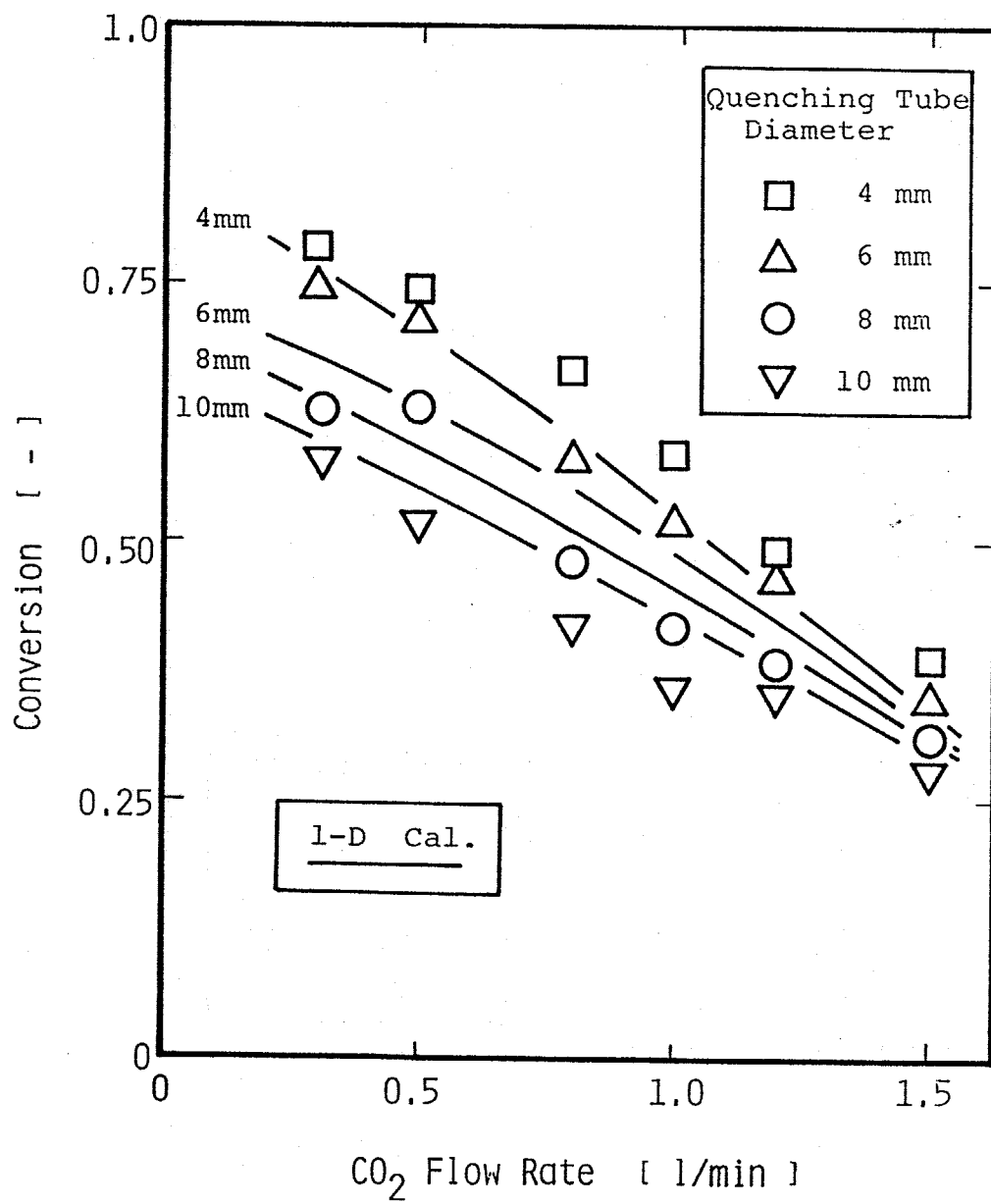


Fig.3-12 Calculated and experimental results of conversions with CO₂ flow rate.

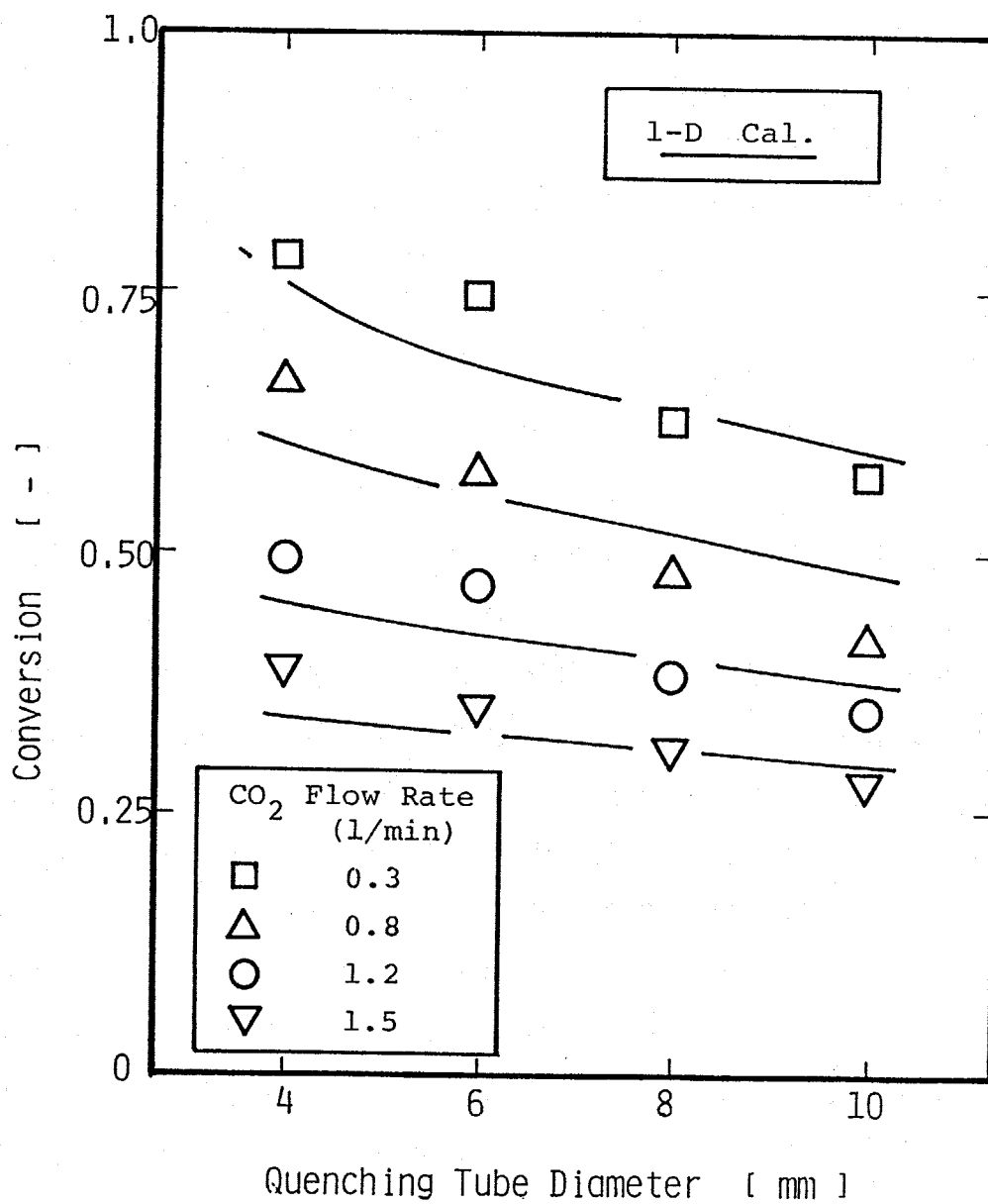


Fig.3-13 Calculated and experimental results of conversions with quenching tube diameter.

る。これらの図より、反応ガスである CO_2 がどのように分解して、そして各クエンチング管でガス組成がどのように凍結されていくかがわかる。転化率は入口より4cmぐらいまで急激に上昇し CO_2 の分解が行われる。その後、転化率はゆっくりと下がり、各クエンチング管で組成が凍結されていく。凍結の度合はクエンチング管が4mmの場合がいちばん高く、管が太くなるにつれてクエンチング管内で反応が進行していることがわかる。温度に関しては、クエンチング管の差は余りないのに転化率で差が現れるのは、クエンチング管での滞留時間の違いのため、すなわち冷却速度の差のためである。転化率の最大値になる位置は CO_2 の流量にはおよそ関係はないが、最大値に関しては流量が少ないほど高い。これは、パワーを変化させた実験から推測されたように、 CO_2 の流量が多いとプラズマの温度が下がってしまうためであり、その結果として CO_2 の流量が多いほど最終生成物の転化率が低くなるのであろう。

温度に関しては、実際にクエンチング管出口で熱電対を用いて温度を測定したところ、計算結果より数百Kぐらい低い結果であった。

ところで、計算した転化率の分布と温度から計算した平衡転化率の分布は交差しており、決して一致しない。これは系が平衡組成をとるのは軸方向でただ一ヶ所だけであることを示している。このことより、 CO_2 の熱プラズマ分解反応は非平衡的に行われていることがわかる。したがって、クエンチング過程同様、加熱過程も最終生成物を決定する重要なファクターとなるといえよう。

Fig.3-12に CO_2 流量に対する転化率の変化を示す。実線が計算結果である。また、Fig.3-13にはクエンチング管の差をはっきりさせるために横軸にクエンチング管径をとったものである。したがって、横軸は冷却速度を示し、左に行くほど冷却速度が速くなる。Figs.3-12,13とも、実験値と計算値は比較的よい一致がみられている。クエンチング管径が小さくなると多少違いがみられるが、この原因としては、1次元モデルの仮定、物性値やNu数の推算法などが考えられる。

Fig.3-14は計算で初期温度 $T_{b,0}$ を変化させた場合の計算結果である。実験とは直接比較はできないものの横軸は供給電力に対応すると考えられ、結果は実験と同様な傾向を見せている。

以上、 CO_2 の熱プラズマ分解反応において1次元モデルを立て、反応の数値計算を行い、モデルの有効性を確認し、またこの反応におけるクエンチング機構の解析を行った。

3. 4 2次元数値解析

熱プラズマ流が管内を流れる場合には半径方向に温度変化が激しく、一般に1次元モデルによる解析には無理が生じると思われる。そこで、ここでは熱的クエンチング過程について、半径方向の速度、温度、濃度分布を考慮した2次元モデルを立てて数値計算を行い、解析した結果について述べる。解析はクエンチング管内径が8mmの場合のみ行い、実験結果ならびに1次元モデルと比較をし、差異を考察した。

3.4.1. モデルと基礎式

モデルとしては、Fig.3-15に示すように座標軸をとった。基礎式を導入するにあたり次のような仮定をおく。

1)層流、2)定常、3)軸対称流、4)管壁温度一定、5)熱放射項無視、6)Ar以外の化学種の拡散によるエネルギーの輸送は無視、7)外力項無視、8)熱拡散無視、9)Arの電離反応に関しては局所熱平衡(LTE)である。

1)~4)についてはRef.49より、5)~8)については各項のオーダーの比較から、特に熱拡散に関しては高温での物性値がわかっているArの場合で通常の拡散に比べて1%以下⁷⁵⁾であり、許される仮定であると考えられる。また、9)についてはアルゴンイオンの再結合反応は通常の化学反応に比べて非常に速いことから許されるであろう。

系に存在する成分としては、Ar, CO_2 , CO, O, O_2 , Cの6成分を考えた。ここでCを考慮したのは温度分布を持たせるとCの安定な温度域が存

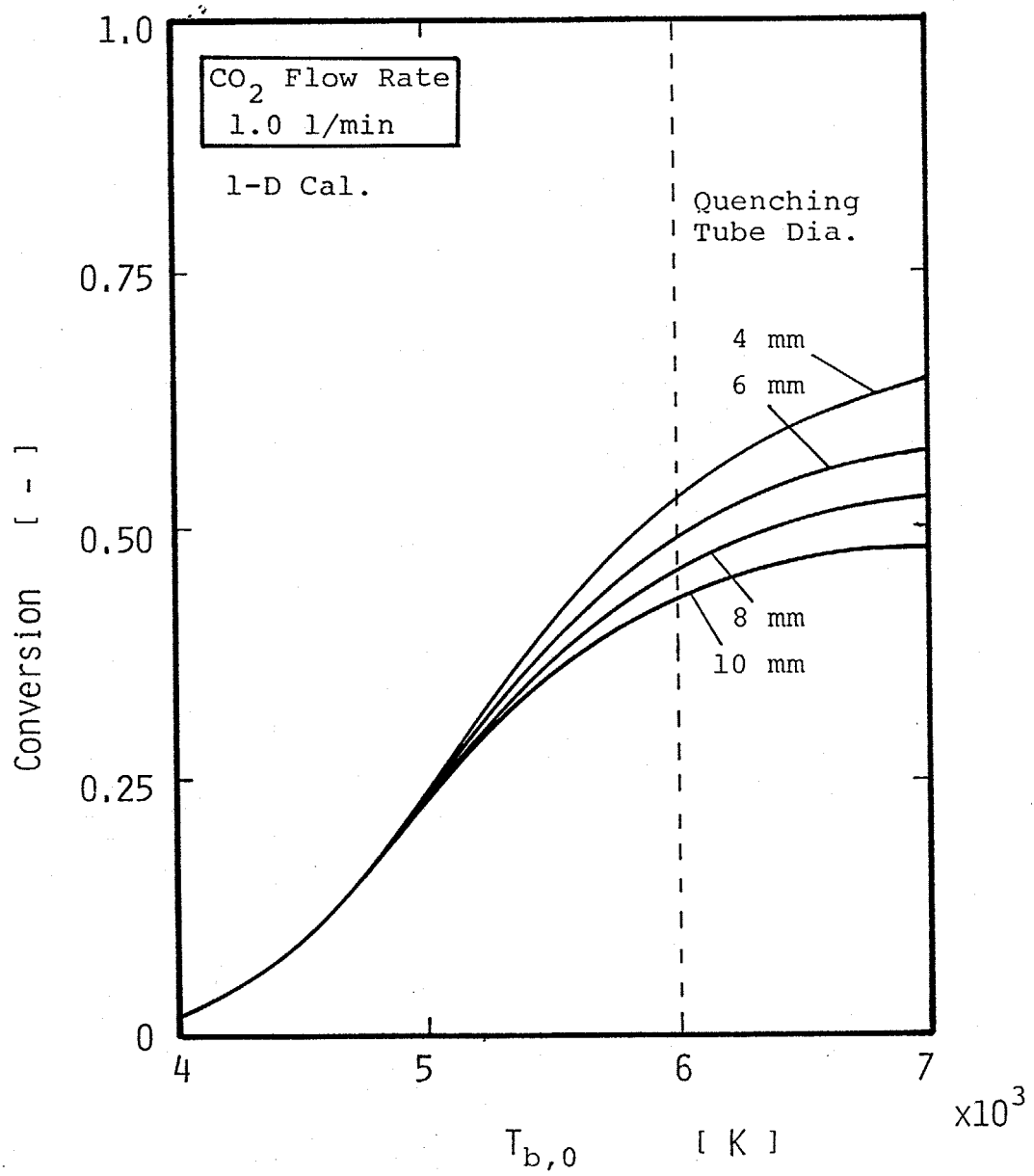


Fig.3-14 Calculated results of conversions with initial bulk temperature.

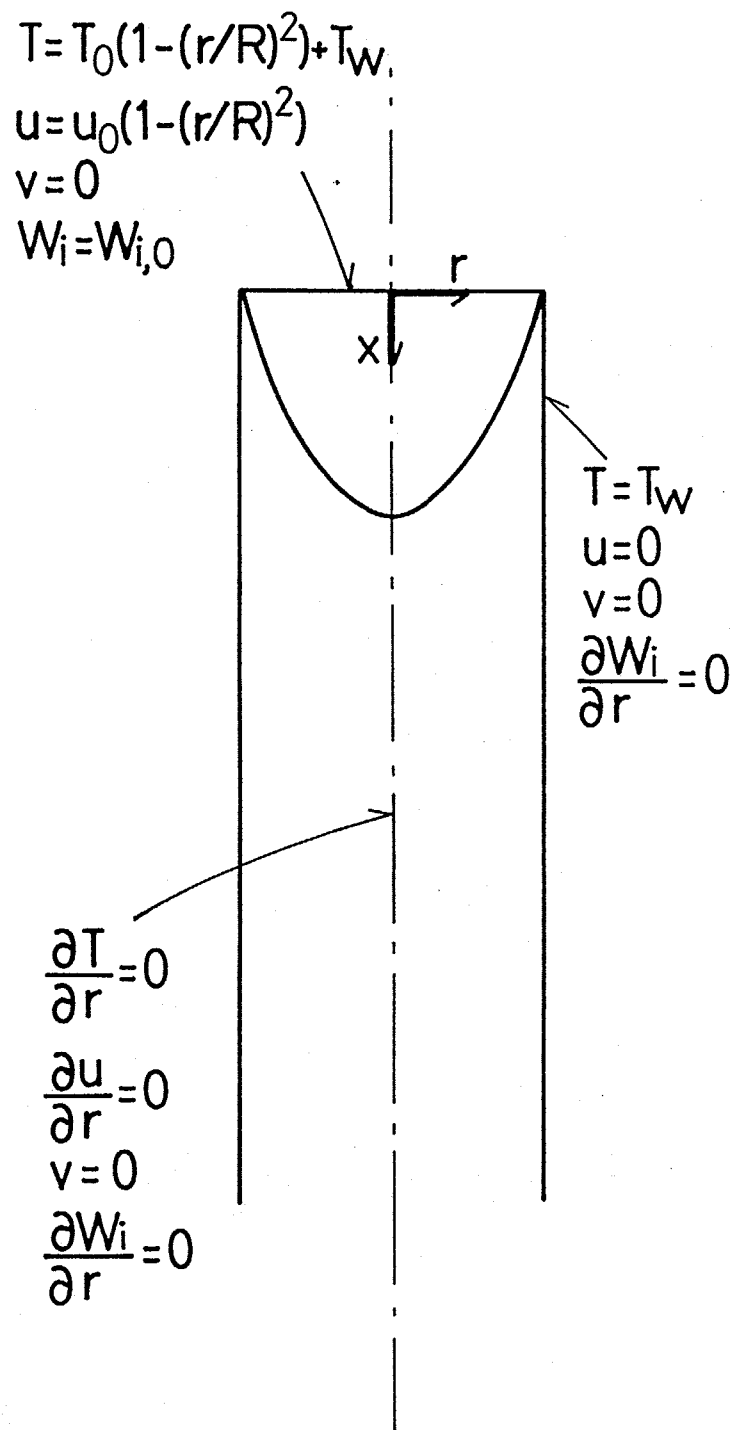


Fig.3-15 Coordinate system and boundary conditions in two-dimensional model.

在すると考えられるためである。

これらの仮定に基づき、質量、運動量、エネルギー、成分の各保存方程式を立てると次のようになる。

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho u) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r \rho v) = 0 \quad (3-32)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x}(\rho u^2) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r \rho uv) &= - \frac{\partial P}{\partial x} + 2 \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu \frac{\partial u}{\partial x} \right) \\ &+ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \mu \frac{\partial u}{\partial r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \mu \frac{\partial v}{\partial x} \right) \end{aligned} \quad (3-33)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x}(\rho uv) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r \rho v^2) &= - \frac{\partial P}{\partial r} + 2 \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu \frac{\partial v}{\partial x} \right) \\ &+ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(2 r \mu \frac{\partial v}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu \frac{\partial u}{\partial r} \right) - \frac{2 \mu v}{r^2} \end{aligned} \quad (3-34)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x}(\rho uh) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r \rho vh) &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{k}{C_p} \frac{\partial h}{\partial x} \right) \\ &+ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{k}{C_p} \frac{\partial h}{\partial r} \right) \end{aligned} \quad (3-35)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x}(\rho u W_i) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r \rho v W_i) &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho D_i \frac{\partial W_i}{\partial x} \right) \\ &+ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \rho D_i \frac{\partial W_i}{\partial r} \right) + R_i \end{aligned} \quad (3-36)$$

3.4.2. 反応速度

各成分の反応速度を計算するにあたり、考慮すべき反応とその反応速度定数をTable 3-3に示す。(R4)を新たに加えた以外は1次元モデルでの場合と同じである。

各成分の反応速度 R_i は次のようになる。

Table 3-3 Kinetics for CO₂ decomposition
in two-dimensional model^a

(R1)	CO ₂ + M = CO + O + M	
	$k_{1r} = 1 \times 10^7 T^{-1.5} \exp(-20900/RT)$	65,66)
(R2)	CO ₂ + O = CO + O ₂	
	$k_{2r} = 1.6 \times 10^7 \exp(-171000/RT)$	67-69)
(R3)	O ₂ + M = O + O + M	
	$k_{3r} = 1.9 \times 10^1 \exp(7500/RT)$	65,70)
(R4)	CO + M = C + O + M	
	$k_{4r} = 7.0 \times 10^1$	76,77)

^aUnits: J, mol, m⁻³, s, K

$$R_{CO_2} = (-r_1 - r_2)M_{CO_2} \quad (3-37)$$

$$R_{CO} = (r_1 + r_2 - r_4)M_{CO} \quad (3-38)$$

$$R_O = (r_1 - r_2 + 2r_3 + r_4)M_O \quad (3-39)$$

$$R_{O_2} = (-r_3 + r_2)M_{O_2} \quad (3-40)$$

$$R_C = (r_4)M_C \quad (3-41)$$

ここで、

$$r_4 = k_{4f}C_H C_{CO} - k_{4r}C_H C_C C_O \quad (3-42)$$

である。

3.4.3. 物性値

計算に用いた物性値はそれぞれ次のようにした。

1) 熱伝導率、粘性率 ArについてはLTEを仮定しており、その状態での値は Corrected Simple Kinetic Theoryによって温度の関数として与えられている値⁷⁵⁾を用いた。そして、Arプラズマガスと反応ガスの初期混合比は最大で15%であることでArが主成分と考え、混合ガスの熱伝導率、粘性率については上記のArの値を代用した。

2) 拡散係数 拡散係数については1)と同様な理由からArに対する拡散係数を考え、気体分子運動論に基づいた推算式⁷⁴⁾から求めた。

3) 比熱、エンタルピー、エントロピー Arに関してはLTEでの値⁷⁸⁾を用いた。他の成分についてはJANAFのTable⁶⁴⁾より引用した。ただし、比熱に関しては適用温度範囲外は外挿して求めた。

4) 密度 Arについては仮定9)よりLTEでの値を用いている。他の成分に関しては理想気体とみなして求めた。

なお、混合物の比熱、エンタルピー、密度は、各成分の物性値とその質量分率との積の総和とした。

3.4.4. 計算条件および計算手順

計算領域としてはクエンチング管内径 8mm の場合、すなわち垂直円管で内径 8mm、長さ 460mm とした。ガス流量は実験条件と同じとし、Ar は 10 ℓ / min (7.4×10^{-3} mol/s) 一定で、CO₂ の流量を変化させた。

境界条件、初期条件は Fig.3-15 に示すとおりである。初期条件については測定結果^{7,9)}を考慮して、Ar 熱プラズマは温度、速度とも放物型とし、それぞれセンターでの値は 10000K、121m/s とした。また反応ガスは 300K で、 $x=0$ で均一に混合されるとした。

数値解法は Eqs.(3-32~36) の基礎方程式を離散化し、反復計算を行った。その計算手順は熱プラズマのような温度変化の激しい流体の計算によく用いられる SIMPLER 法^{80,81)} (Semi-Implicit Method for Pressure-Linked Equations Revised) を使った。これは、連続の式を圧力方程式と圧力修正方程式に変形し、これらを用いて運動方程式の解を修正しながら収束解を求めていく方法である。ここで、差分格子には入口付近を細かくした不等間隔格子とし、さらに、速度成分に関する差分格子は圧力、温度、成分の格子とは別に設定する Staggered Mesh としている。刻みは半径方向に 10、軸方向に 40 とした。

3.4.5. 計算結果および考察

Fig.3-16 にこのモデルによるセンターでの軸方向温度分布を示す。反応ガス供給直後は CO₂ の分解にエネルギーが消費されるために、何も供給しない場合に比べ温度が下がっている。また、ガスの流量が多いほど温度の下がりも大きい。Fig.3-17 は Ar が 10 ℓ / min のみで反応ガスを供給しない場合、Fig.3-18 は CO₂ を 0.5 ℓ / min 供給した場合の各軸方向位置における半径方向の温度分布である。これより、反応ガスを供給しても傾向は変わらず、半径方向の分布はいずれの位置でも放物型に近い分布を持っていることがわかる。

速度に関して、軸方向速度 u は x 方向には温度と同様な減少を示し (Fig.3-19)、 r 方向にも温度と同様に放物型に似た分布を持つ結果

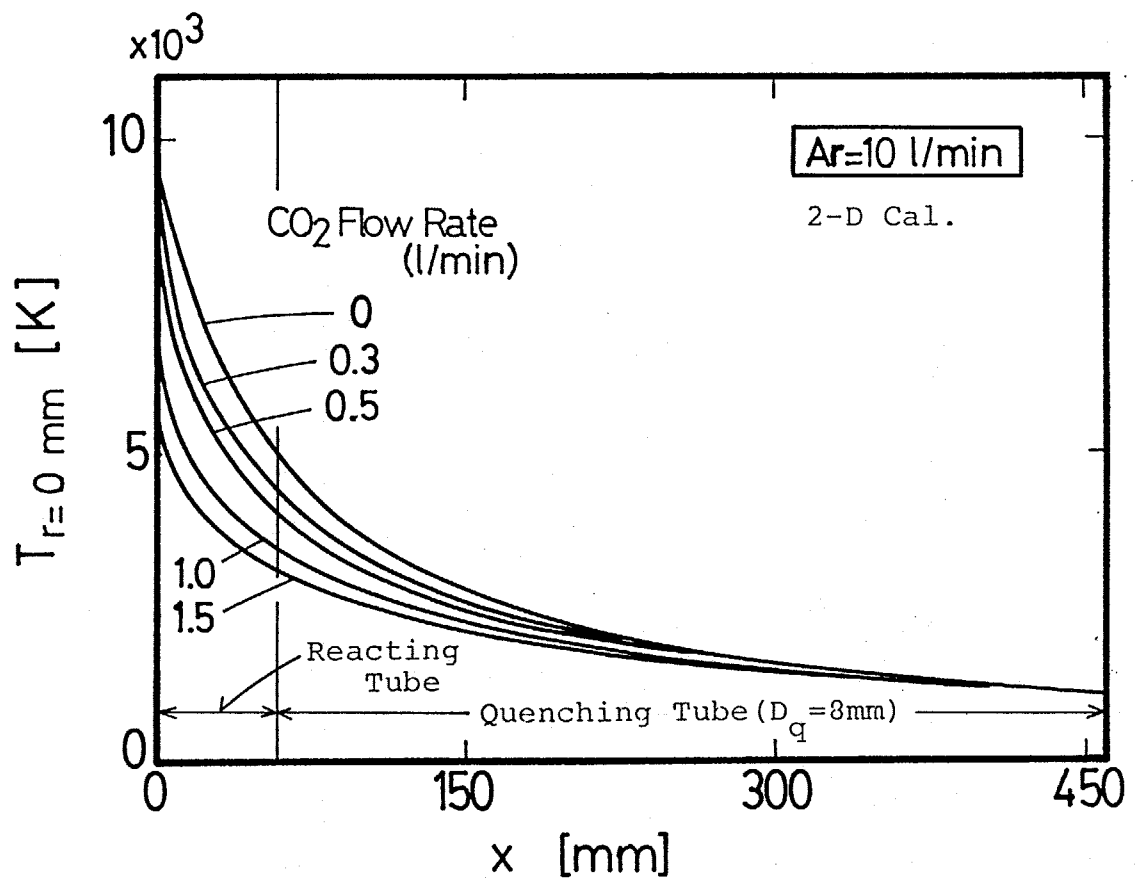


Fig.3-16 Axial distributions of center-line temperature.

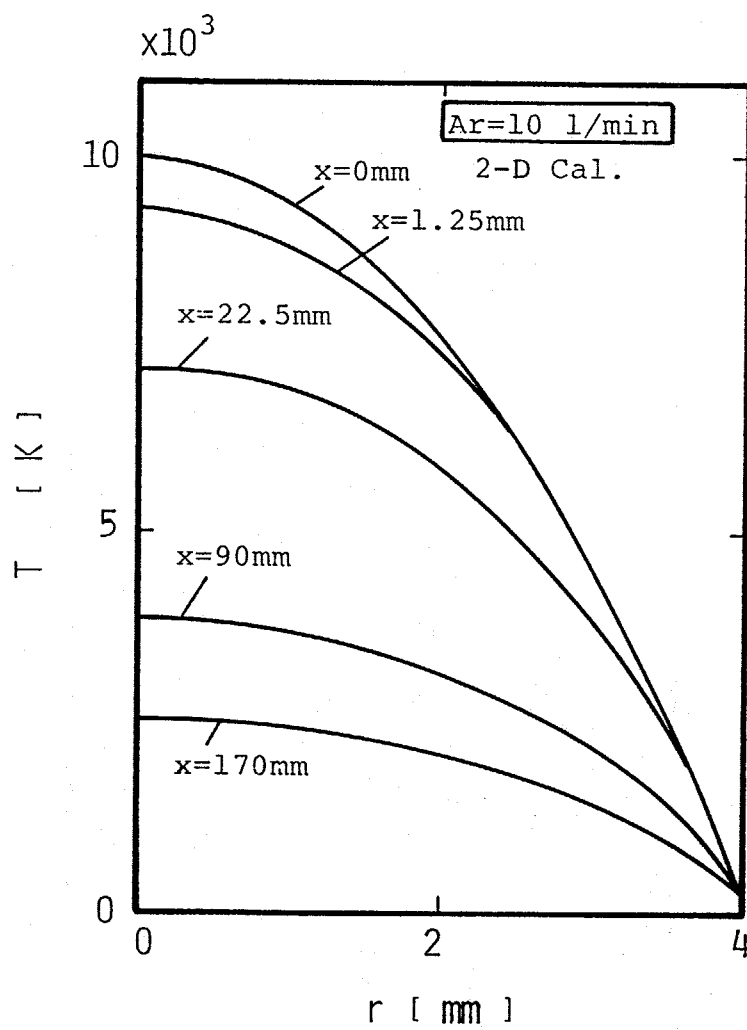


Fig.3-17 Radial distributions of temperature;
no injection of reactant.

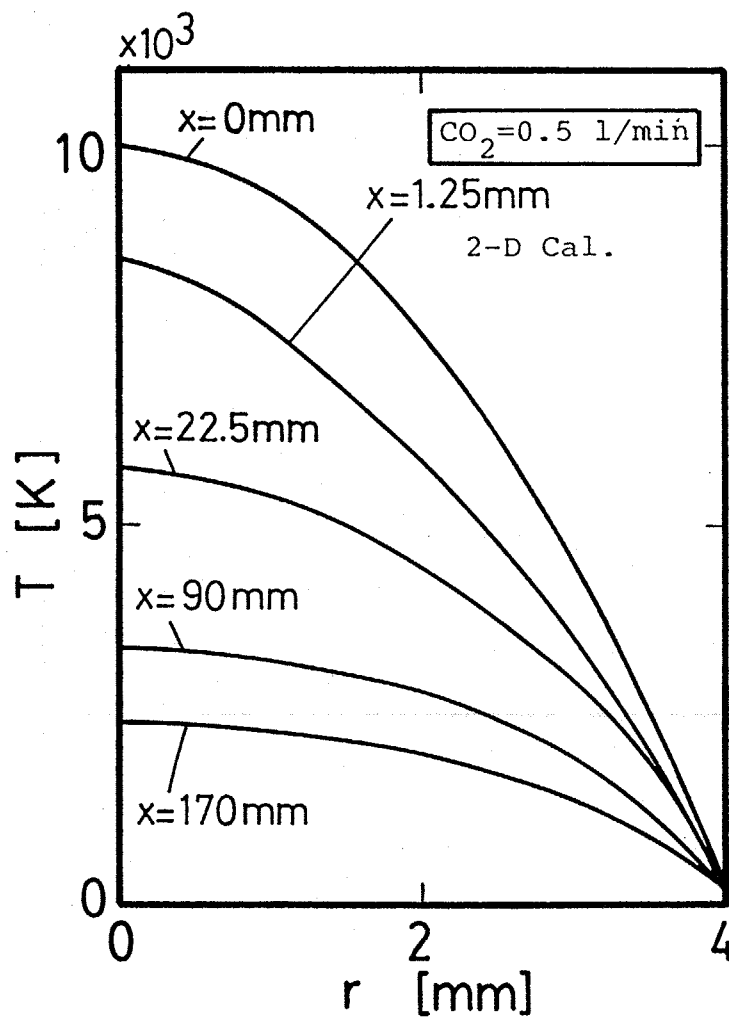


Fig.3-18 Radial distributions of temperature;
 CO_2 flow rate = 0.5 l/min.

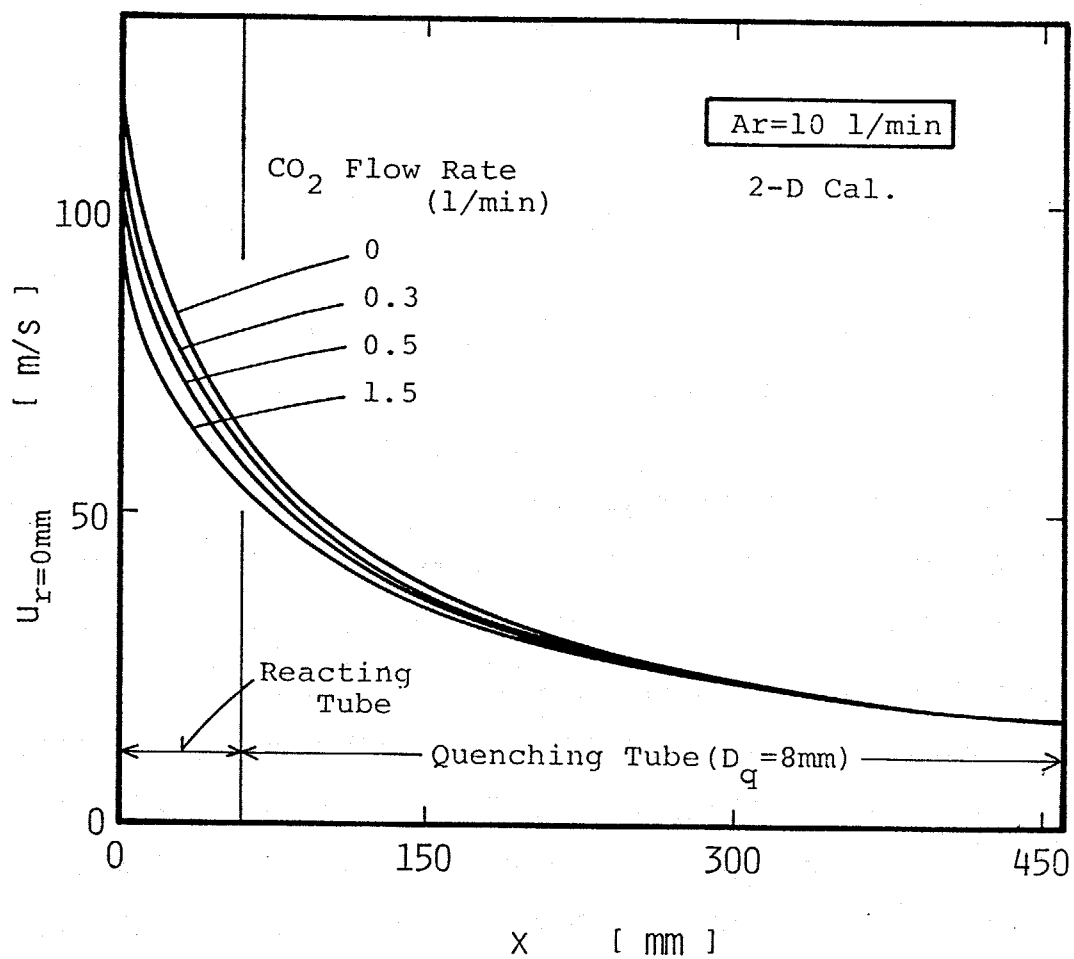


Fig.3-19 Axial distributions of center-line axial velocity.

(Figs.3-20,21)が得られた。半径方向速度 v は反応ガスである CO_2 の流量が多くなると v が入口近くで数 m/s となる結果が得られた。これは反応の影響が表われていると考えられる。また、流量が少ない場合や他の位置ではほとんど0であった。このように温度、速度に関してArだけの場合に比べて大きな変化がみられていないのは、Arの流量に対し反応ガスの流量が少ないためと考えられる。

Figs.3-22~25 は上で示した図と同じ条件での軸方向の各位置における各成分の半径方向の質量分率分布である。破線は1次元モデルでの結果である。Fig.3-22の CO の分布より、反応ガス供給直後では、中心付近で CO_2 が直ちに分解し CO が生成されていることがわかる。そして生成した CO は分解されず中心付近の高温領域でも CO の質量分率はある値を維持しており、また温度が低い壁近傍でも CO_2 の分解が進行するので、その結果、 x の大きいところでは半径方向には大きな分布がみられていない。また、破線で示した1次元モデルの結果との差異も小さいことがわかる。 CO_2 は CO と反対の挙動を示し(Fig.3-23)、 C はほとんど生成されない結果であった。 O の分布は、 CO_2 の分解が行われる入口近くでは中心で高く、分解が行われない壁近傍で低くなり、温度が低く O が不安定な出口ではほとんど0になった(Fig.3-24)。 O_2 に関しては高温で不安定であり、壁付近では CO_2 の分解が行われないので、中心より少し壁側に離れたところでピークがみられている。しかしある程度の距離になると均一になっている(Fig.3-25)。

次に各生成物のバルクモル流量を、

$$F_i = \int_0^{R_t} 2\pi r \rho u W_i / M_i dr \quad (3-43)$$

で求め、バルクのモル分率を

$$X_{i,b} = \frac{F_i}{\sum_i F_i} \quad (3-44)$$

で算出しその軸方向の変化を示したものが Figs.3-26,27 である。

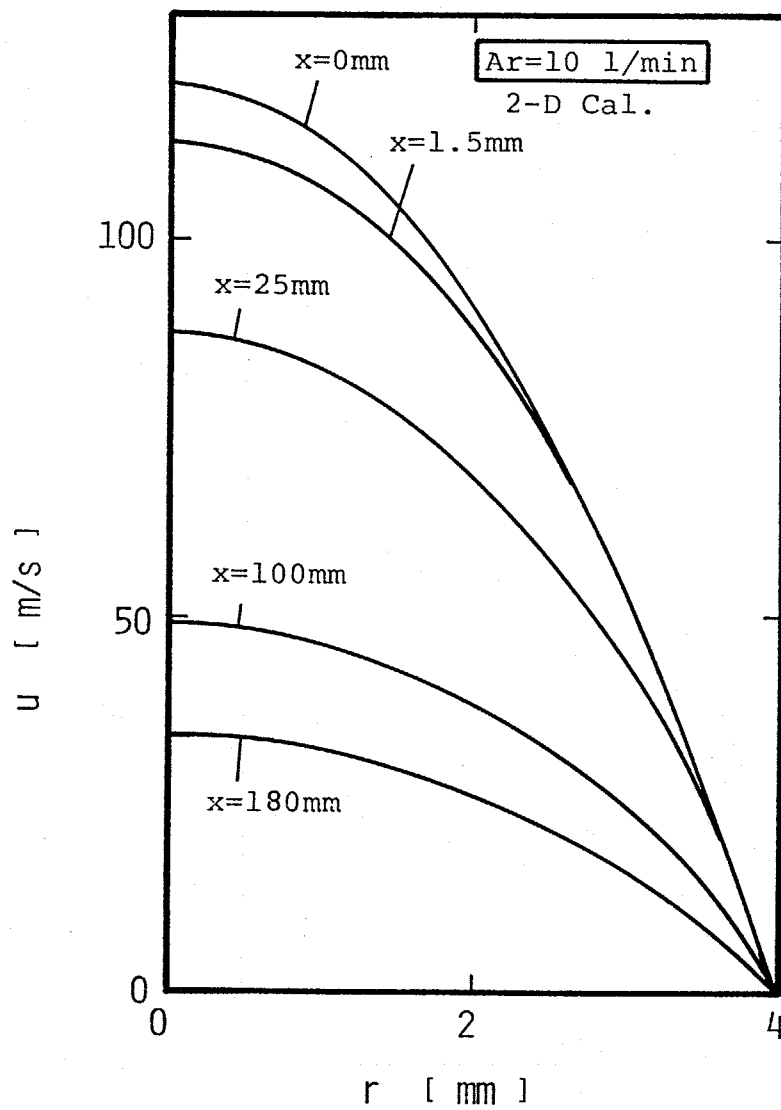


Fig.3-20 Radial distributions of axial velocity;
no injection of reactant.

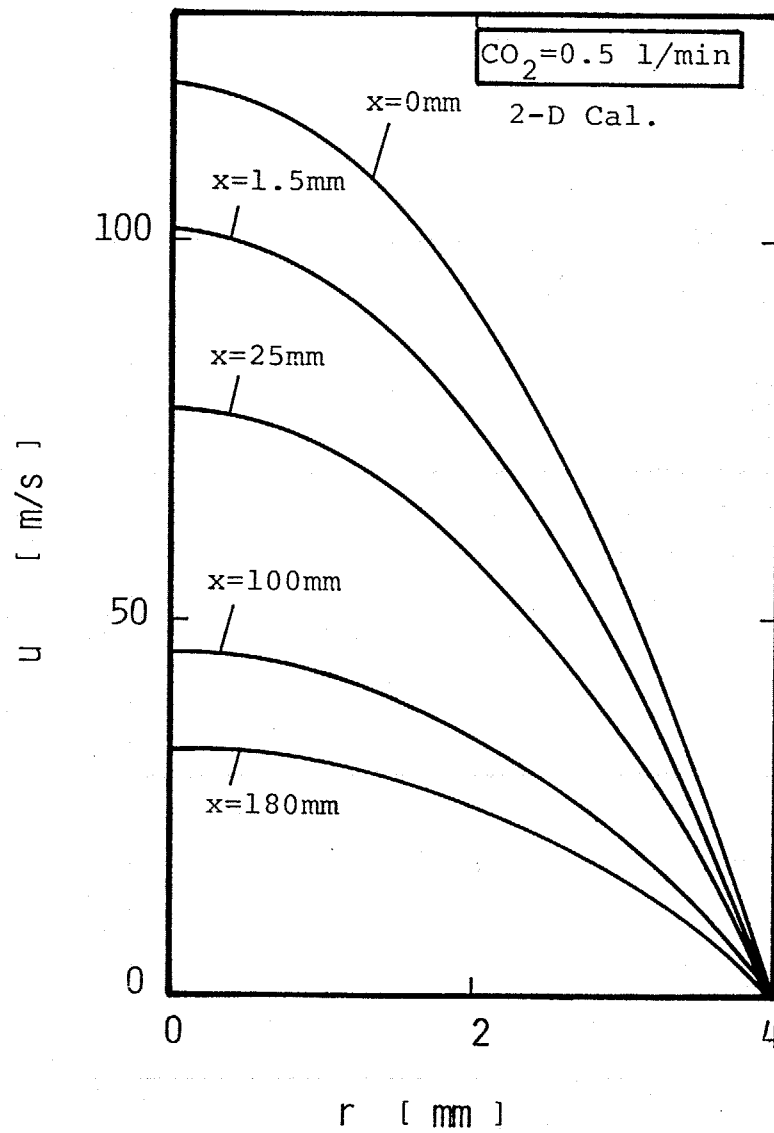


Fig.3-21 Radial distributions of axial velocity;
 CO_2 flow rate = 0.5 l/min.

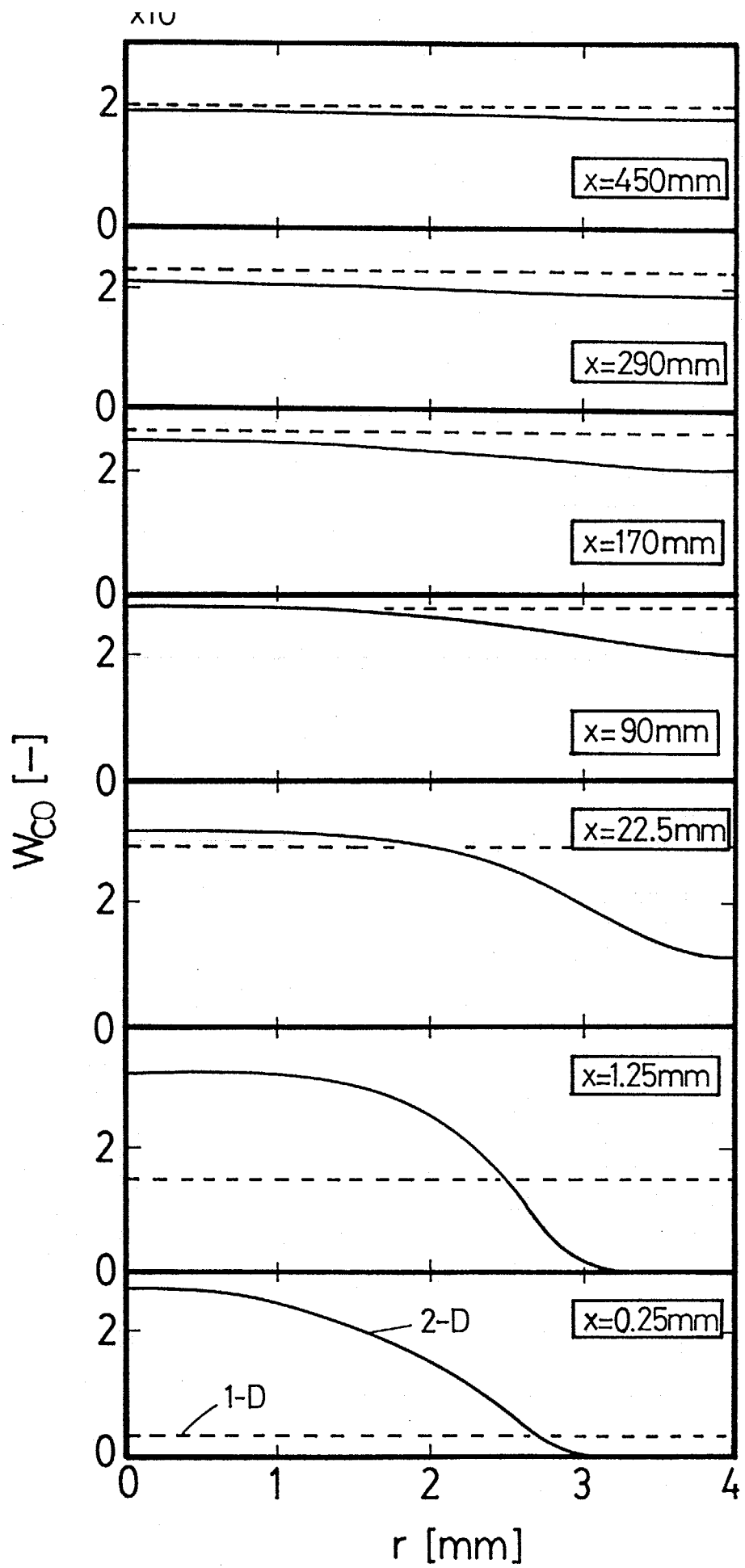


Fig.3-22 Radial distributions of weight fraction of CO.

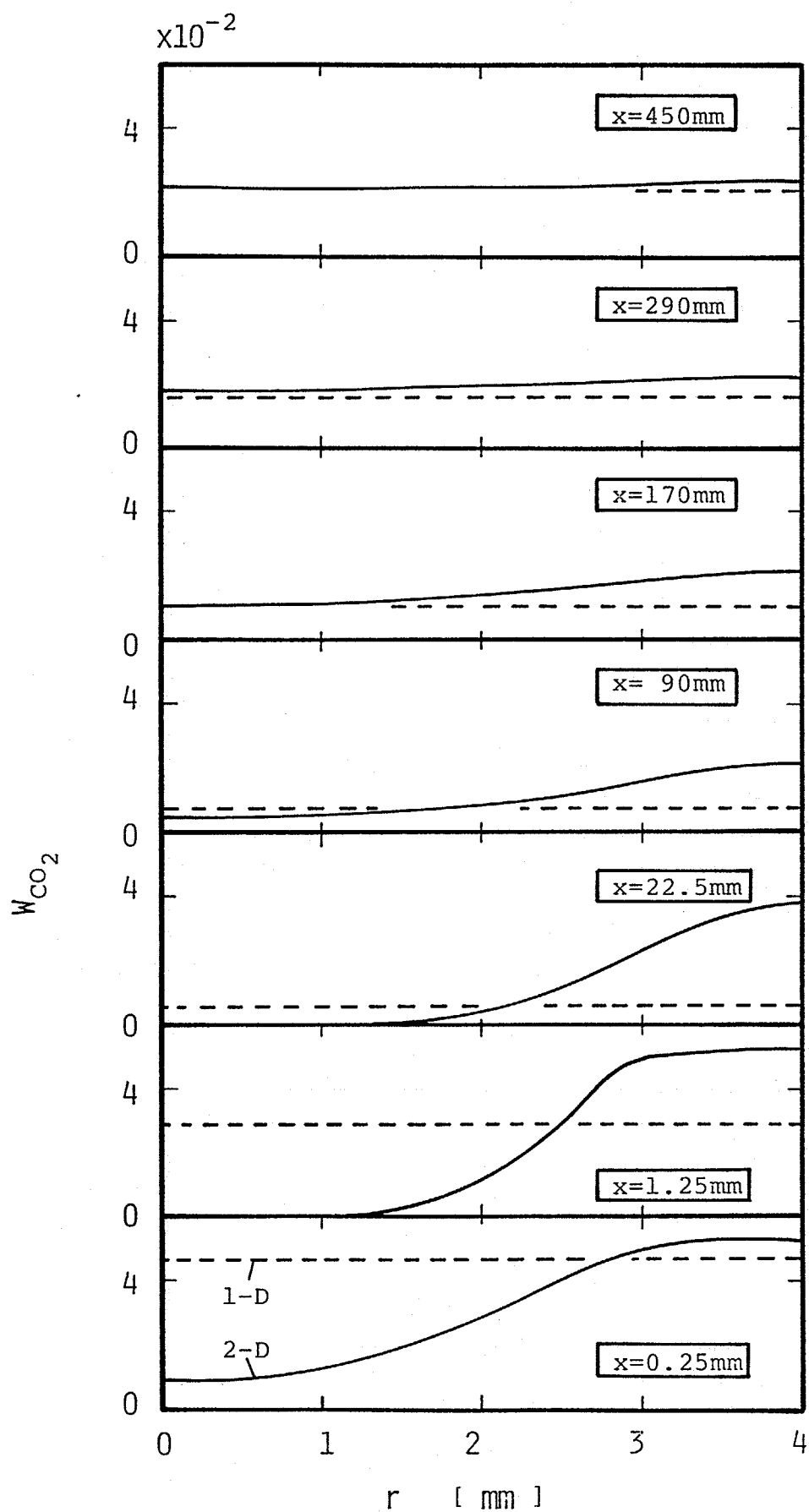


Fig.3-23 Radial distributions of weight fraction of CO_2 .

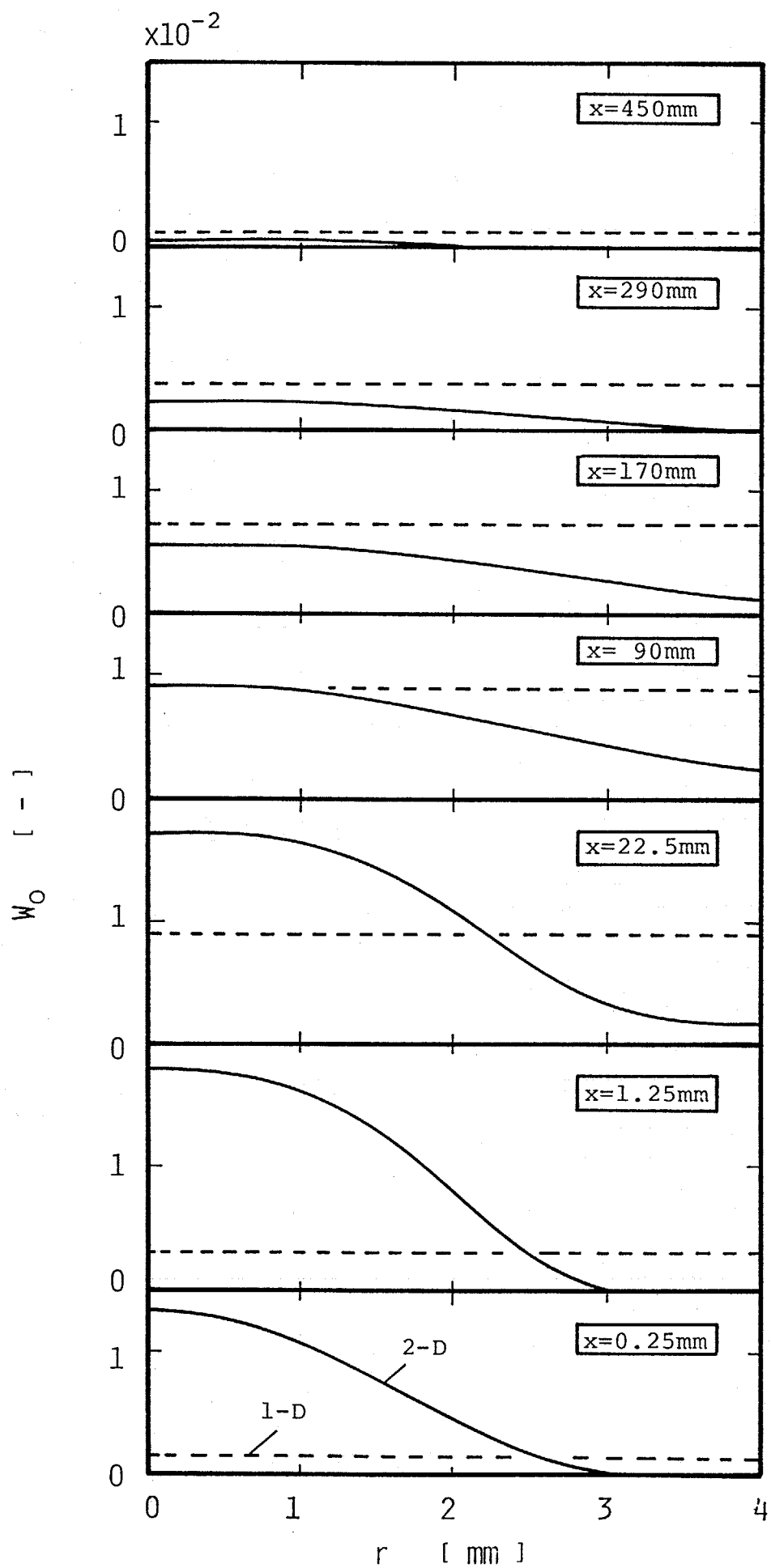


Fig.3-24 Radial distributions of weight fraction of O_2 .

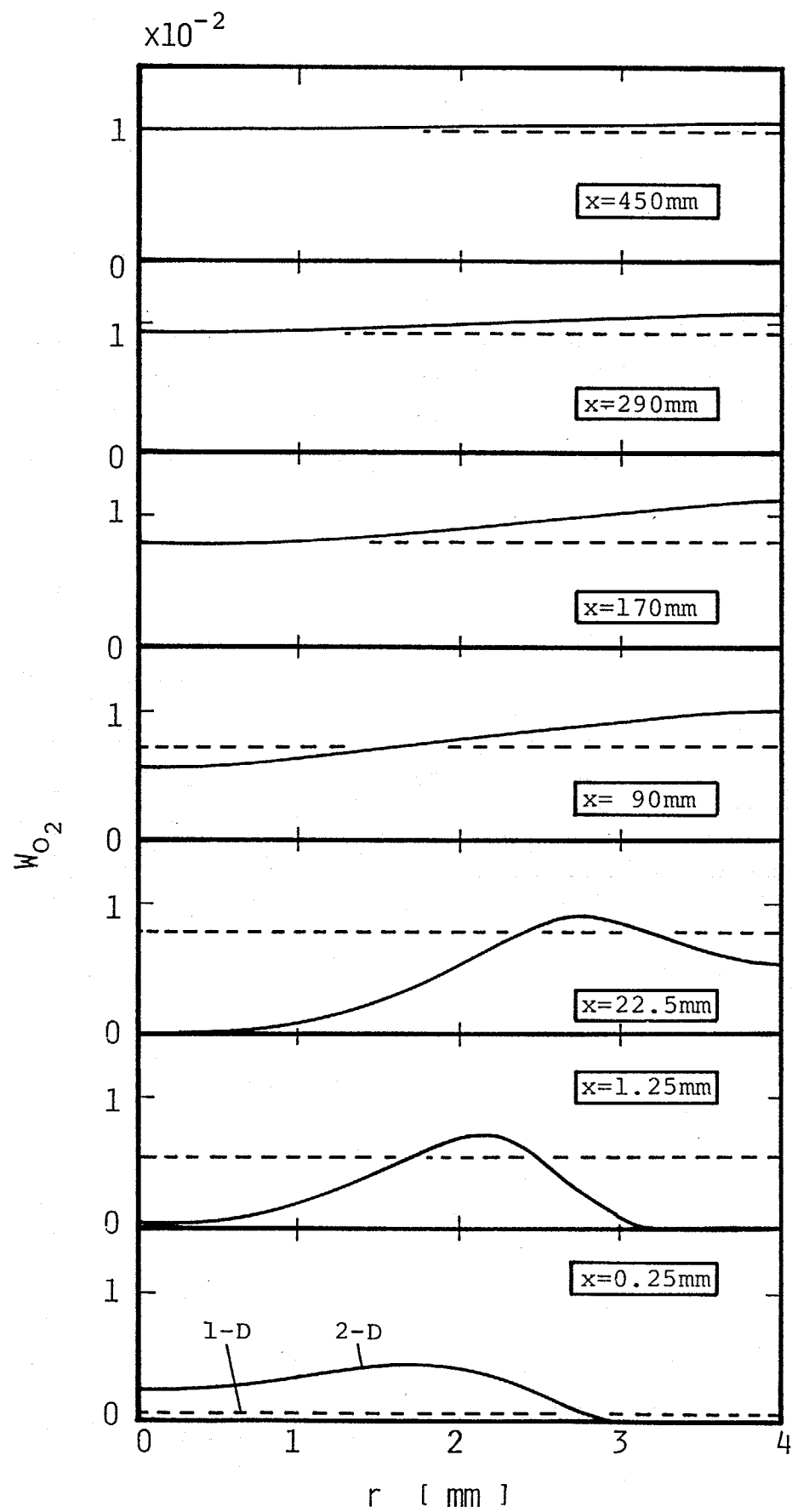


Fig.3-25 Radial distributions of weight fraction of O_2 .

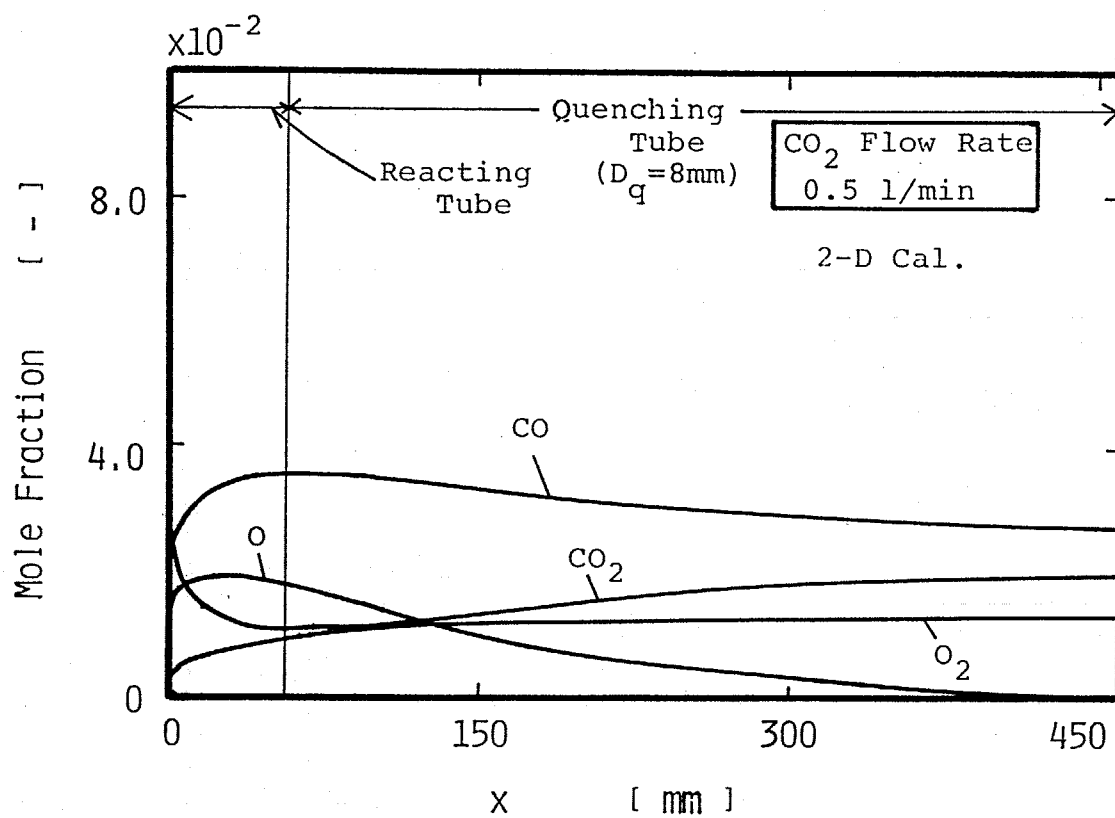


Fig.3-26 Calculated profiles of mole fractions;
CO₂ flow rate = 0.5 l/min.

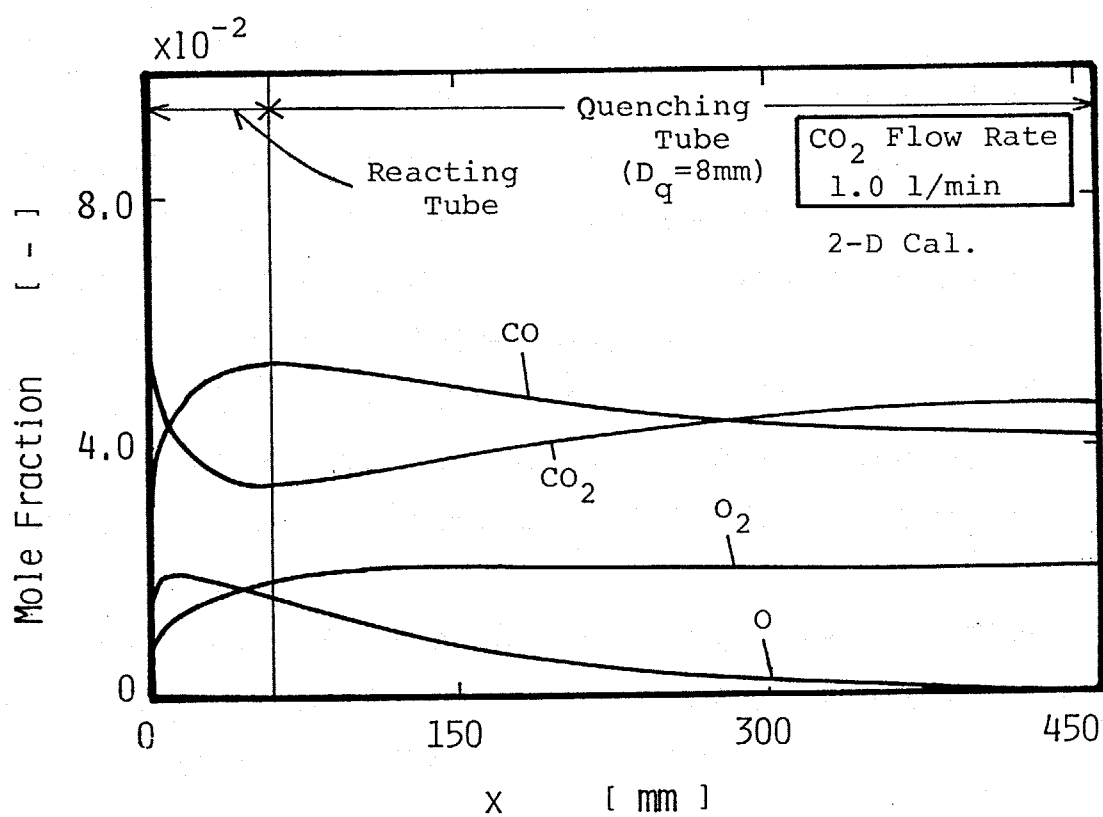


Fig.3-27 Calculated profiles of mole fractions;
CO₂ flow rate = 1.0 l/min.

1次元モデル(Figs.3-7,8)と同様に CO_2 が分解し CO , O , O_2 が生成され、また、逆反応が進行し CO , O が減少していく様子がわかる。

1次元モデル(以下(1-D)とする)と2次元モデル(以下(2-D)とする)での軸方向の転化率変化を示した図が Figs.3-28,29である。入口付近で(1-D)のほうが高くはなるが、(1-D)と(2-D)では大きな違いはみられず傾向が似ていることがわかる。これはFigs.3-22,23で示されたように、 CO や CO_2 の質量分率は半径方向に大きな分布を持っていないことから推測される。

なお、この軸方向転化率変化より、この反応装置を用いた場合の CO_2 分解での最適なクエンチング位置は転化率の最大になる位置、つまり60mm付近であると考えられる。

Fig.3-30は CO_2 の流量に対する出口での転化率の変化を示した。計算値と実験値はよい一致がみられている。

Fig.3-31は初期条件を変更した場合の結果である。(1-D)の結果は、(2-D)の初期条件から初期バルク温度を求めてプロットしたものである。Fig.3-14と同じく実験結果と直接比較できないが同様の傾向を見せている。(1-D)と(2-D)では初期温度が低いほど差が顕著である。これは分解反応速度が温度の指数に効いているため、バルクとすると高温部がなくなり反応が進行しなくなるためと考えられる。

以上、 CO_2 の熱プラズマ分解において(2-D)解析の結果は実験値と良い一致を示し、計算モデルの妥当性を確認することができた。また、(1-D)の解もある程度有効であることがわかった。

3. 5 要約

以下に本章の内容を要約する。

- (1) CO_2 の熱プラズマ分解を行い、熱的クエンチング過程が CO への転化率に与える影響を検討した。
- (2) クエンチング管径の小さいものほど、すなわち冷却速度(クエ

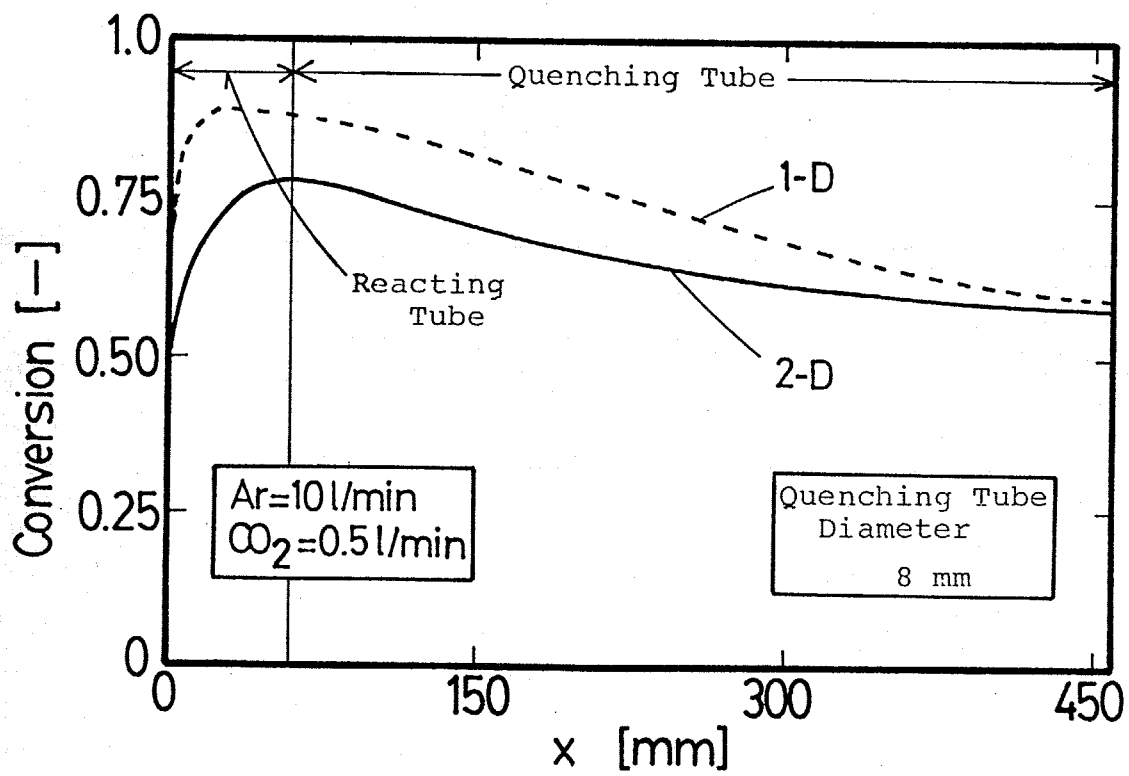


Fig.3-28 Calculated profiles of conversions;
CO₂ flow rate = 0.5 l/min.

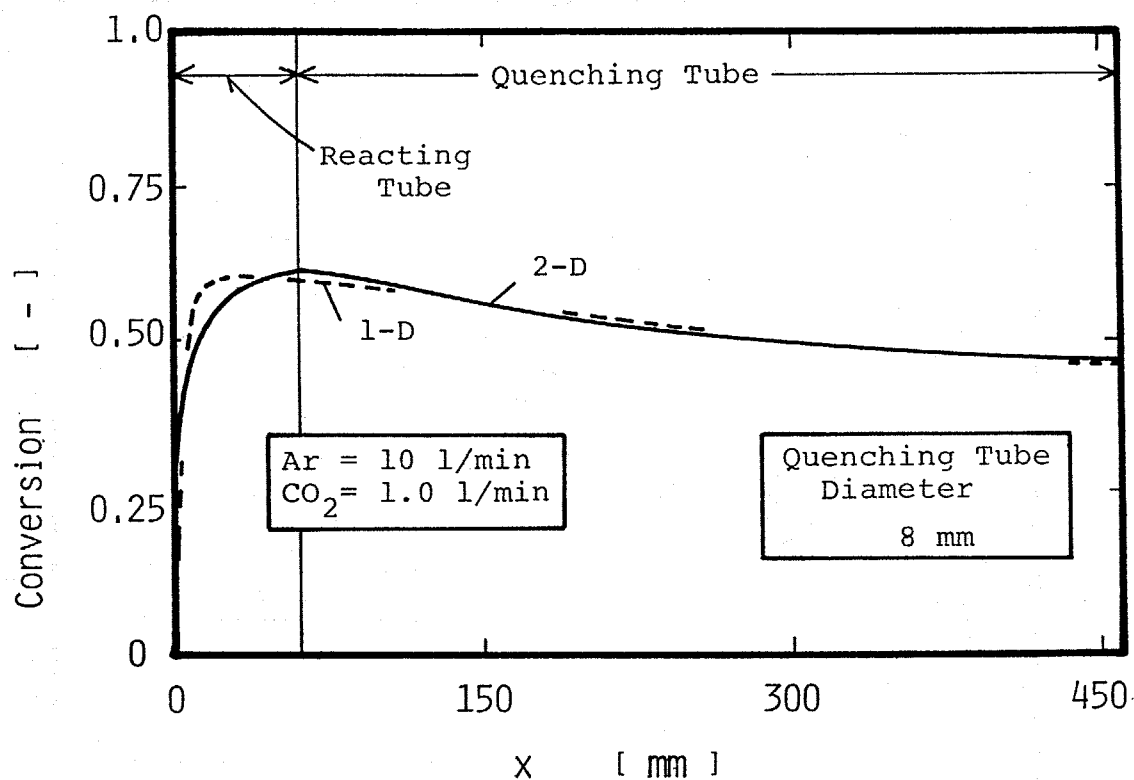


Fig.3-29 Calculated profiles of conversions;
CO₂ flow rate = 1.0 l/min.

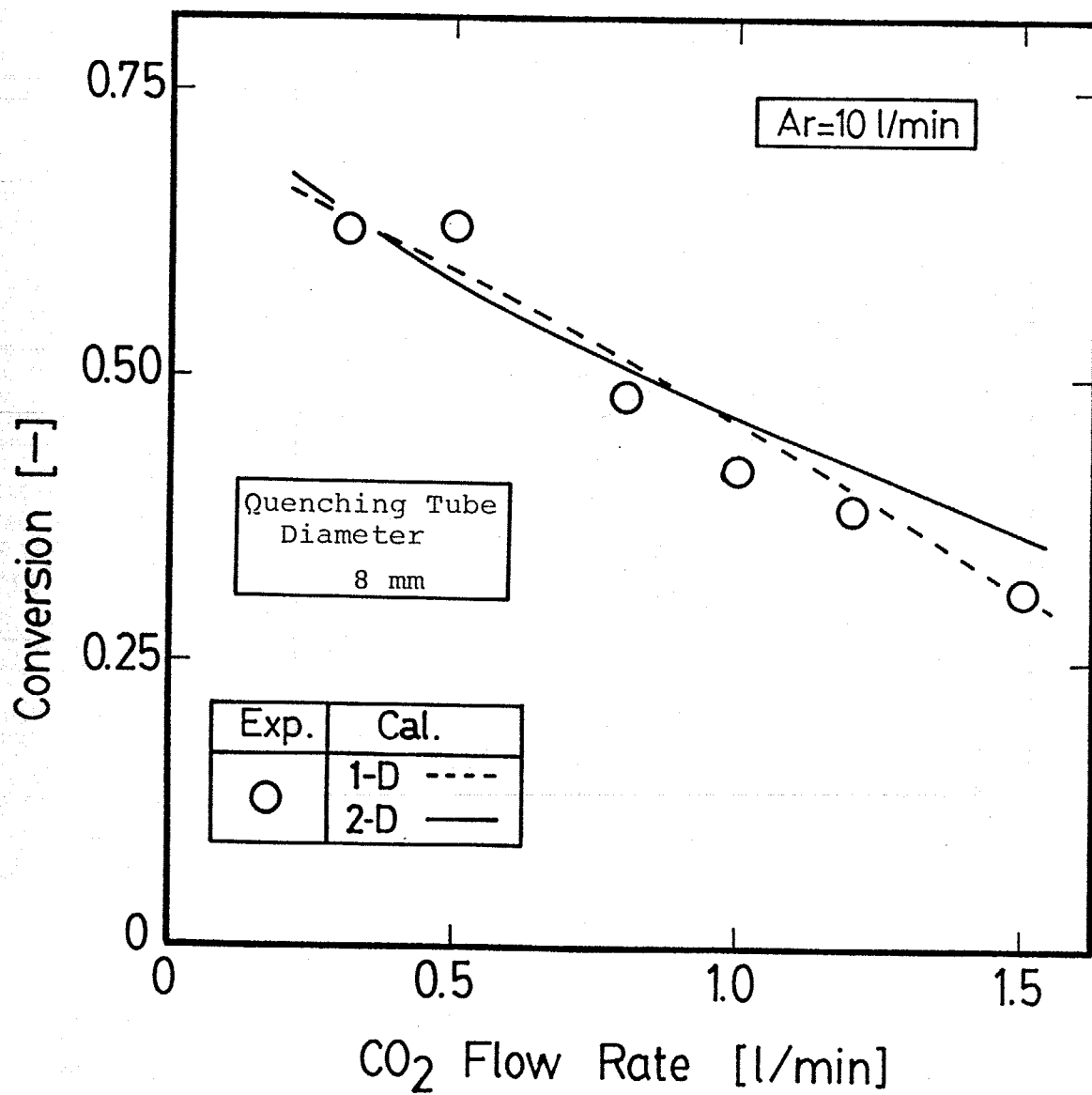


Fig.3-30 Calculated and experimental results of conversions with CO₂ flow rate.

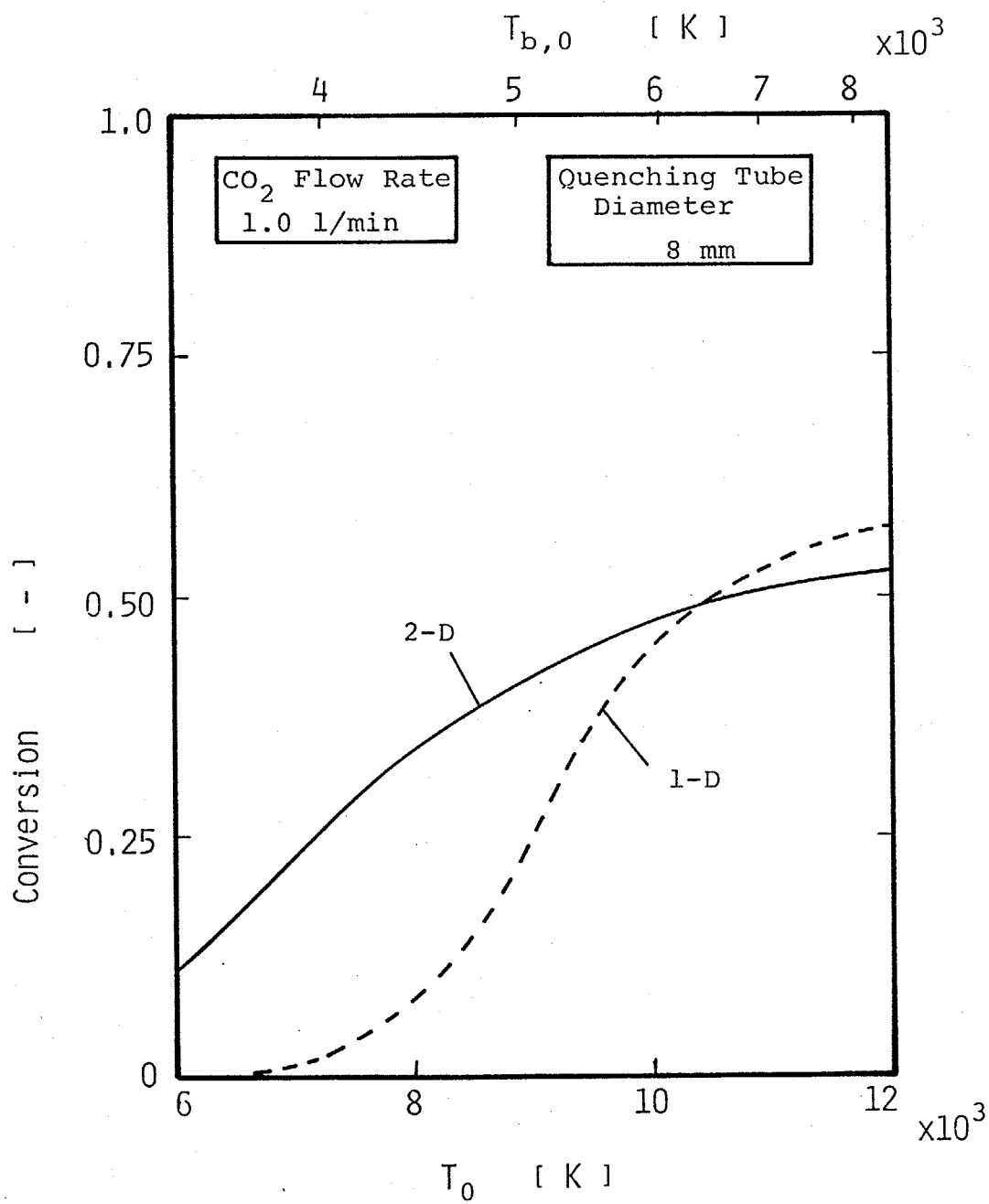


Fig.3-31 Calculated results of conversions with initial temperature.

ンチング速度)が速いほど高い転化率が得られた。

- (3) 1次元モデル、2次元モデルによる反応の数値計算を行い実験値と比較した結果、2次元モデルでの解析結果はよい一致がみられ、得られた分布は妥当であることがわかった。1次元モデルでの解析結果も実験値と比較的よい一致がみられモデルの有効性が確認された。
- (4) これらの解析により、O原子が転化率を決定する重要な化学種(key specie)と考えられた。
- (5) 得られた温度、濃度分布よりCO₂の熱プラズマ分解反応は非平衡的に行われていることがわかった。また、この装置を用いた場合の最適なクエンチング位置を決めることができた。

第4章 熱プラズマによるNOの合成

この章ではアルゴン熱プラズマを用いて N_2 と O_2 よりNOを合成させる反応を行い、熱的クエンチング過程がNOへの転化率に与える影響を検討した。

4. 1 平衡組成

この反応系での平衡組成を考える。系に存在する成分として、 N_2 , N , NO , O , O_2 , NO_2 , N_2O , Ar の8成分を考えた。平衡組成の算出法は前章同様であり、各構成原子に対して

$$\frac{N}{Ar} = \frac{2F_{N_2,0}}{F_{Ar,0}} \quad (4-1)$$

$$\frac{O}{Ar} = \frac{2F_{O_2,0}}{F_{Ar,0}} \quad (4-2)$$

の関係が成立し、各成分と平衡定数の関係、全圧との関係は

$$O_2 = O + O \quad K_{p2} = \frac{P_O^2}{P_{O_2}} \quad (3-4)$$

$$N_2 = N + N \quad K_{p5} = \frac{P_N^2}{P_{N_2}} \quad (4-3)$$

$$NO = N + O \quad K_{p6} = \frac{P_N P_O}{P_{NO}} \quad (4-4)$$

$$NO_2 = N + O_2 \quad K_{p7} = \frac{P_N P_{O_2}}{P_{NO_2}} \quad (4-5)$$

$$N_2O = N_2 + O \quad K_{p8} = \frac{P_{N_2} P_O}{P_{N_2O}} \quad (4-6)$$

$$P_{Ar} + P_{N_2} + P_N + P_{NO} + P_O + P_{O_2} + P_{NO_2} + P_{N_2O} = P \quad (4-7)$$

となる。これらを各温度Tについて解いて平衡組成を求める。

結果がFig.4-1である。NOは約3200Kで最大値を取り、それ以上の温度で分解してしまう。O₂は3000Kぐらいから、N₂は6000Kぐらいから分解が始まる。これに対応してOは3000K以上で、Nは6000K以上で安定な化学種であり、またOについてはCO₂の場合と同じ傾向がみられている。NO₂, N₂Oはこの温度範囲では濃度が低く図には表われない。なお、点線部分は比熱を外挿した部分である。

NOへの転化率をNペースで

$$\theta_{NO} = \frac{X_{NO}}{X_{NO} + 2X_{N_2} + X_N + X_{NO_2} + 2X_{N_2O}} \quad (4-8)$$

と定義し、温度に対する平衡転化率の関係を示したものが Fig.4-2 である。平衡組成図でNOが最大値をとったように、転化率も3000～3500Kでピークを持っていることがわかる。N₂の流量を一定としているため、O₂の流量が多くなるほど平衡転化率は上昇している。またピークをとる温度はO₂の流量が多くなるほど高温側に移っている。

このように、NOは3000K付近で最大値をとるので熱プラズマを用いてNOの合成は可能であると推測される。

4. 2 実験結果

実験はクエンチング管内径 4,6,8,10mm の4種類を用いて行い、冷却速度を変化させて NOへの転化率の影響を調べた。実験条件を Table 4-1 に示す。実験を行った結果、固体状物質は観測されず、NO_xアナライザーやガス検知管で生成ガスを分析したところ、NO₂やN₂Oの生成は認められなかった。またクエンチング管をステンレス製のものに変えても結果は変わらず、壁での反応も行われていないと推測された。そこで、Eq.(4-8)での転化率(X_{NO₂}, X_{N₂O}は0)で実験結果を整理することにする。

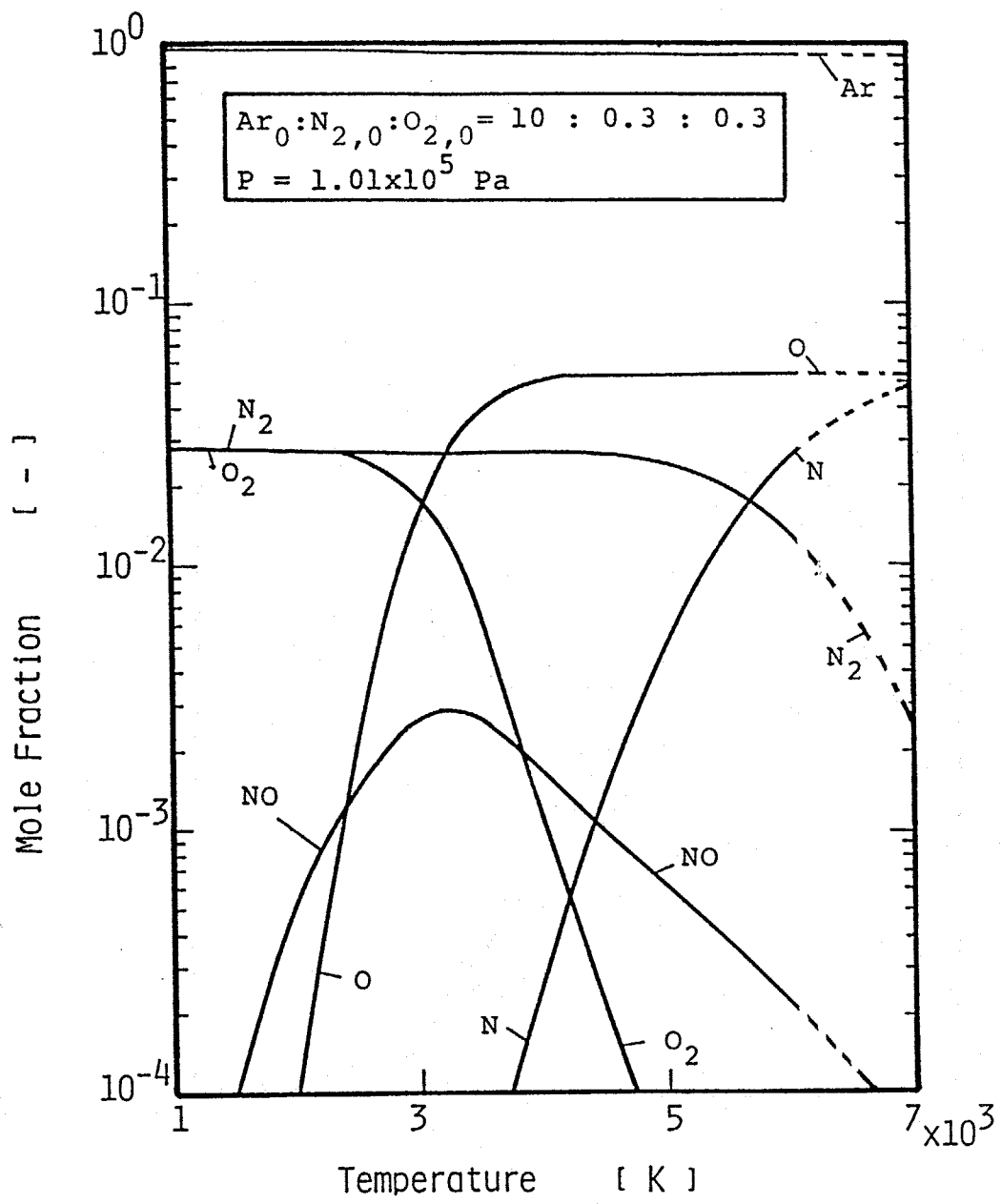


Fig.4-1 Thermal equilibrium for $\text{N}_2 + \text{O}_2$.

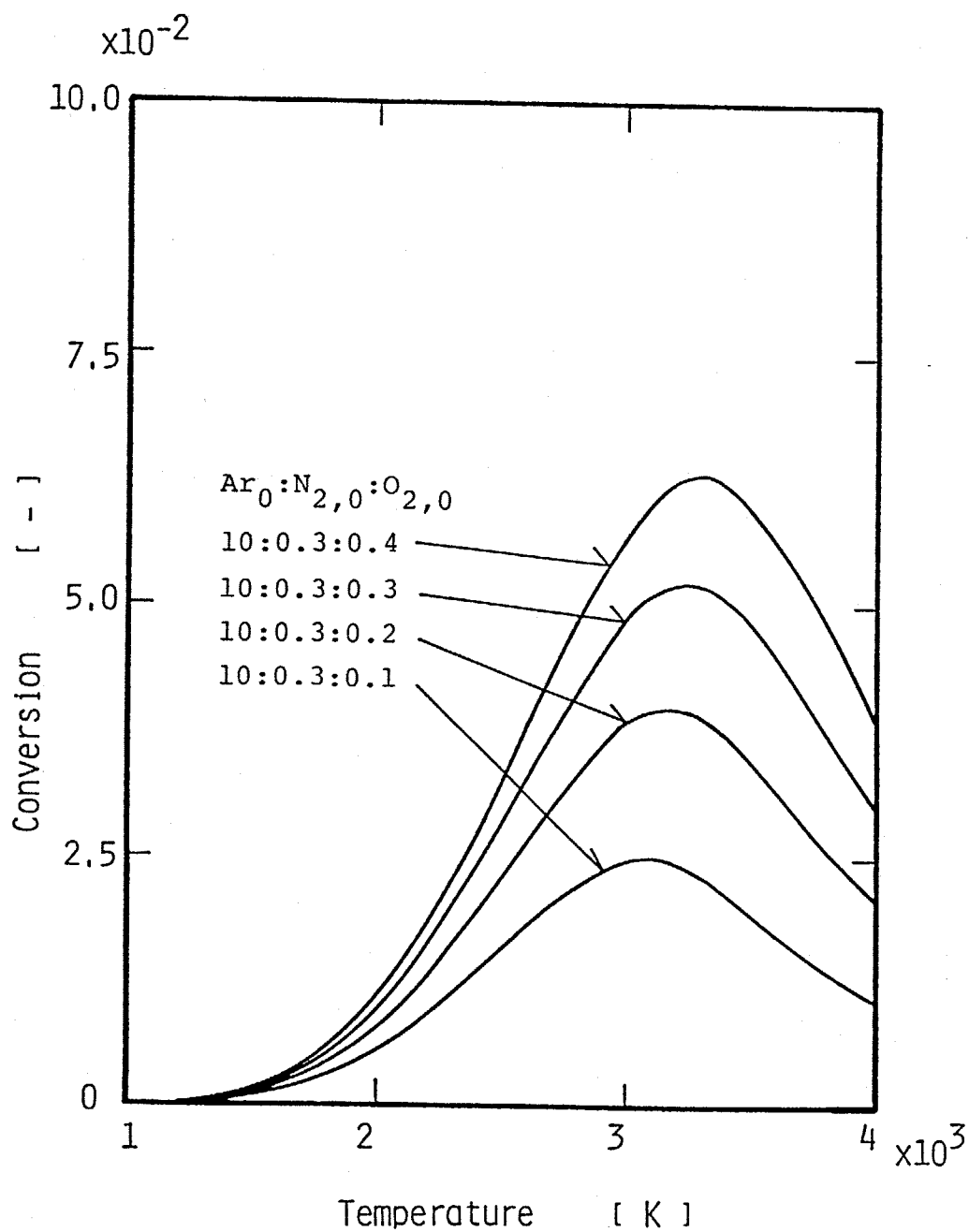


Fig.4-2 Thermal equilibrium conversions into NO.

Table 4-1 Experimental conditions (NO synthesis)

Ar jet gas flow rate	10 l/min (7.4×10^{-3} mol/s)
N ₂ flow rate	0.3 l/min (2.2×10^{-4} mol/s)
O ₂ flow rate	0.05-0.4 l/min ($0.37-3.0 \times 10^{-4}$ mol/s)
Reacting tube length	50 mm
inner diameter	8 mm
Quenching tube length	400 mm
inner diameter	4,6,8,10 mm
Discharge power	1.4-4.1 kW

Fig.4-3 が実験結果である。実線および点線は各温度での平衡転化率を示す。これより、 CO_2 分解の場合と同様にクエンチング管の細いものほど、すなわち冷却速度の速いものほど転化率が高いことがわかる。ただし、 CO_2 分解の場合のようにクエンチング管の差ははっきりしていない。 O_2 の流量については平衡組成と同様に流量が増加すると転化率は上昇している。また得られた転化率は約2600Kの平衡転化率の値と等しく、 O_2 の流量にあまり関係ない。

供給電力を変化させた場合の結果をFig.4-4に示す。 CO_2 分解の場合と異なり供給電力を減少させていくと転化率は一度上昇し、そして減少するという結果が得られた。これより、 NO の熱プラズマ合成は非平衡で行われていることが予想される。

4. 3 1次元数値解析

NO の熱プラズマ合成について、前章同様、1次元モデルに基づき反応速度論的な考慮をした数値計算を行った結果について述べる。

4.3.1. モデルと基礎式

モデル、基礎式は3.3.1と同様である。

4.3.2. 反応速度

系に存在する成分は実験結果および平衡組成から考えて、 Ar , NO , N_2 , N , O , O_2 の6成分を考えた。考慮した反応とその反応速度定数をTable 4-2に示す。ここで不均一反応は CO_2 分解の場合と同様な理由から無視した。これより反応速度は

$$\bar{R}_{\text{NO}} = -r_6 - r_7 + r_8 + 2r_9 \quad (4-9)$$

$$\bar{R}_{\text{N}_2} = -r_5 + r_7 - r_9 \quad (4-10)$$

$$\bar{R}_{\text{N}} = 2r_5 + r_6 - r_7 - r_8 \quad (4-11)$$

$$\bar{R}_{\text{O}} = 2r_3 + r_6 + r_7 + r_8 \quad (4-12)$$

$$\bar{R}_{\text{O}_2} = -r_3 - r_8 - r_9 \quad (4-13)$$

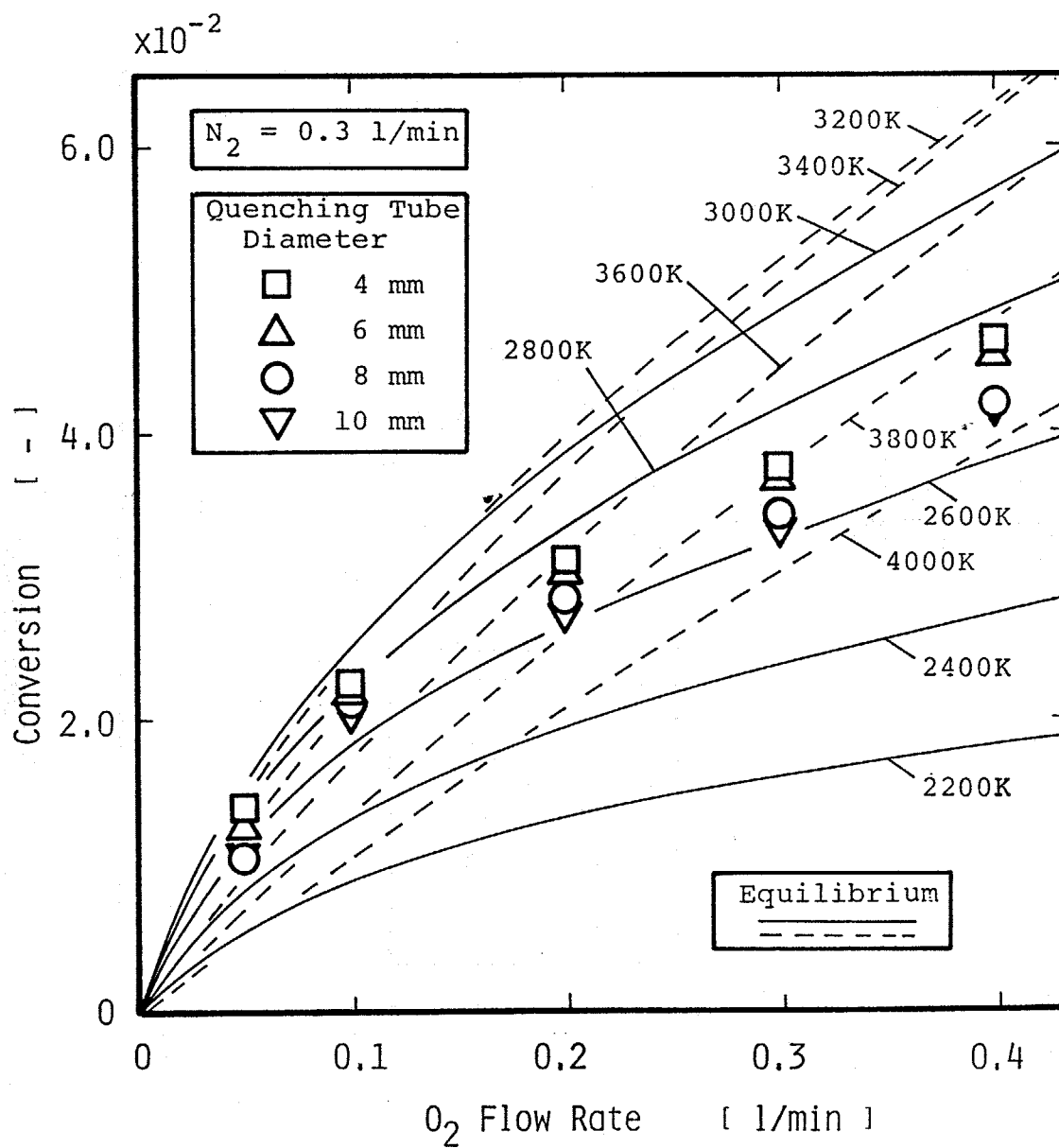


Fig.4-3 Experimental results of conversions into NO with O₂ flow rate.

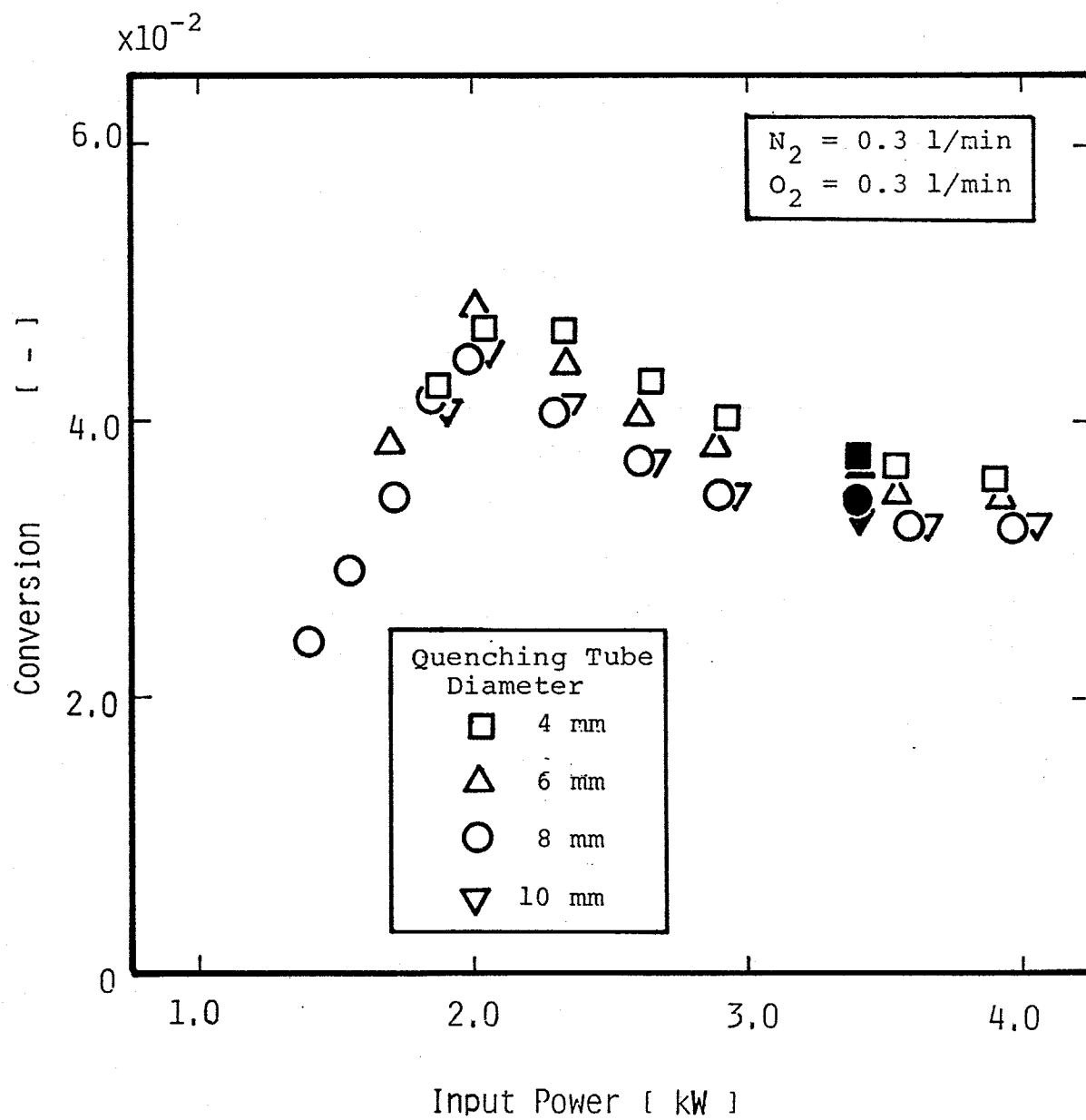


Fig.4-4 Experimental results of conversions into NO with input power.

Table 4-2 Kinetics for NO synthesis^a

(R3)	$O_2 + M = O + O + M$	
	$k_{5r} = 1.9 \times 10^1 \exp(7500/RT)$	65,70)
(R5)	$N_2 + M = N + N + M$	
	$k_{1r} = 1.15 \times 10^5 T^{-0.837}$	65,82)
(R6)	$NO + M = N + O + M$	
	$k_{2f} = 2.3 \times 10^{11} T^{-1.5} \exp(-622200/RT)$	65,70)
(R7)	$NO + N = N_2 + O$	
	$k_{3r} = 7 \times 10^7 \exp(-315600/RT)$	48)
(R8)	$O_2 + N = NO + O$	
	$k_{4r} = 3.2 \times 10^3 T \exp(-163400/RT)$	48)
(R9)	$N_2 + O_2 = NO + NO$	
	$k_{6r} = 1 \times 10^7 \exp(-317700/RT)$	65,83)

^aUnits: J, mol, m⁻³, s, K

となる。ここで、

$$r_5 = k_{5f} C_M C_{N_2} - k_{5r} C_M C_N C_N \quad (4-14)$$

$$r_6 = k_{6f} C_M C_{N_2} - k_{6r} C_M C_N C_O \quad (4-15)$$

$$r_7 = k_{7f} C_{N_2} C_N - k_{7r} C_{N_2} C_O \quad (4-16)$$

$$r_8 = k_{8f} C_{O_2} C_N - k_{8r} C_{N_2} C_O \quad (4-17)$$

$$r_9 = k_{9f} C_{N_2} C_{O_2} - k_{9r} C_{N_2} C_{N_2} \quad (4-18)$$

である。なお、 r_3 はEq.(3-25)による。

4.3.3. 物性値および伝熱係数

3.3.3.と同様の方法で算出した。

4.3.4. 計算条件および計算手順

これらも3.3.4.と同様であるが非線形項である反応項の速度定数の関係で計算を安定させるために、刻み幅は CO_2 分解の場合より10倍細かくして計算した ($\Delta x=0.001\sim 0.01mm$)。ガス流量は実験条件と同じである。

4.3.5. 計算結果および考察

Figs.4-5,6は軸方向の生成物の変化である。これより NO は反応ガス供給直後、急激に生成し10mm付近で濃度がピークをとり、その後急激に減少して100mm付近でほぼ一定の値をとる。 O_2 や N_2 は分解されるために減少し、 O や N の再結合によって再び濃度が増加している。ただし、平衡組成からもわかるように O_2 より N_2 のほうがより高温で分解するために N_2 の濃度変化は少なく、これに対応して N の濃度は非常に少ないことがわかる。 $D_0=4mm$ の場合も同じ傾向にあるが、8mmよりも NO の減少が抑えられ O の濃度が高くなっている。

Fig.4-7 は軸方向の温度と転化率の分布を示したものである。反応管内ではFigs.4-5,6でみられたように転化率は反応ガス供給直後、

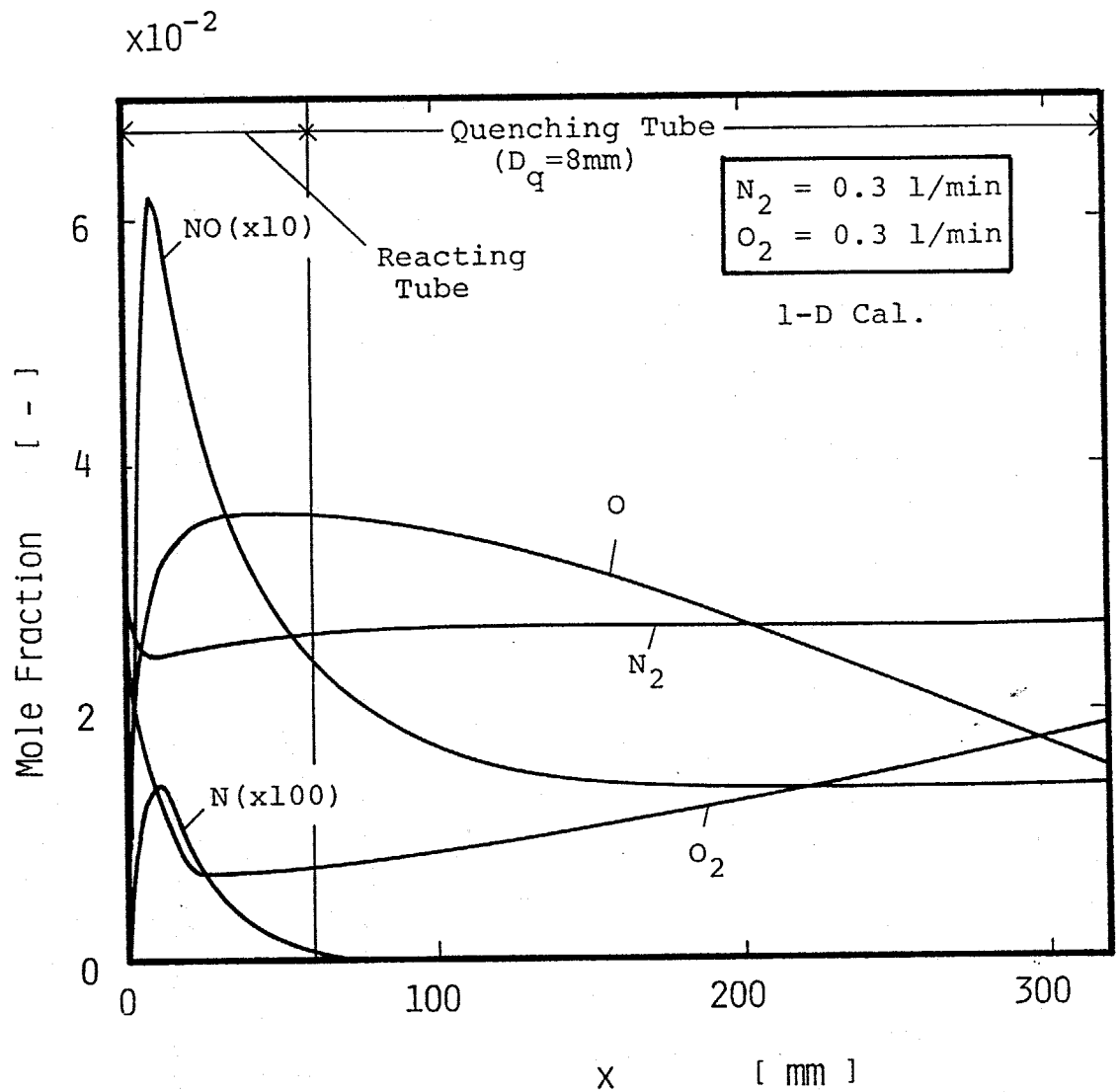


Fig.4-5 Calculated profiles of mole fractions;
 $D_q = 8\text{mm}$, O_2 flow rate = 0.3 l/min .

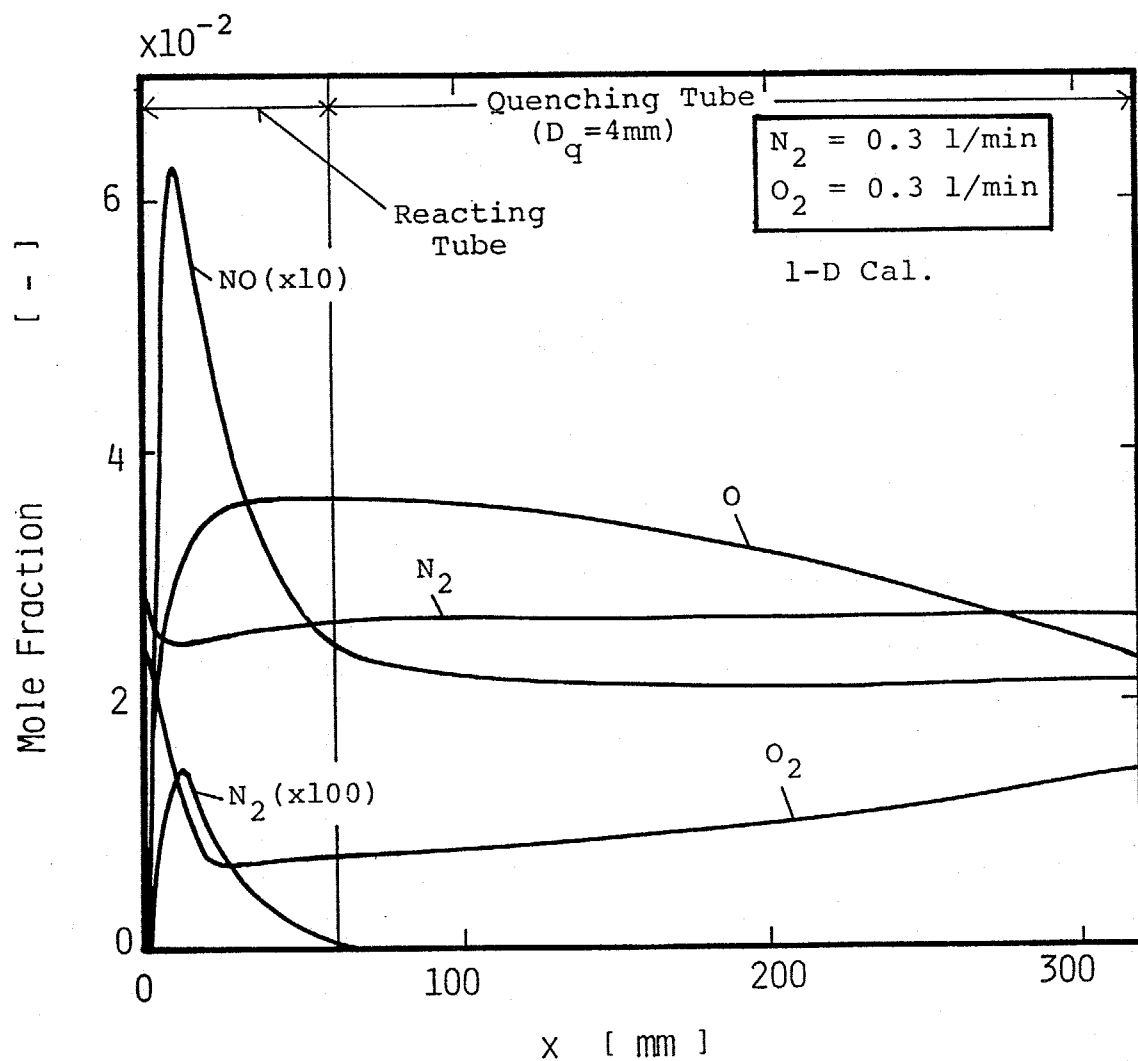


Fig.4-6 Calculated profiles of mole fractions;
 $D_q=4$ mm, O_2 flow rate = 0.3 l/min.

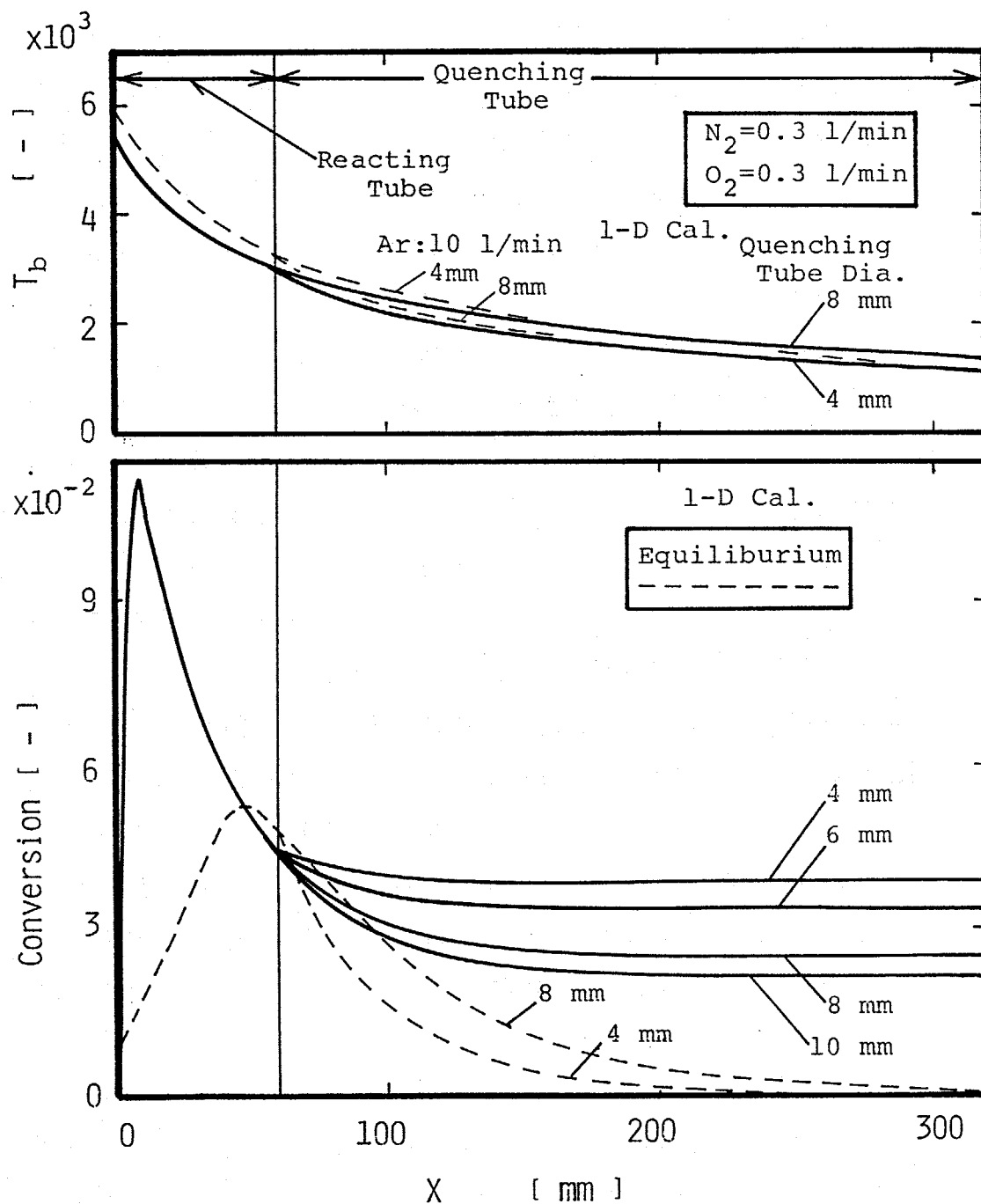


Fig.4-7 Calculated profiles of conversions and temperature; O_2 flow rate = 0.3 l/min.

急激に上昇し約 10mmでピークを持ち、そして減少している。4mmクエンチング管の場合、入口と出口でほとんど濃度の変化はなく組成が凍結されている。管径が大きくなるにつれてクエンチング管内で反応が進行している。 CO_2 分解の場合と同様にクエンチング管での温度の差は小さいのに転化率で差が現われるのは滞留時間の差、つまり冷却速度の差である。 CO_2 分解の場合と大きく違う点は平衡組成との関係である。反応が反応管内で進行する途中、すなわち40mmぐらいまで計算結果は流体温度における平衡転化率より高い点である。さらに、転化率の最大値は平衡組成で到達できうる値の約2倍となっている。これはすなわち N_2O 合成の反応が非平衡で行われていることを意味している。このことは N_2O 合成の研究³⁰⁻³³⁾においても確認されている。また、得られた分布より、クエンチングの位置を10mm付近にするとさらに高い転化率が得られると予測される。ただしこの点については(1-D)の妥当性との関連から4.4,5節で考察する。

Fig.4-8は O_2 流量を変化させた場合の実験結果と計算結果の比較を示す。計算結果は実験結果とよい一致とはいえず、また実験結果と異なり、クエンチング管の差もはっきりとしている。ただし、 O_2 流量に対する傾向は説明している。

計算において初期バルク温度を変化させた図が Fig.4-9である。 CO_2 分解の場合と同様に実験値と直接比較はできないが、初期温度を低くしていくと転化率は一度上昇した後、減少するという結果が得られ、実験の結果と一致している。

以上、 N_2O の熱プラズマ合成において、1次元モデルによる反応の数値計算結果は、実験結果の傾向は説明しているものの値としては一致しておらず、モデルの有効性に疑問を生じる結果となった。

4. 4 2次元数値解析

1次元モデルが実験値とよい一致がみられない原因として半径方向の分布を考慮しないためであると考え、前章同様、2次元モデルによる解析を行った結果について述べる。

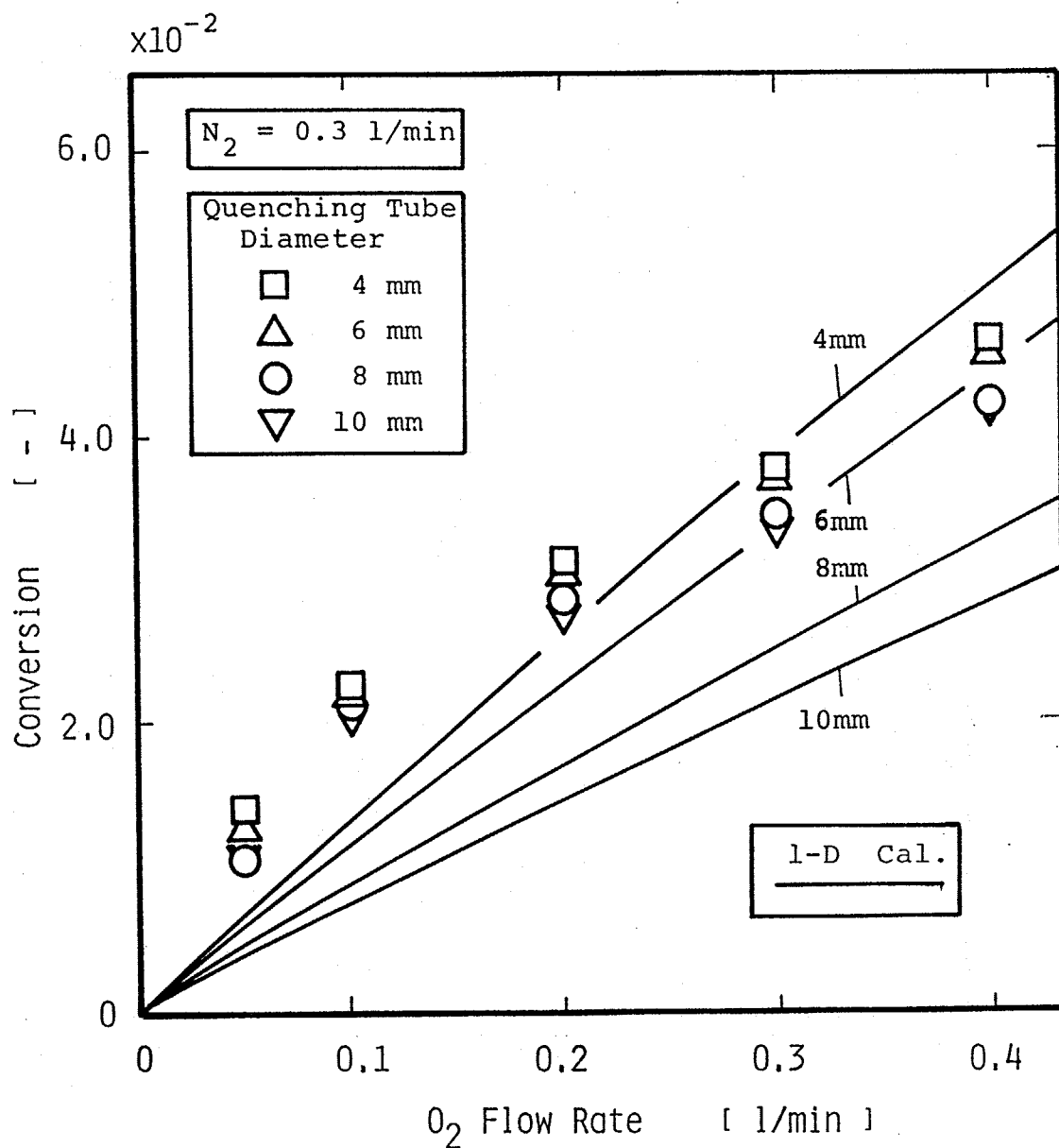


Fig.4-8 Calculated and experimental results of conversions with O₂ flow rate.

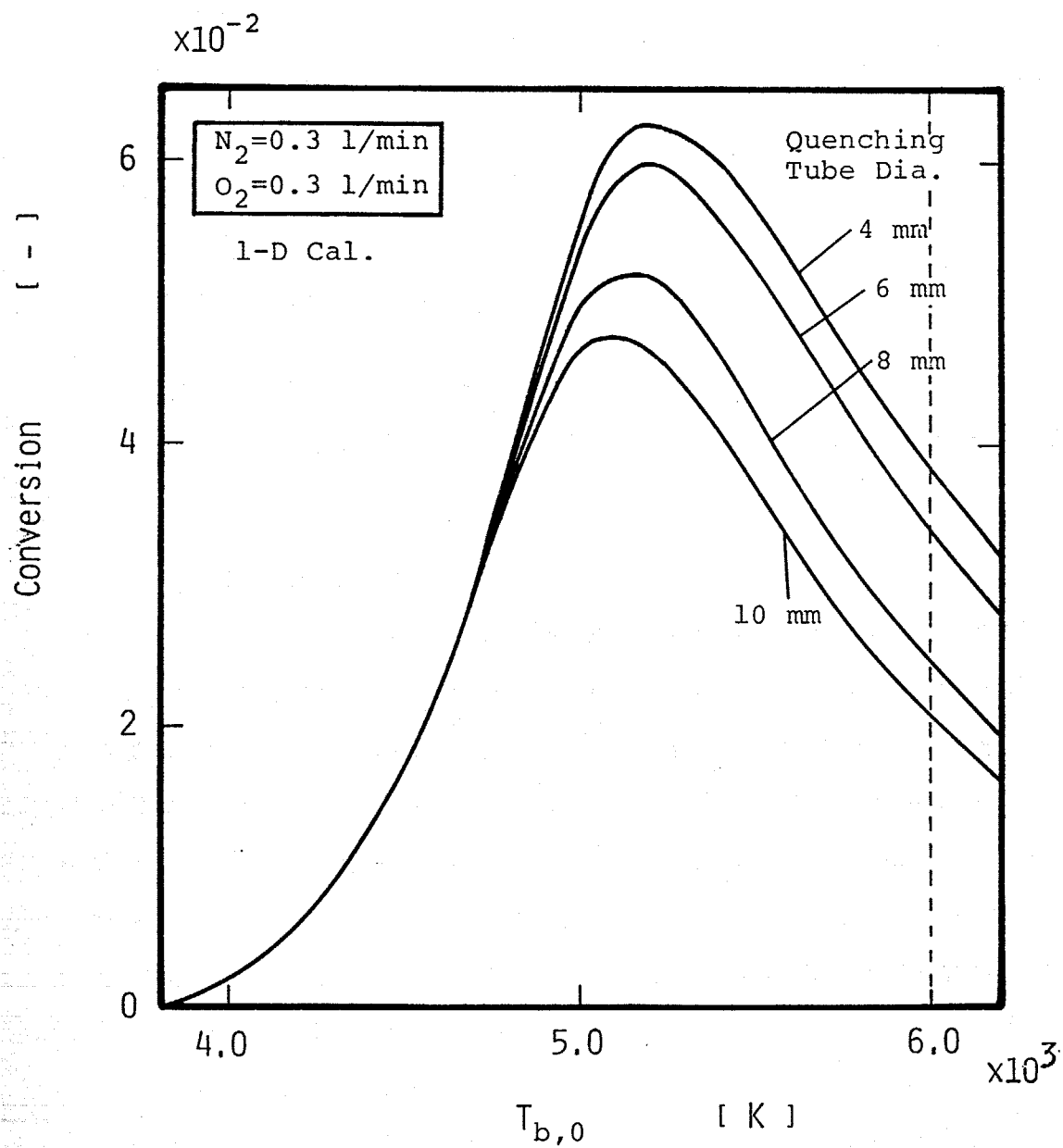


Fig.4-9 Calculated results of conversions with initial bulk temperature.

4.4.1. モデルと基礎式

3.4.1.と同様である。

4.4.2. 反応速度

反応速度は4.3.2.と同じ反応(Table 4-2)を用いて求めた。各成分の反応速度 R_i は

$$R_i = \bar{R}_i M_i \quad (4-19)$$

である。

4.4.3. 物性値

3.4.3.と同様な方法で算出した。

4.4.4. 計算条件および計算手順

3.4.4.と同じである。また、ガス流量に関しては実験条件と同一にした。

4.4.5. 計算結果および考察

Fig.4-10にセンターでの軸方向温度分布を示す。反応ガス供給直後、 N_2 や O_2 の解離や NO の合成のために反応ガスを供給しない場合に比べ温度が下がっている。 CO_2 分解の場合と比べると NO 合成のほうが温度の下がり方が小さい。Fig.4-11は半径方向の温度分布である。反応ガスを供給しない場合と大きな変化はみられない。

速度に関して、Fig.4-12に軸方向速度 u の x 方向分布、Fig.4-13に r 方向分布を示す。どちらの図とも反応ガスを加えない場合と大きな違いはみられていない。半径方向速度 v は計算したガス流量の範囲内ではほとんど0であった。このように温度、速度に関して大きな変化がみられないのは Ar の流量に対して反応ガスの流量が少ないためと考えられ、また CO_2 分解の場合より変化が少ないのは、 NO の合成や N_2 の解離が CO_2 の分解より進行しにくいためと考えられる。

Figs.4-14~18は各成分(NO, N_2, N, O_2, O)の半径方向の質量分率分布である。反応ガスを供給後、 NO は瞬時に生成される。しかし、中

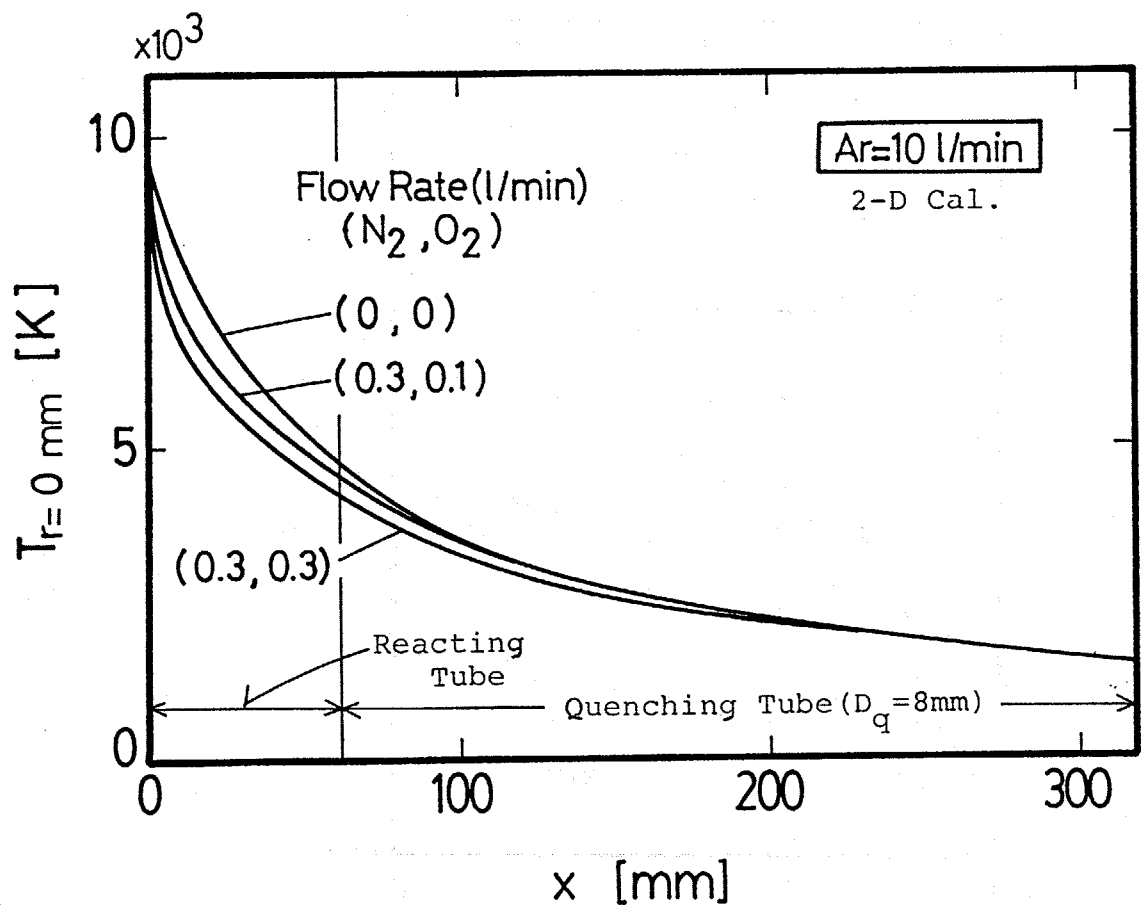


Fig.4-10 Axial distributions of center-line temperature.

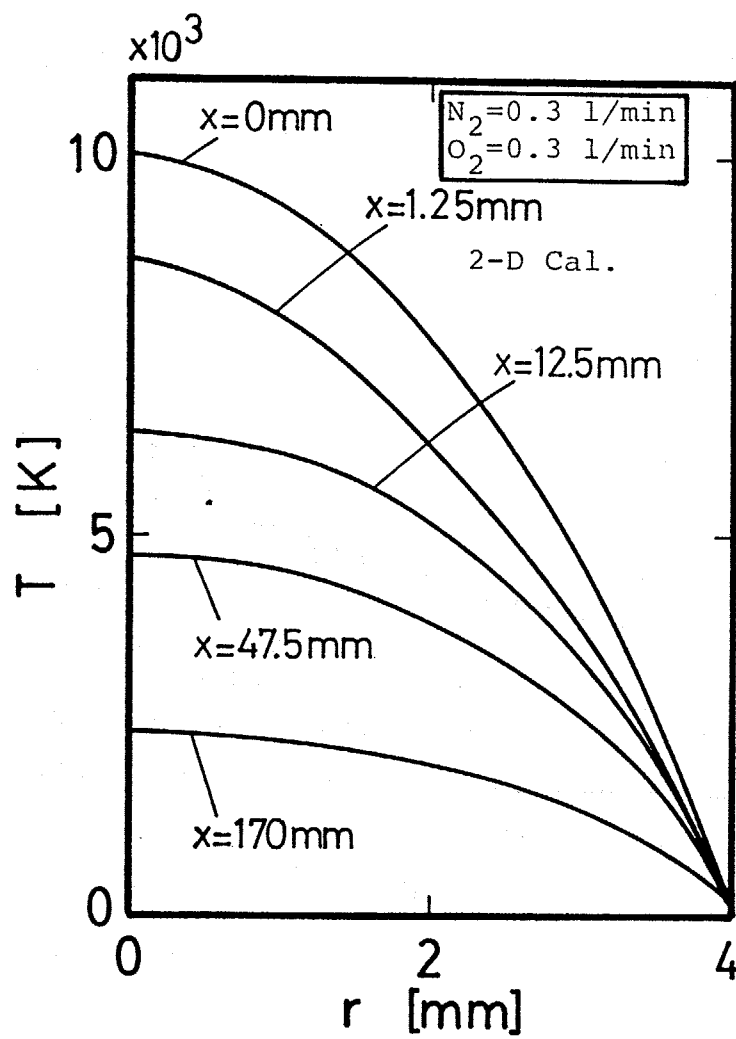


Fig.4-11 Radial distributions of temperature;
 O_2 flow rate = 0.3 l/min.

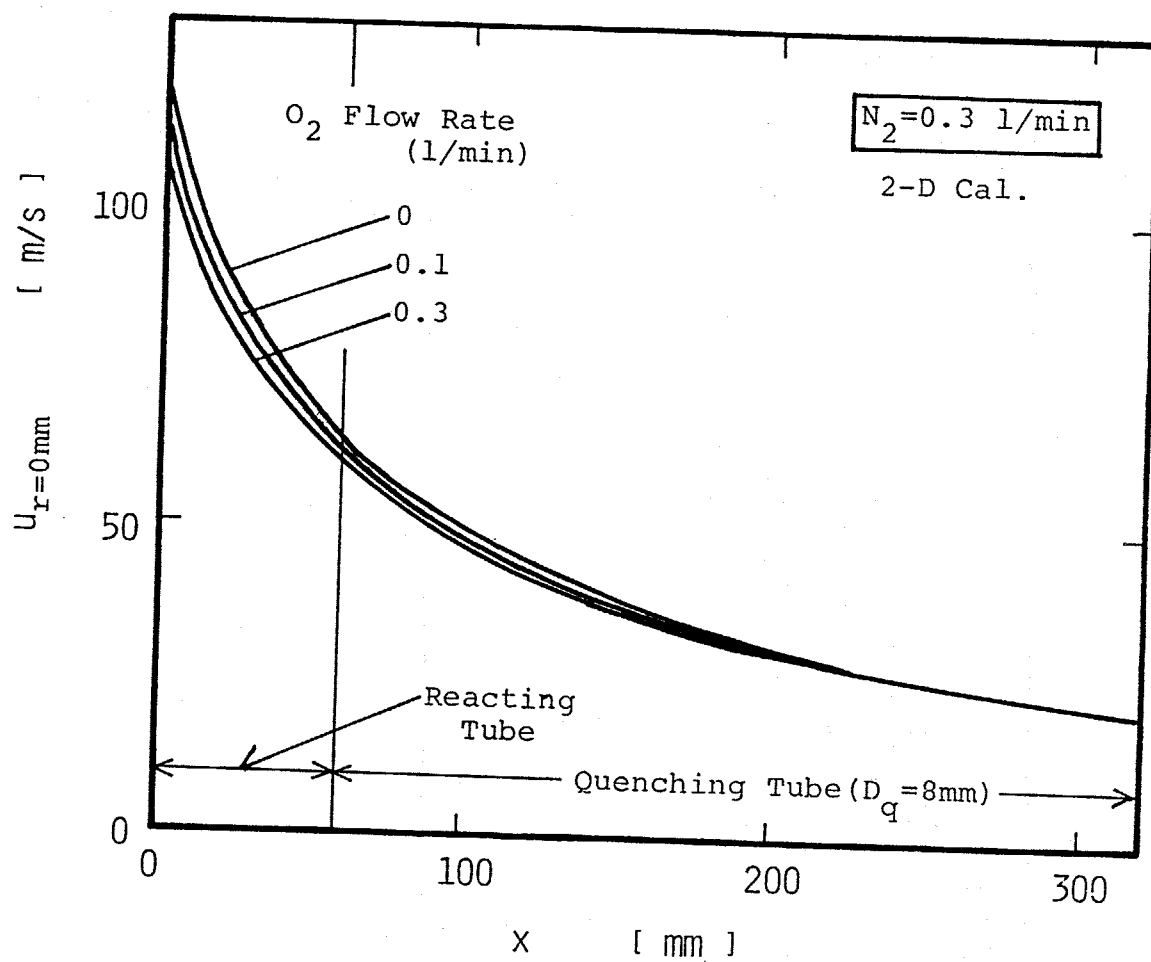


Fig.4-12 Axial distributions of center-line axial velocity.

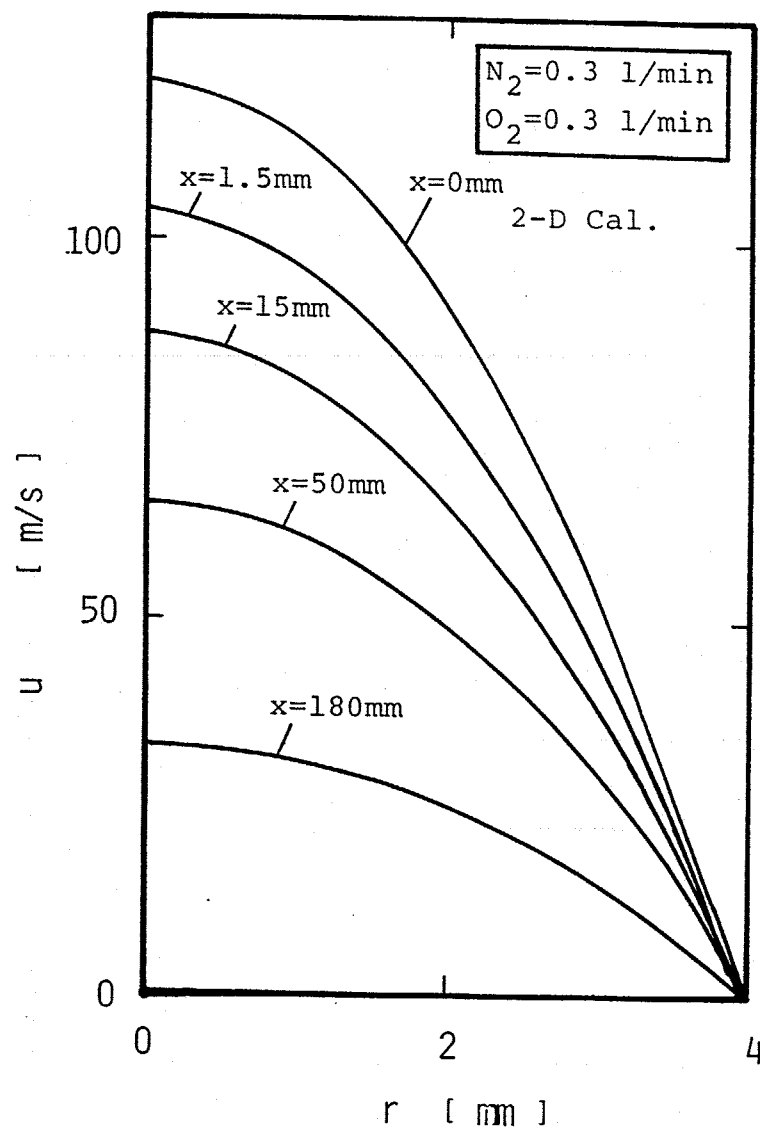


Fig.4-13 Radial distributions of axial velocity;
 O_2 flow rate = 0.3 l/min.

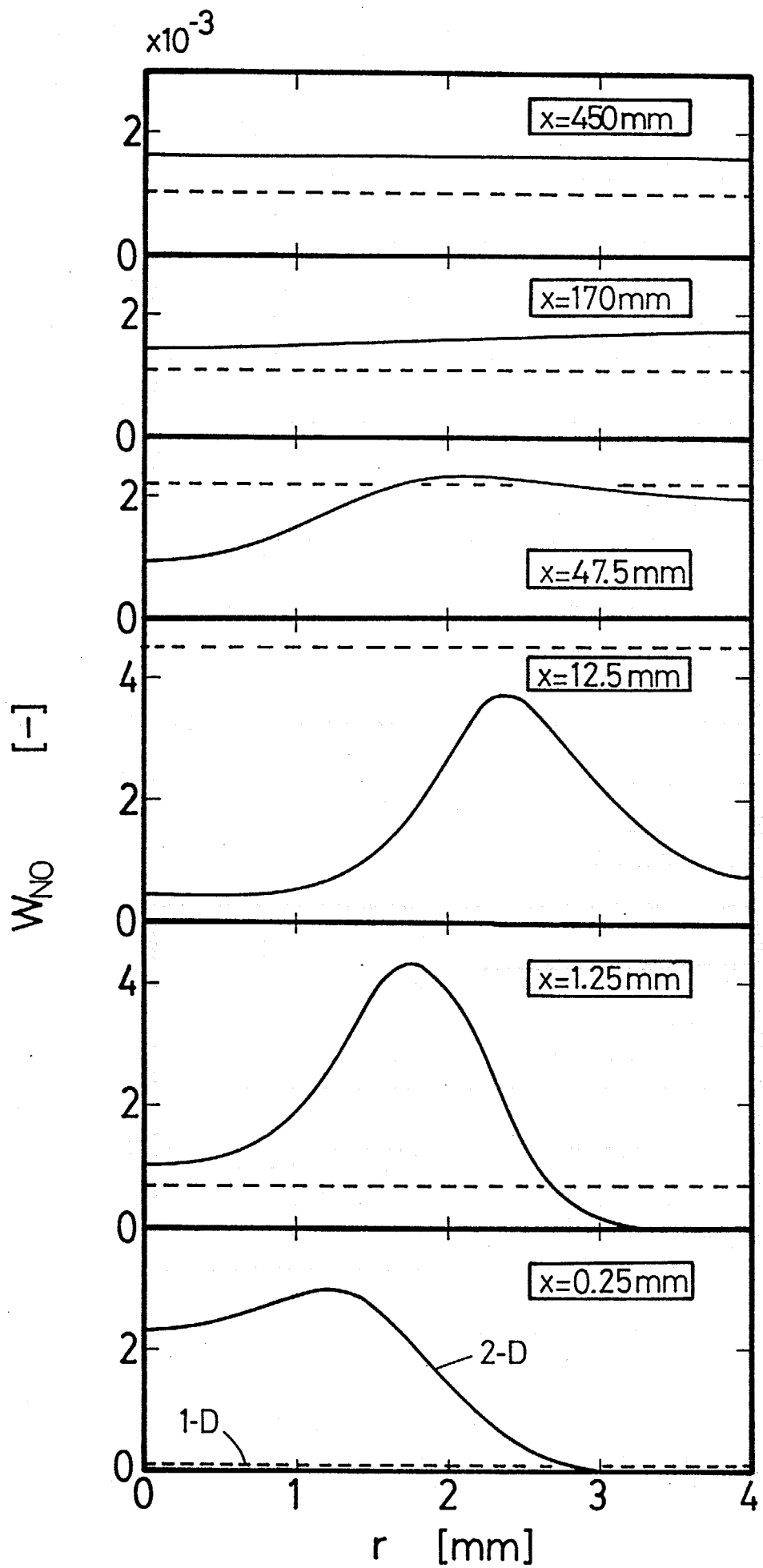


Fig.4-14 Radial distributions of weight fraction of NO.

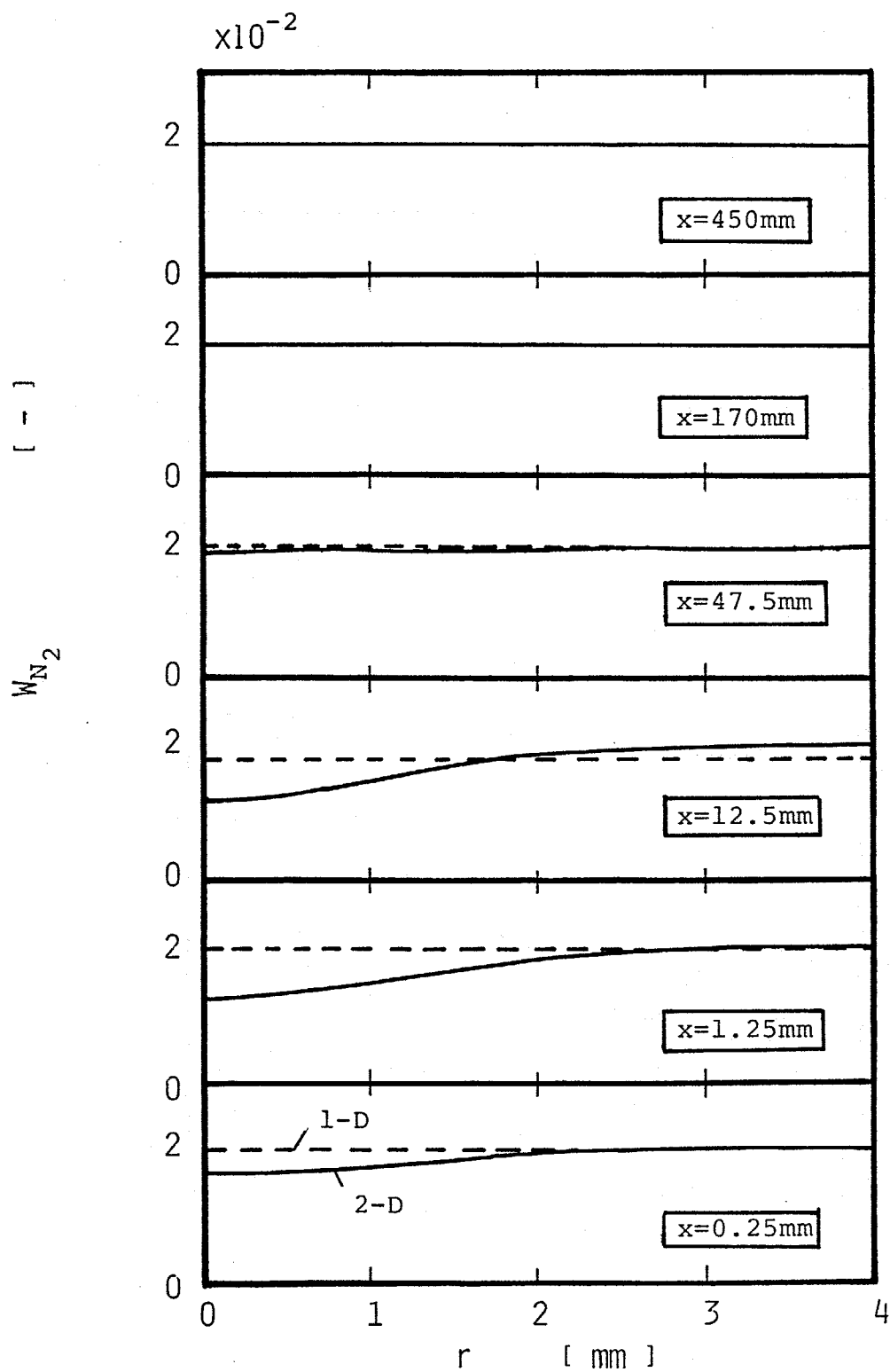


Fig.4-15 Radial distributions of weight fraction of N_2 .

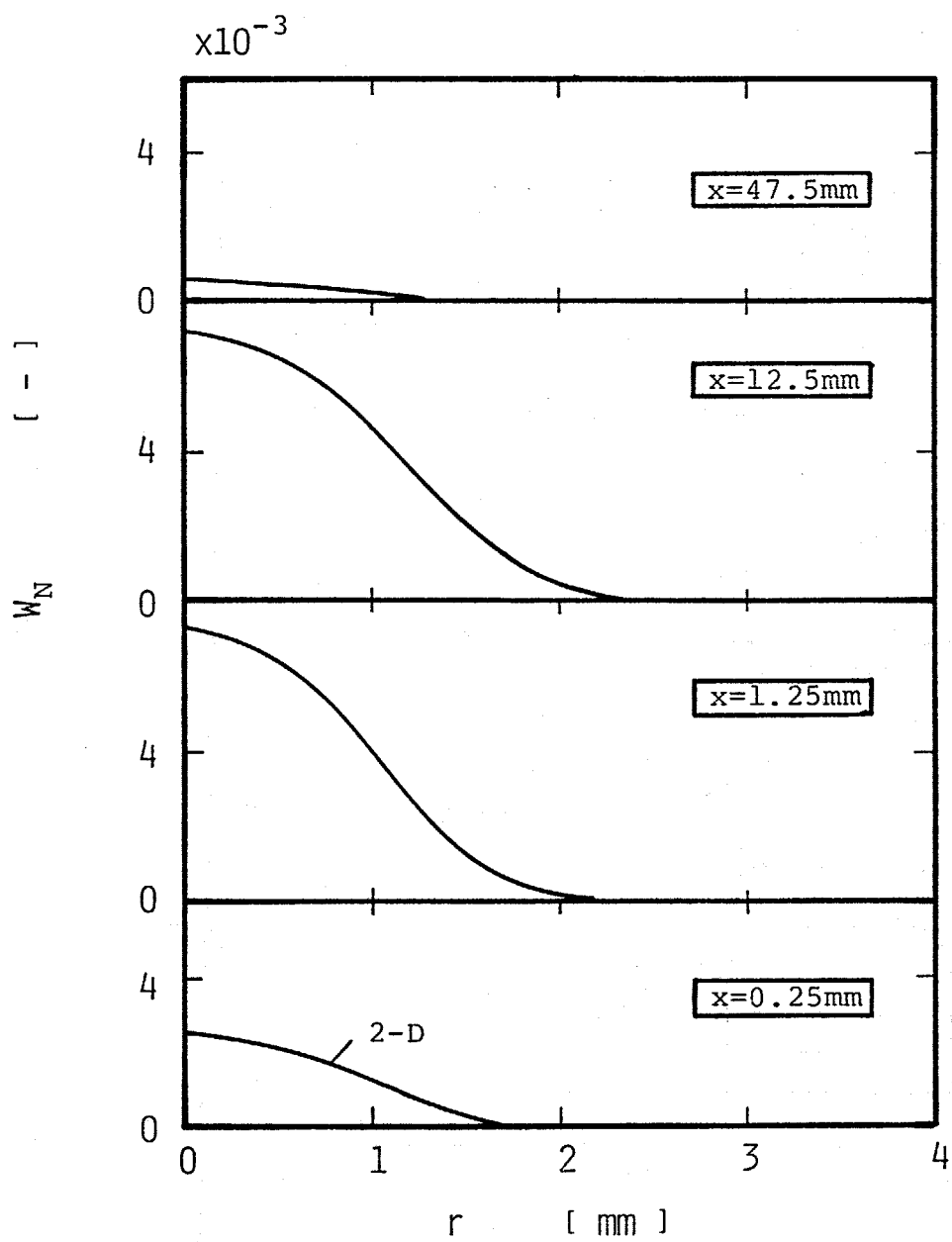


Fig.4-16 Radial distributions of weight fraction of N.

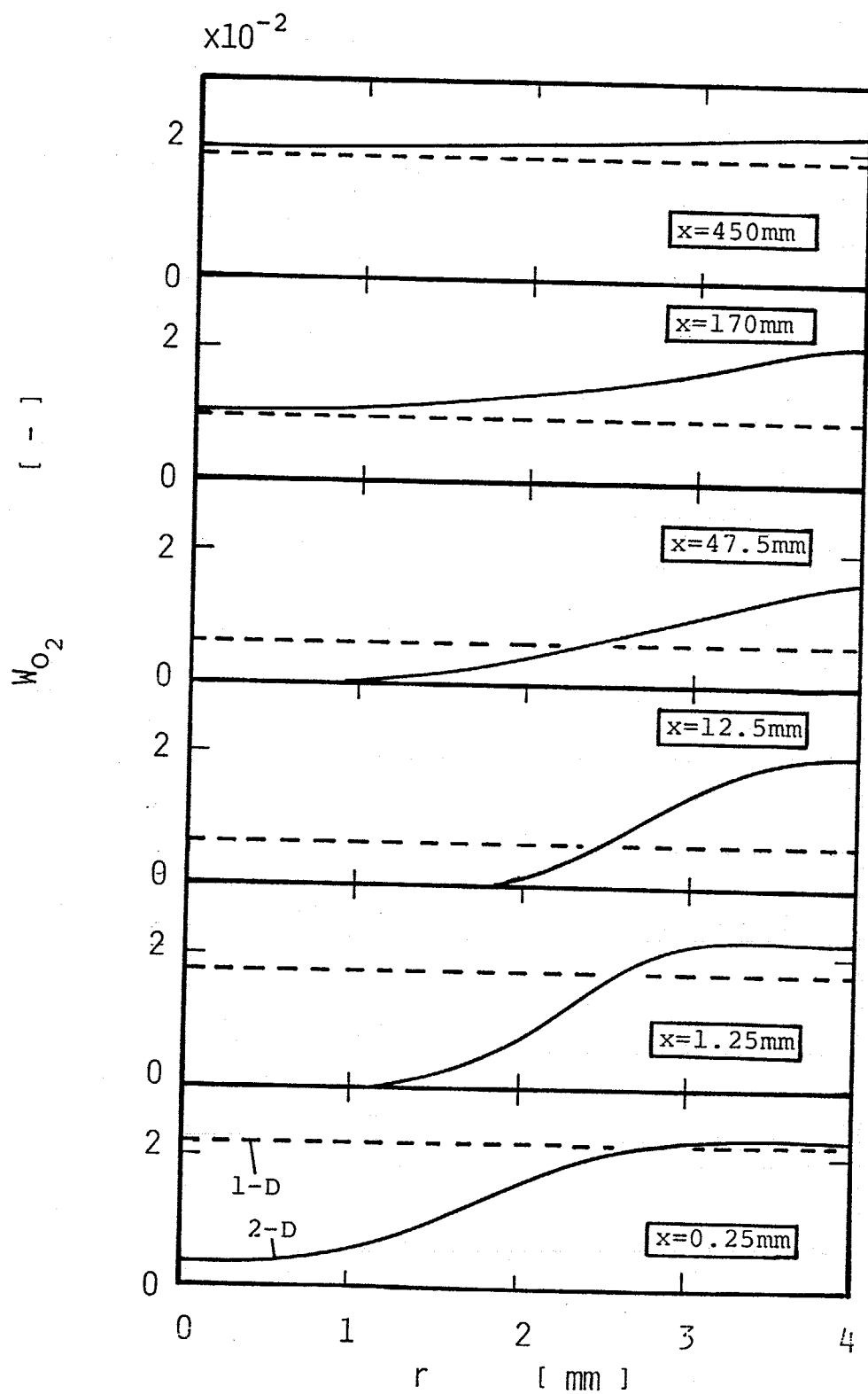


Fig.4-17 Radial distributions of weight fraction of O_2 .

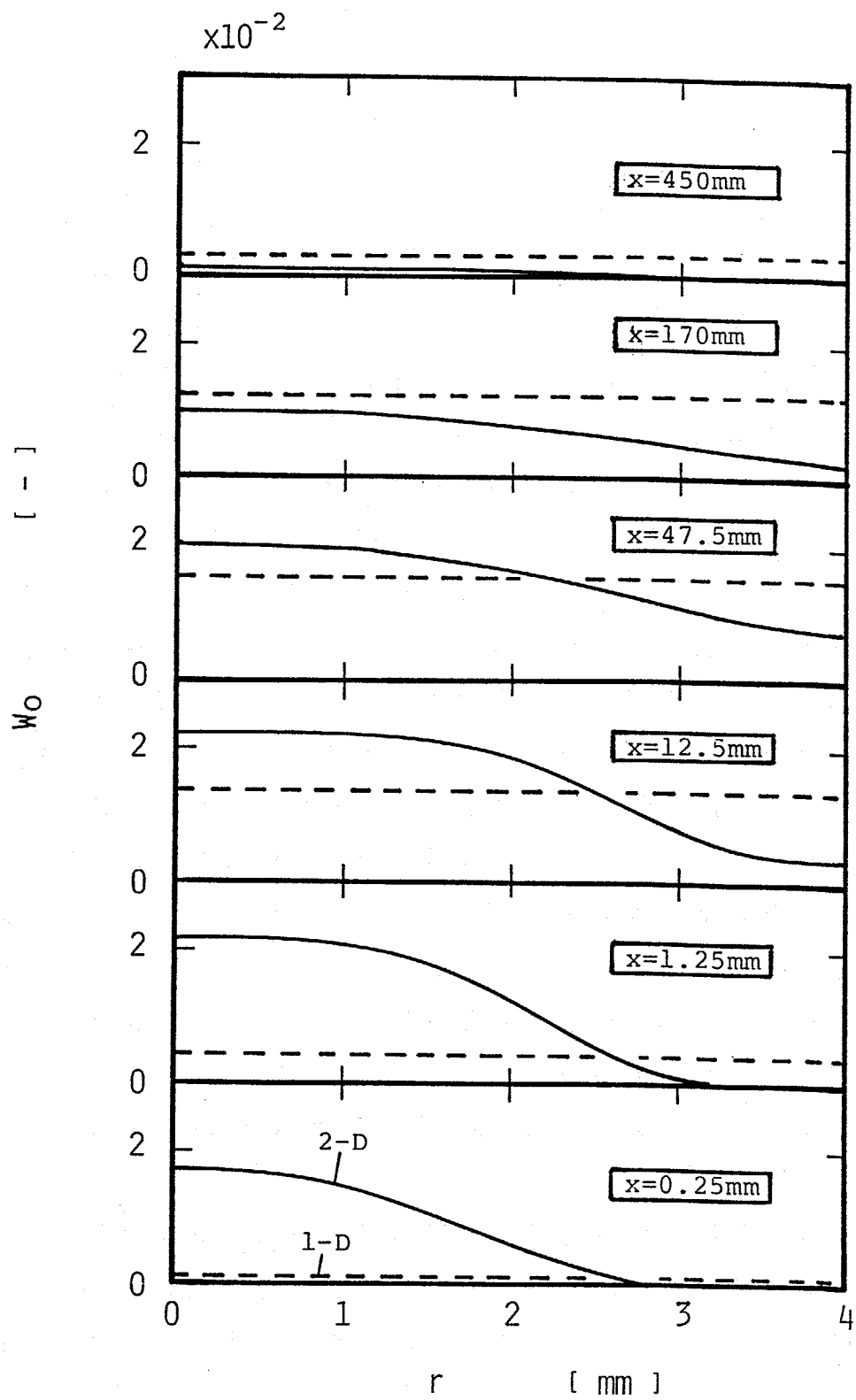


Fig.4-18 Radial distributions of weight fraction of O.

心付近では温度が高いためにNOはNとOに分解してしまい、質量分率は下がる。一方、壁側では中心よりも温度が低いためにNOはゆっくりと生成され、また分解の程度も少ないので、結果としてNOの質量分率の最大になる位置は壁方向へ移動すると考えられる。90mm以上では温度は中心で4000K以下となり反応速度も落ち、質量分率は全体的に平均化されている。N₂は温度が十分高いところでのみ分解が行われるため、中心付近で入口近くで質量分率は下がるが他の位置ではほとんど一定値であり、初期値に等しい (Fig.4-15)。逆にNはN₂の分解される位置で値をもつがそれほど大きい値ではなく、その他の位置ではほとんど0であり、分解が起こりにくいことを示している (Fig.4-16)。なお、(1-D)ではNはすべての位置でほとんど0であり、図には表われていない。一方、O₂はN₂より分解されやすいためにN₂より広範囲で分解されており、分率分布は入口近くの壁付近で高く中心付近で低いが、出口に近くなるとNO同様均一な分布となった (Fig.4-17)。またOはこれとは逆に、入口近くでは中心で高く壁近傍で低くなり、出口ではほとんど存在しない (Fig.4-18)。これらより、N₂以外の成分については半径方向に大きい分布を持っており、点線で示した(1-D)との違いが顕著でCO₂の場合より大きいことがわかる。

Fig.4-19は軸方向のバルクモル分率分布である。算出にはEqs.(3-43,44)を用いた。1次元モデル (Fig.4-5)と比較すると、NOが極端なピークを持たず、Nの生成量が多く、Oが出口近くで少なくなっている。

転化率の軸方向変化をFig.4-20に示す。(1-D)と(2-D)では分布が大きく異なっている。これらの違いは、Figs.4-14~18で半径方向に大きな分布がみられたことから推測され、(2-D)における半径方向分布の考慮による結果であろう。また、(2-D)の結果をみるとクエンチング管の入口と出口でそれほど転化率は変化していない。この計算はクエンチング管径が8mmの場合であり、4mmのものに変えた場合、さらに冷却速度が速くなるので8mmより組成が凍結された

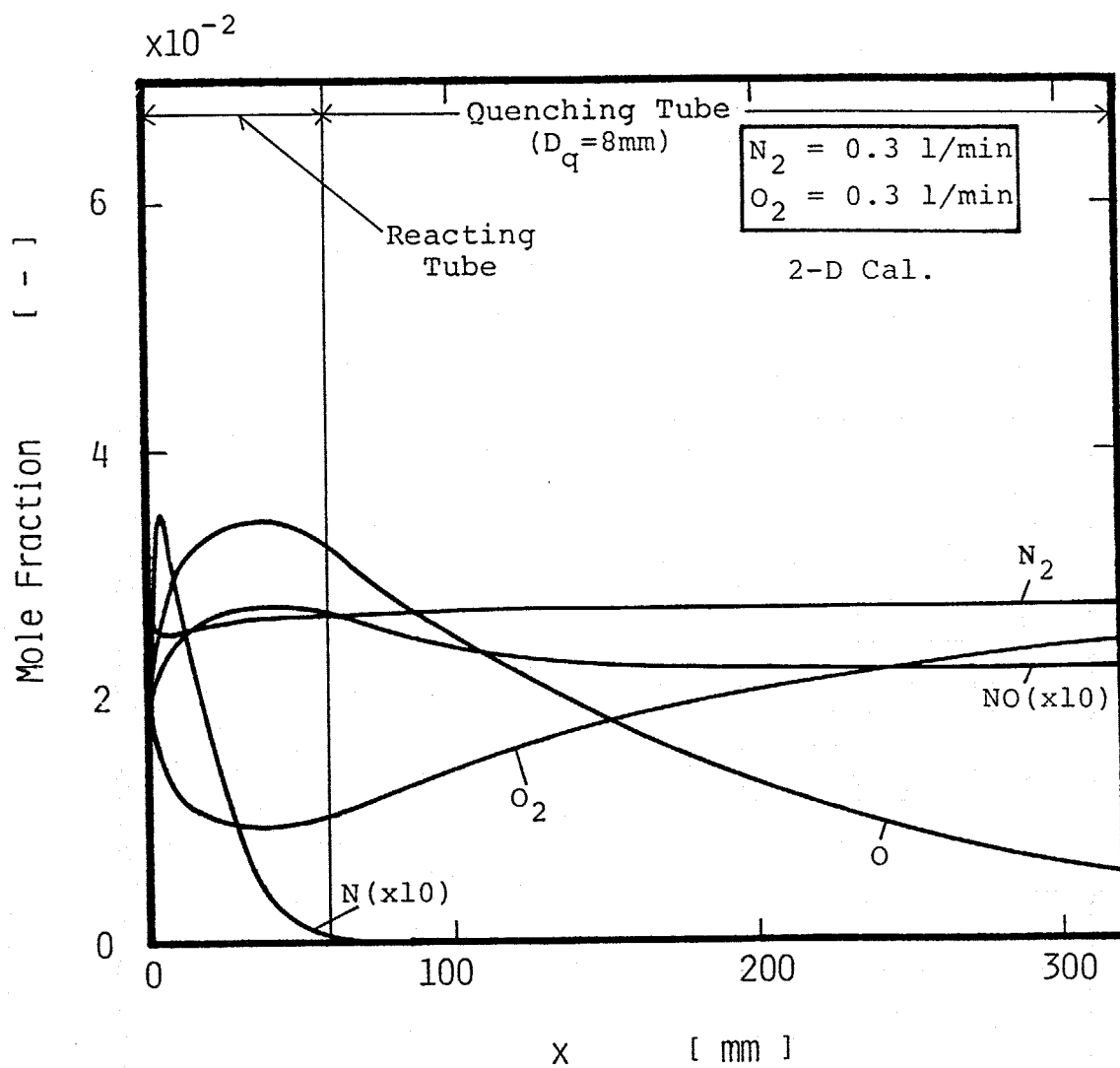


Fig.4-19 Calculated profiles of mole fractions;
 O_2 flow rate = 0.3 l/min.

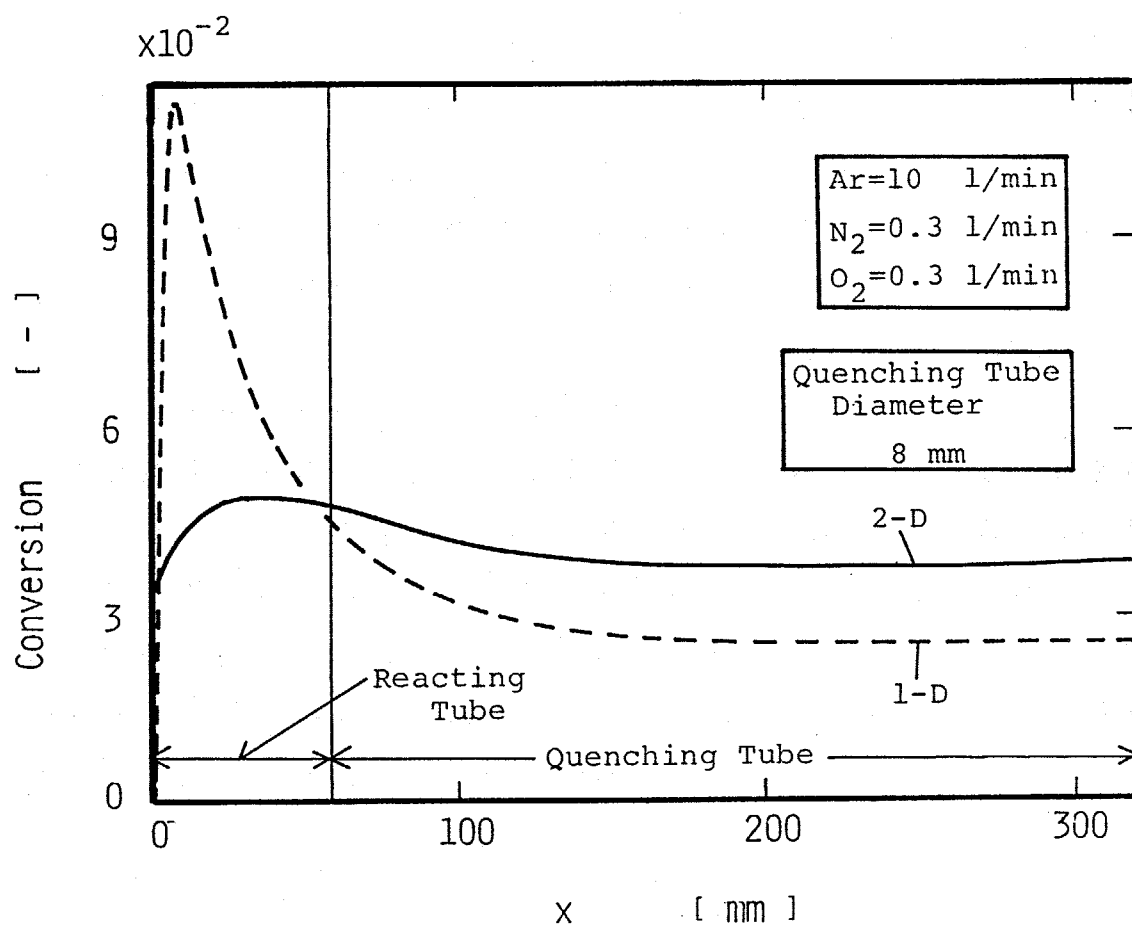


Fig.4-20 Calculated profiles of conversions and temperature; O₂ flow rate = 0.3 l/min.

としても大きな違いはみられないと推測され、実験でクエンチング管の差がみられなかったことと一致する。

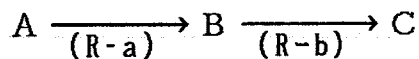
Fig.4-21にO₂流量に対する計算結果と実験結果の比較を示す。実験値と(2-D)の結果は比較的よい一致がみられている。Fig.4-22は初期温度を変えた場合の計算結果である。実験結果と直接比較はできないが、初期温度を減少させると転化率が上昇して減少する傾向は実験結果と一致している。また、(1-D)との差も大きいことがわかる。

このように、(2-D)での結果は実験値との一致がみられ、得られた分布の妥当性がいえるであろう。そこで、Fig.4-20の軸方向転化率分布より最適なクエンチングの位置を考えると約50mmとなり、1次元モデルでの推測値と大きく異なることがわかる。

以上、NOの熱プラズマ合成において2次元モデルによる反応の数値解析を行いモデルの有効性を確認した。

4. 5 1次元モデルの有効性の検討

第3章や上で述べたように1次元モデルの解析が妥当である反応系とそうでない系の違いについて考える。CO₂分解やNO合成での反応系の平衡組成において、NOは約3200Kで最大の転化率を示し、それ以上の温度では分解してしまうのに対し、COは6000K以上で分解が始まる。この違いが1次元モデルを左右すると考え、次のような不可逆、逐次1次反応を用いて検討した。



ここで、反応速度定数は

$$k_i = A \exp(-E_a/RT) \quad (4-20)$$

で表わされるとし、1次反応の仮定から各成分の反応速度は

$$\bar{R}_A = -k_a C_A \quad (4-21)$$

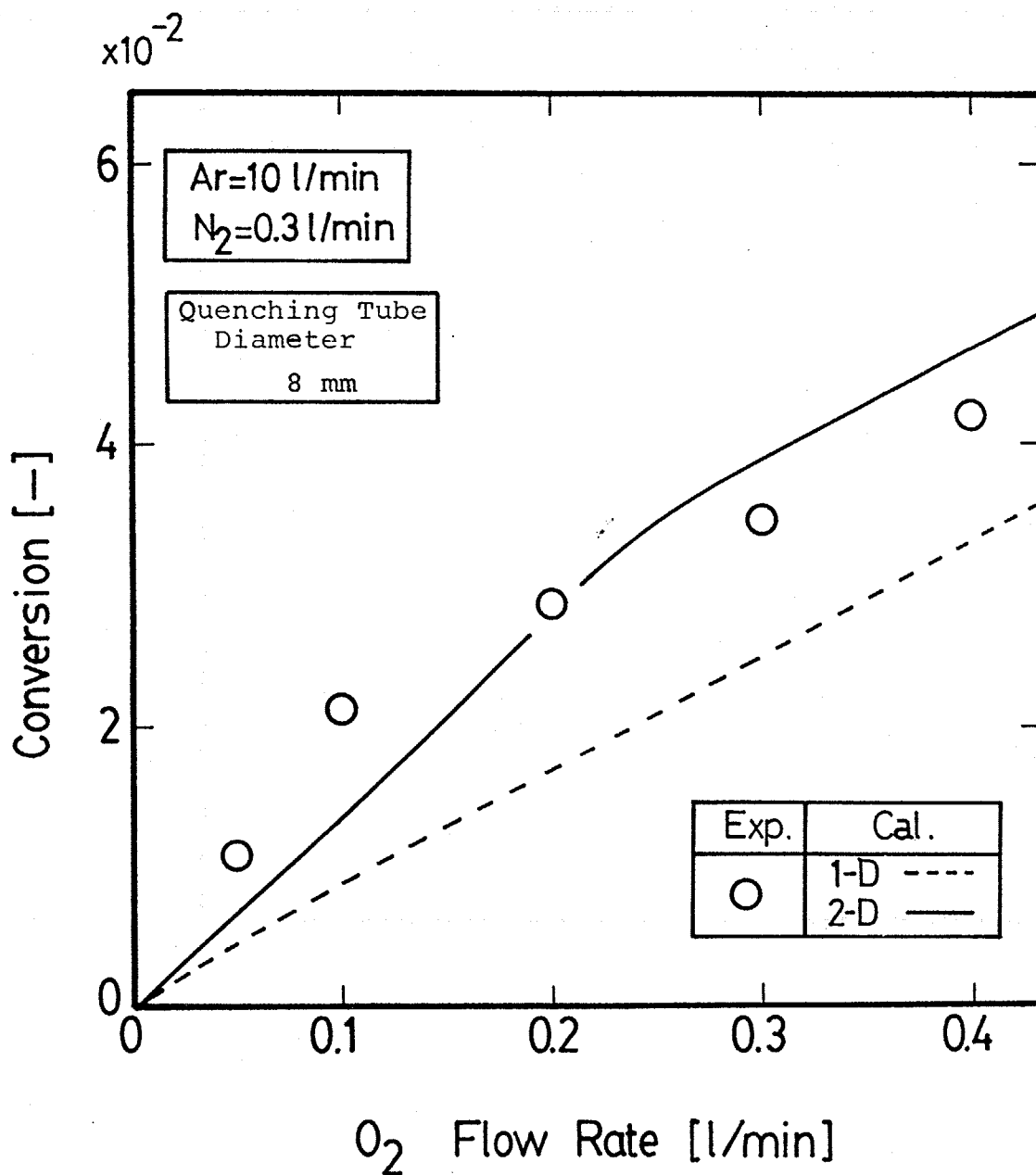


Fig.4-21 Calculated and experimental results of conversions with O₂ flow rate.

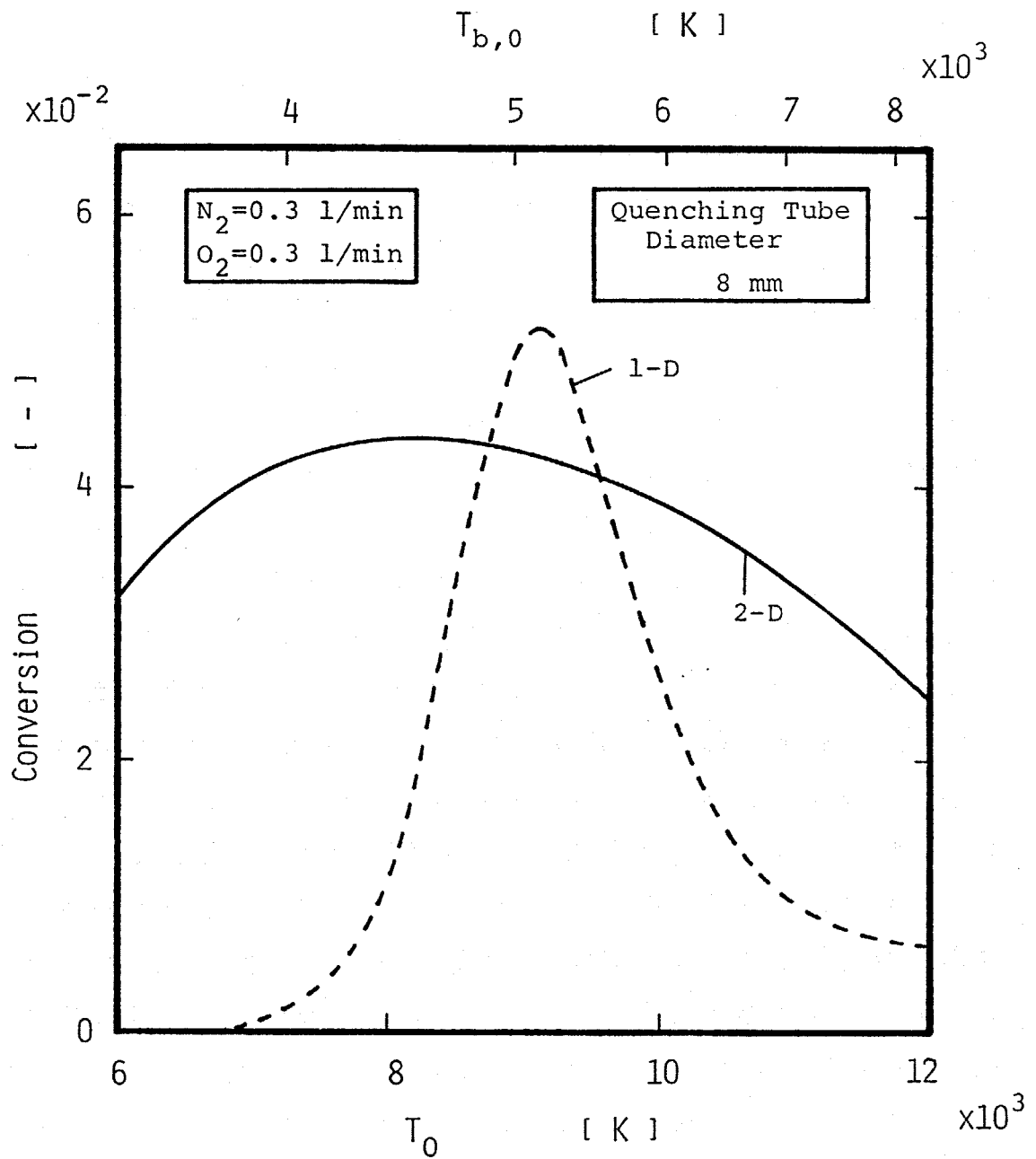


Fig.4-22 Calculated results of conversions with initial temperature.

$$\bar{R}_B = k_a C_A - k_b C_B \quad (4-22)$$

$$\bar{R}_C = k_b C_B \quad (4-23)$$

$$R_i = \bar{R}_i M_i \quad (4-19)$$

となる。このように反応を考えると、NO合成の場合は N_2 や O_2 が成分A、NOが成分B、NやOが成分Cに対応し、 CO_2 分解では CO_2 がA、COがB、CやOがCに対応すると考えられる。そこで、Eq.(4-20)の反応速度定数の頻度因子Aや活性化エネルギー E_a を変化させた場合の(1-D)と(2-D)での計算結果の比較を行った。計算では、A、B、Cはすべて同じ物性値を持っているとし、Arの値を用いた。条件はArプラズマガス10ℓ/minに対しAを0.5ℓ/min供給した場合を計算し、その他の条件は3.4節で述べたとおりである。

注目するBの半径方向の質量分率分布をFig.4-23に、A、CのものをFigs.4-24,25に示す。(a)では1番目の反応、すなわち(R-a)の反応速度定数は1000K以上で全般的に速く、2番目の反応(R-b)については4000Kぐらいから速くなる場合である。(b)では(R-a)は(a)と同じであり、(R-b)は6000Kぐらいから速くなる場合である。ここで速いという意味は、この計算でのガスの滞留時間はおおよそ 10^{-2} sのオーダーと考えられるので、 $1/k$ が 10^{-2} sより小さくなる場合とした。(a)の設定はNO合成の場合に対応し、(b)は CO_2 分解の場合に対応すると考えられる。結果を見ると、(a)の場合は半径方向に大きな分布がみられるのに対し、(b)の場合はみられていない(Fig.4-23)。また、(1-D)との差も(b)では小さい。Aについては k_a が両者とも同じ値であるので同じ傾向がみられている(Fig.4-24)。また、反応速度が大きいAはほとんどなくなってしまう。Cは、(a)ではr方向にBと同様な大きな分布がみられ(1-D)との差も大きい、(b)では生成量が少ないこともあるが、(1-D)との差はそれほどではない(Fig.4-25)。

Fig.4-26に軸方向のバルクモル分率を示す。(a)の場合、BやC

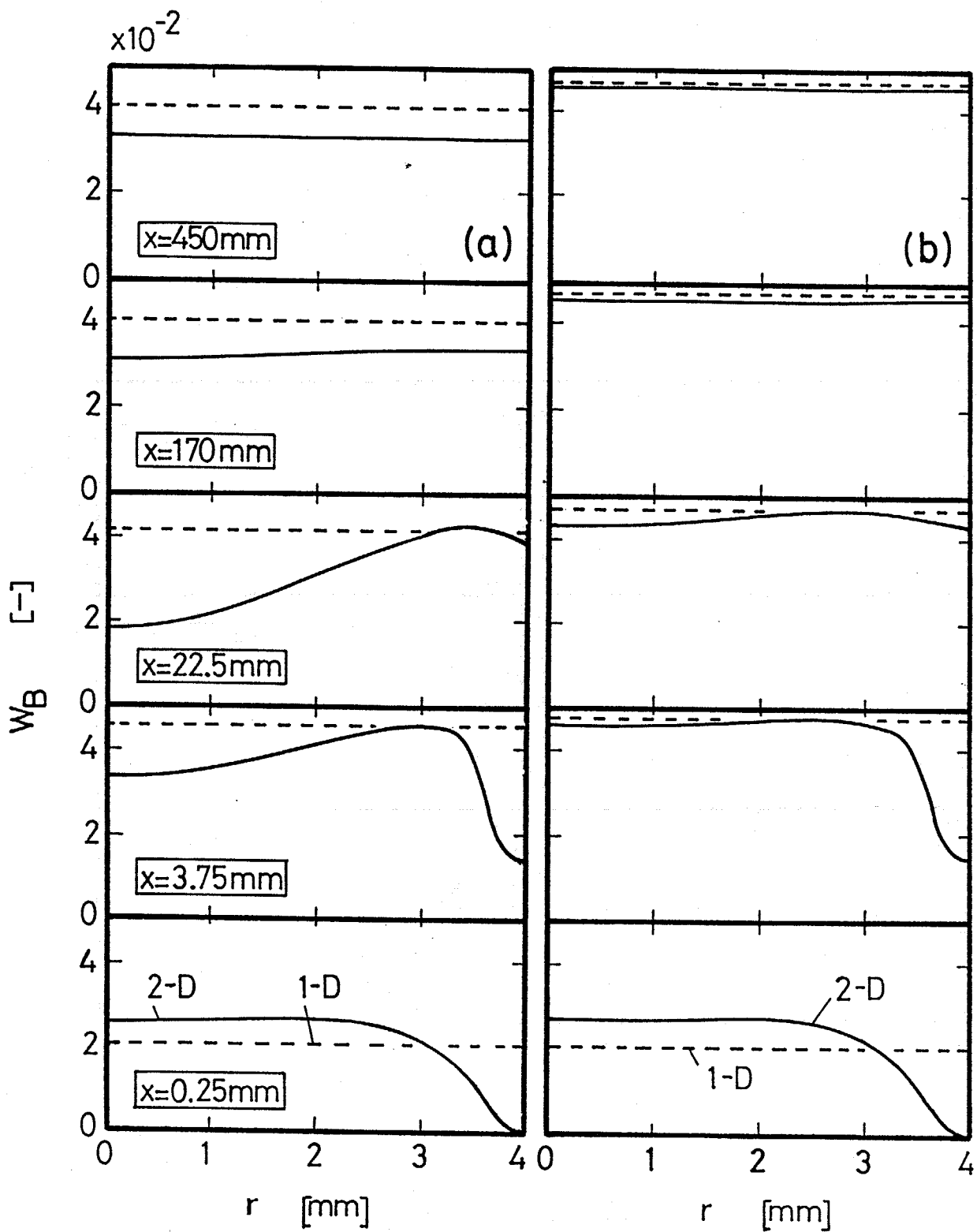


Fig.4-23 Radial distributions of weight fraction of B.
 (a) $k_a = 10^6 \exp(-10000/T)$,
 $k_b = 10^6 \exp(-40000/T)$.
 (b) $k_a = 10^6 \exp(-10000/T)$,
 $k_b = 10^5 \exp(-40000/T)$.

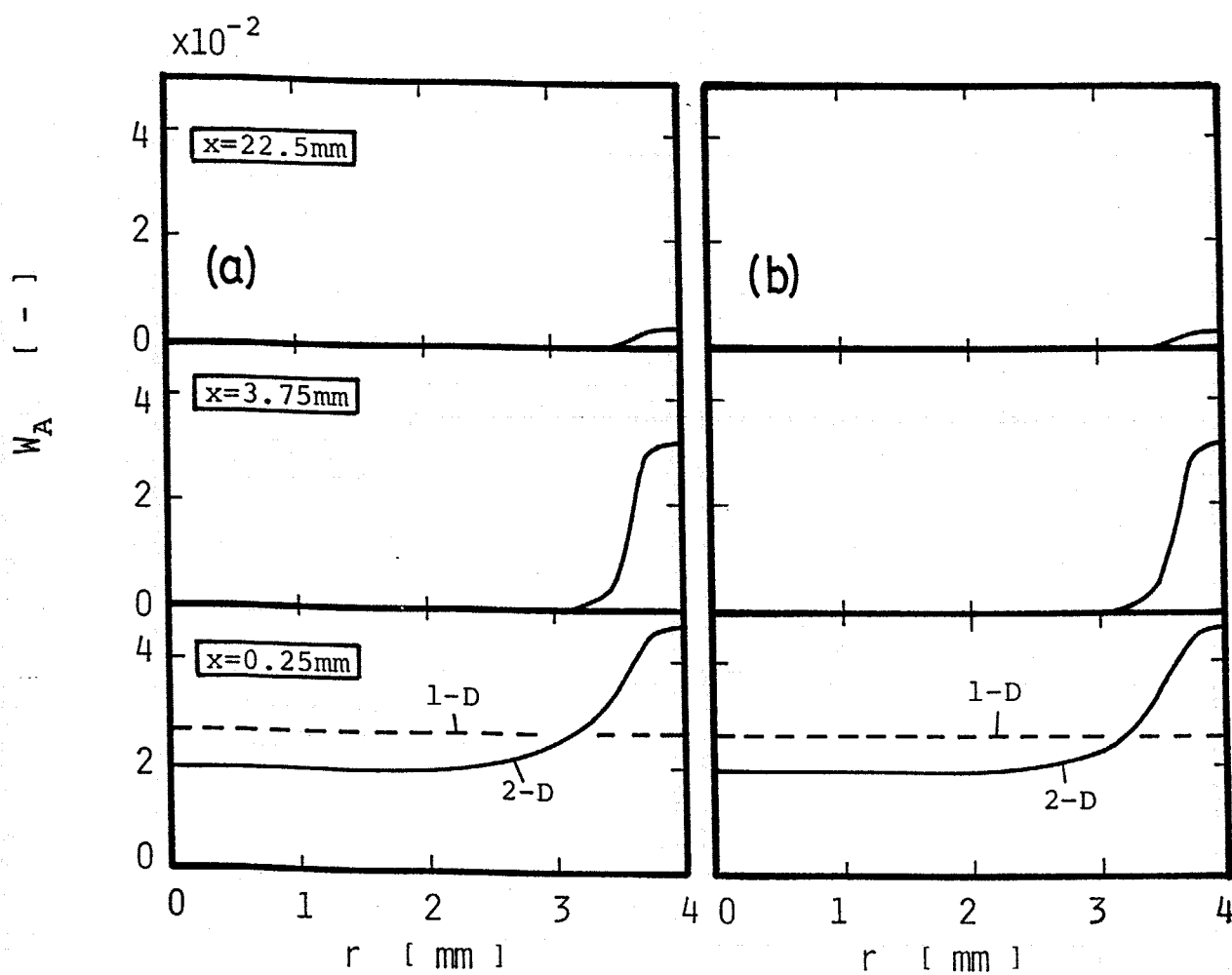


Fig.4-24 Radial distributions of weight fraction of A.
 (a) $k_a = 10^6 \exp(-10000/T)$,
 $k_b = 10^6 \exp(-40000/T)$.
 (b) $k_a = 10^6 \exp(-10000/T)$,
 $k_b = 10^5 \exp(-40000/T)$.

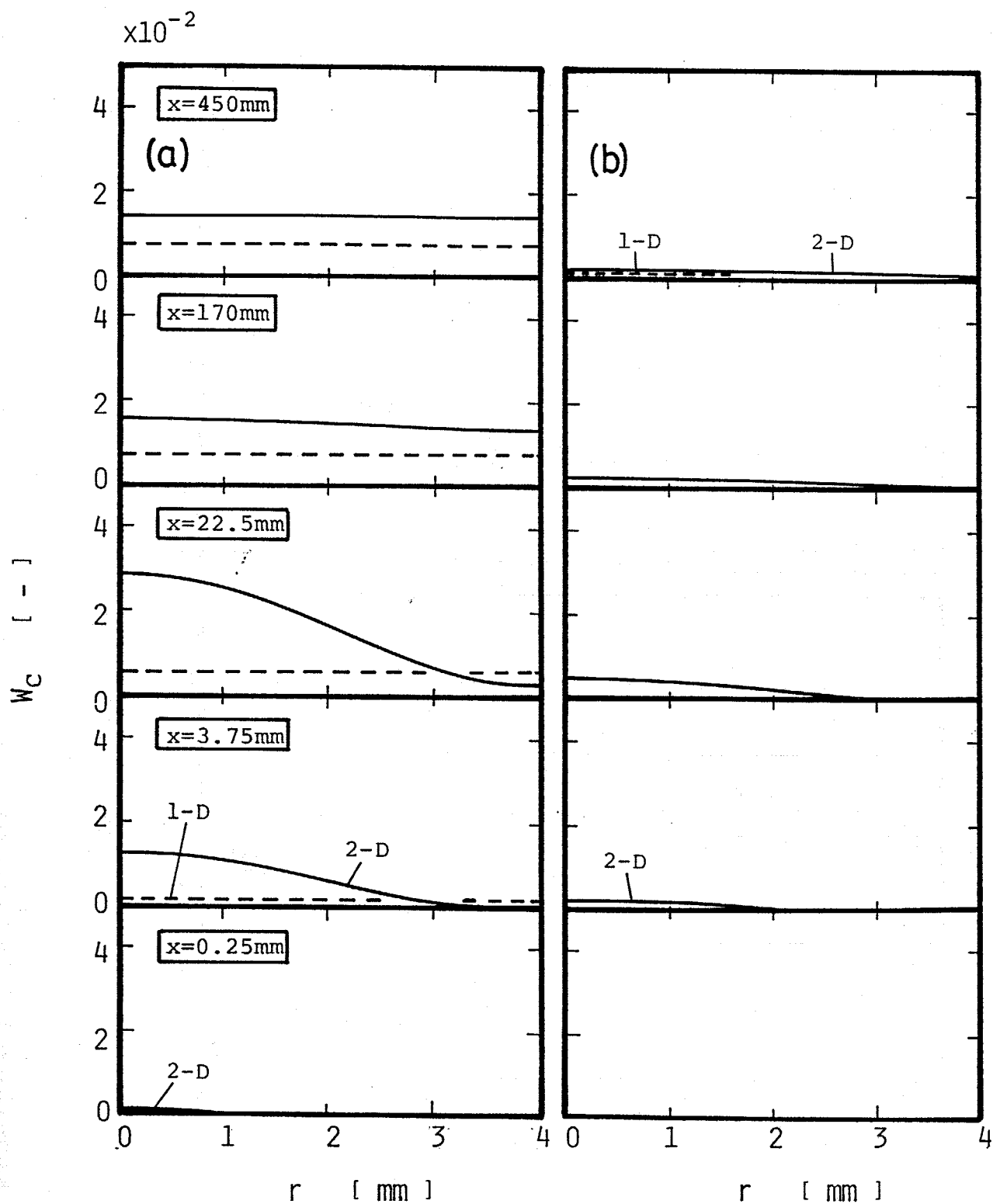


Fig.4-25 Radial distributions of weight fraction of C.
 (a) $k_a = 10^6 \exp(-10000/T)$,
 $k_b = 10^6 \exp(-40000/T)$.
 (b) $k_a = 10^6 \exp(-10000/T)$,
 $k_b = 10^5 \exp(-40000/T)$.

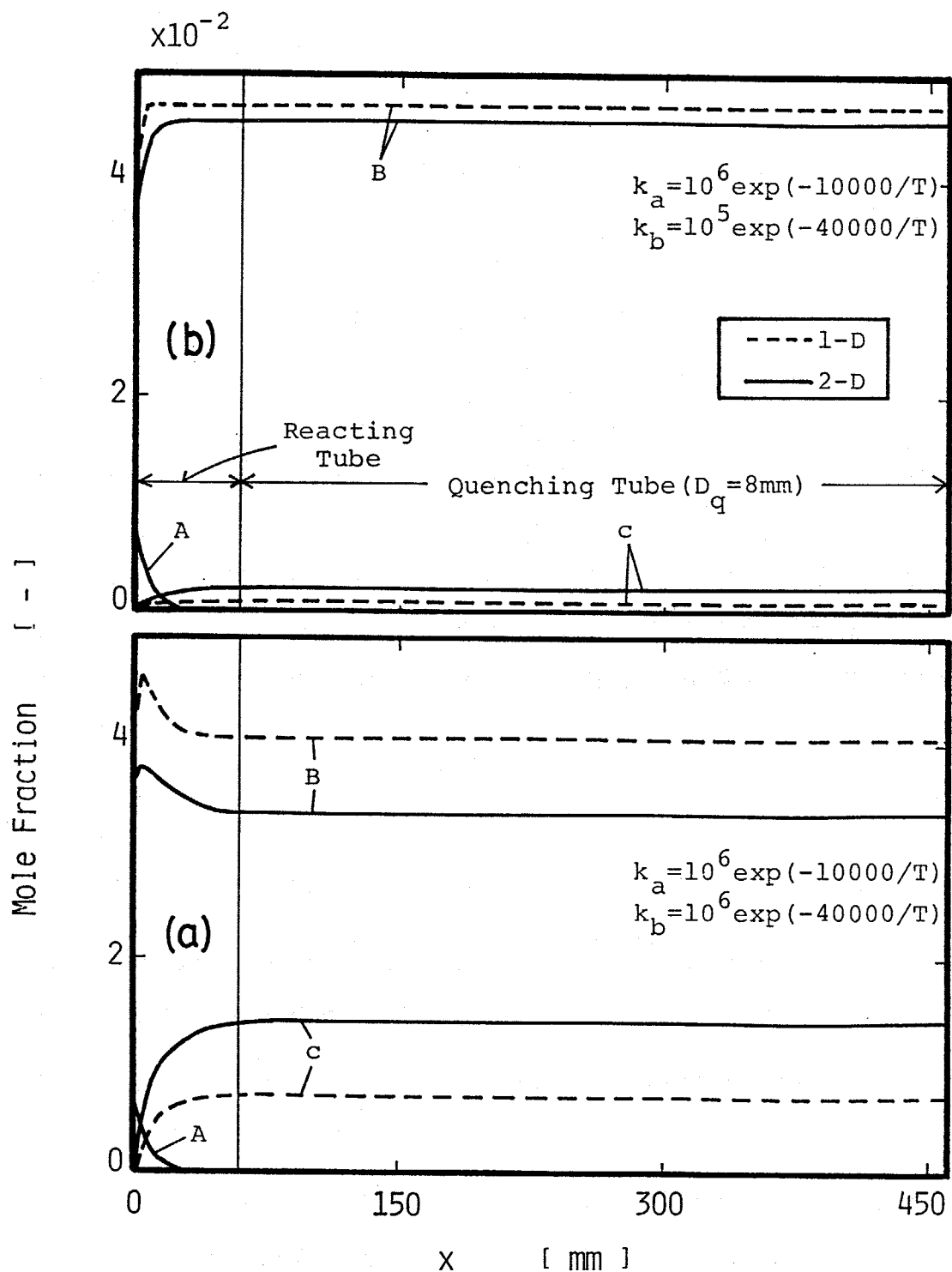


Fig.4-26 Calculated profiles of mole fractions.
 (a) $k_a = 10^6 \exp(-10000/T)$,
 $k_b = 10^6 \exp(-40000/T)$.
 (b) $k_a = 10^6 \exp(-10000/T)$,
 $k_b = 10^5 \exp(-40000/T)$.

に(1-D)と(2-D)の差がみられるが、(b)ではあまりみられないことがわかる。

次にBへの転化率を

$$\theta_B = \frac{X_B}{X_A + X_B + X_C} \quad (4-24)$$

と定義し、軸方向の転化率の変化を示した図が Fig.4-27 である。(a)では(1-D)と(2-D)で差がみられているが、(b)では比較的一致している。

なお、頻度因子や活性化エネルギーを変化させて計算を行った結果、(1-D)と(2-D)の差が現われる場合はどちらの反応の速度定数でも活性化エネルギーがある程度大きく、熱プラズマを用いた反応場の温度範囲で速度定数が大きく変化する場合に起こりやすい傾向がみられた。

このように不可逆、逐次1次反応を用いて検討した結果、(1-D)解析の妥当性は2番目の反応速度の温度依存性の影響を受ける。つまり、目的とする生成物の分解速度の温度依存性によって左右されると考えられる。

4. 6 要約

以下に本章の内容を要約する。

- (1) N0の熱プラズマ合成を行い、熱的クエンチング過程がN0への転化率に与える影響を検討した。
- (2) クエンチング管径の小さいものほど高い転化率が得られたが、差は大きいものではなかった。
- (3) 2次元モデルによる反応の数値解析結果は実験値と一致し、得られた分布の妥当性が確認された。
- (4) 1次元モデルによる反応の数値解析結果は傾向は説明できたが

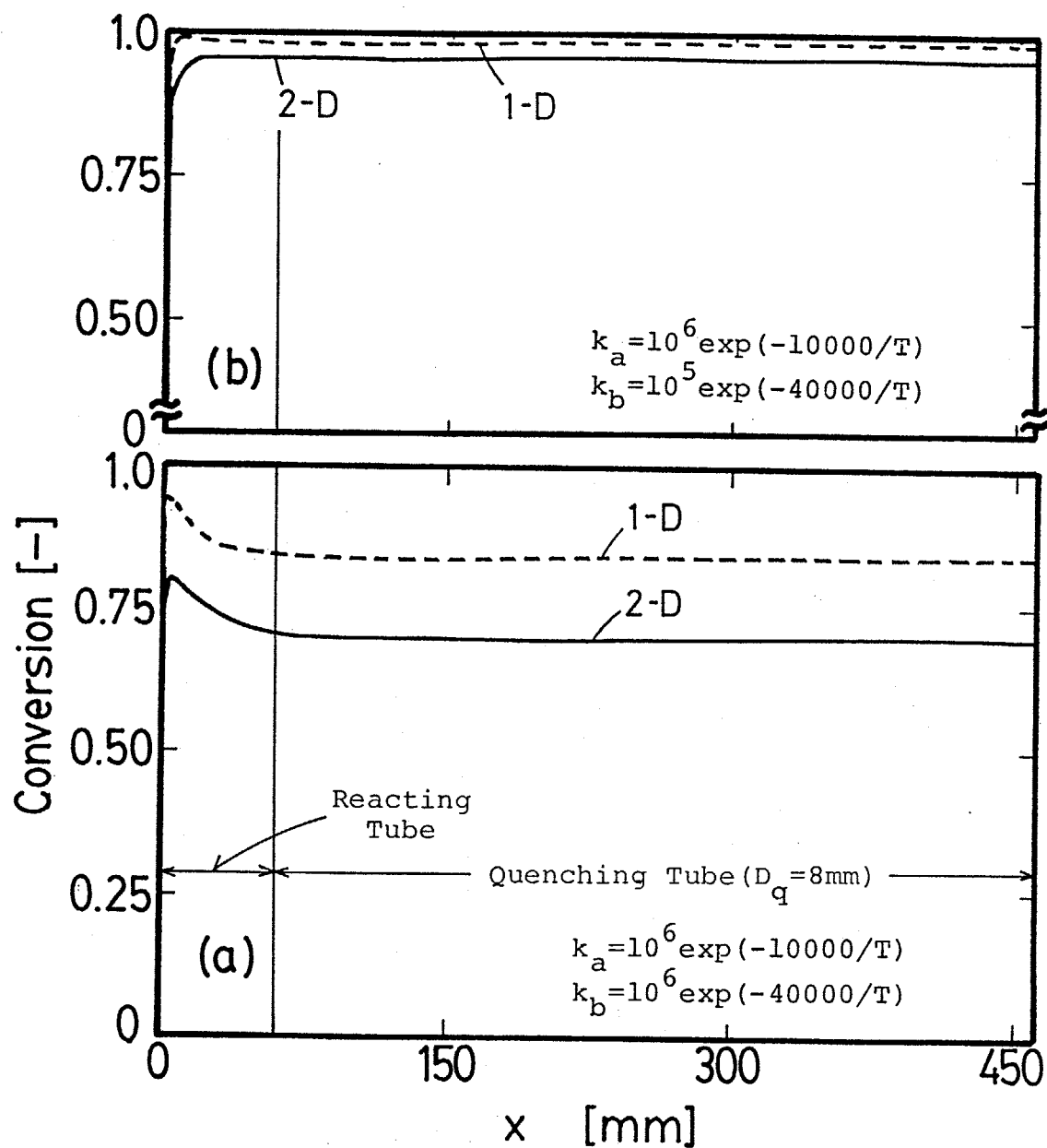


Fig.4-27 Calculated profiles of conversions.
 (a) $k_a = 10^6 \exp(-10000/T)$,
 $k_b = 10^6 \exp(-40000/T)$.
 (b) $k_a = 10^6 \exp(-10000/T)$,
 $k_b = 10^5 \exp(-40000/T)$.

驗値とよい一致がみられず有効でなかった。

(5) 不可逆逐次1次反応を用いて1次元モデルの妥当性を検討し、これは目的とする生成物の分解速度の温度依存性によって影響されると考えられた。

(6) NO合成の場合も非平衡的に行われていることがわかった。

<PART 2>

反応の化学的制御

— 添加ガスの効果 —

この部では CO_2 の熱プラズマ分解反応(第5章)と C_2H_2 の熱プラズマ合成反応(第6章)において、新たにガスを添加し、これらの反応がガスを添加したことによって受ける化学的効果を実験、数値解析によって検討した結果について述べる。さらに C_2H_2 合成では、応用例として反応物に重油を用いた実験も行った。

第5章 熱プラズマによる CO_2 の分解反応における添加ガスの影響

この章では CO_2 の熱プラズマ分解反応において、添加ガスとして O_2 , CO , H_2 , CH_4 , C_2H_6 の5種類のガスをそれぞれ別々に少量添加したことによる CO への転化率の影響を調べ、この化学的効果について検討した。

5. 1 O_2 添加

ここでは、 CO_2 の熱プラズマ分解反応において O_2 ガスを添加したときの CO への転化率の影響について述べる。 O_2 ガスを添加すると平衡組成からは転化率は下がる方向であるが、このガスを選んだ理由としては第3章で検討したように CO_2 の分解反応は非平衡的であったので、その速度論的な効果を期待したためである。具体的には、 O_2 ガスを添加するとTable 3-2 で示した反応のうち、(R3)の反応によって O の濃度が増加する。(R1)や (R3)の逆反応は3体衝突反応であるので反応速度が遅いと考えられ、その場合には(R2)の反応で CO が増加することになる。

5.1.1. 平衡組成

Fig.5-1に O_2 を添加した場合の平衡転化率を示す。平衡組成の算出は、反応系としては $\text{C}-\text{O}$ 系であるので 3.1節と同様にし、転化率は Eq.(3-14)で定義したものをを用いた。結果は予測されたように O_2 の添加量が増えると転化率は下がる。また、分解の始まる温度や完了する温度は O_2 を加えても大きな変化はない。

5.1.2. 実験結果

実験は、 CO_2 ガスと O_2 ガスをロータメーターの出口で混合して反応管に供給した。 CO_2 ガス流量は 1 l/min で一定とし、 O_2 を $0\sim 0.3\text{ l/min}$ と変化させた。他の条件や手順などは第3章と同様である。なお、クエンチング管を4種類用い、熱的クエンチング効果も合わ

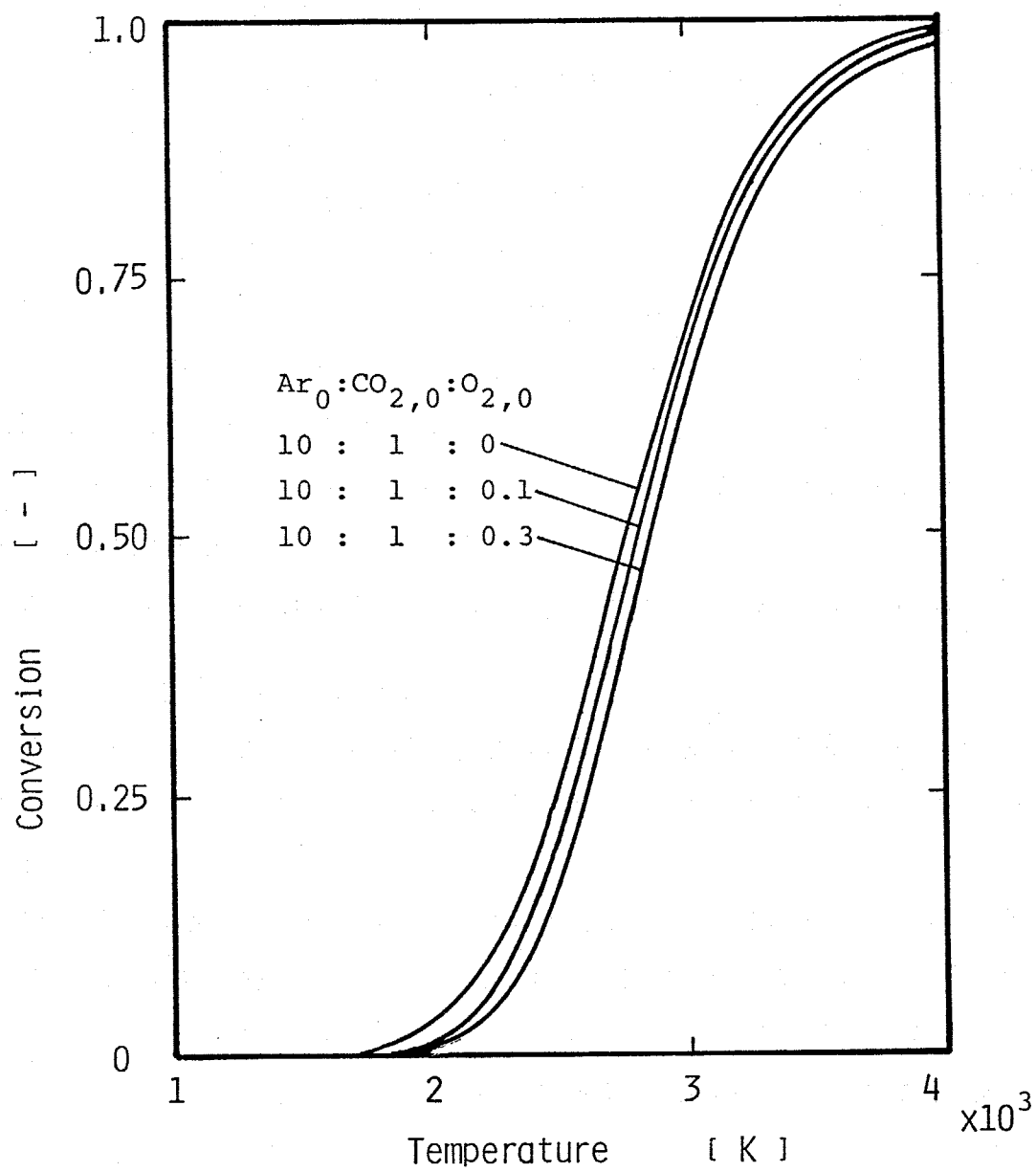


Fig.5-1 Thermal equilibrium conversions into CO.

せて検討した。実験条件をTable 5-1に示す。

Fig.5-2に実験で生成した成分を示す。縦軸は3.2節と同様に供給した CO_2 に対する生成したガスのモル比である。軸上の点はガスを添加しない場合に対応する。結果は平衡組成から推測されたように O_2 を加えると CO_2 が増加し CO が減少している。また、 O_2 は添加しているので増加している。また、 C(S) はこの場合も生成されていない。

Eq.(3-14)の転化率を用いて実験結果を整理したものがFig.5-3である。 O_2 流量を増加させると、どのクエンチング管の場合も転化率は下がっている。平衡転化率との関係は、8mm クエンチング管の場合、 O_2 の流量が多くなると若干下がるものの流量におおよそ関係なく約2700K の値となっており、また他のクエンチング管についても同様な傾向がみられる。クエンチング管については径が小さい方が転化率が高く、熱的クエンチングの結果と同じである。ただし、クエンチング管径の差は流量によらずほぼ一定で変化がない。これは、 O_2 の添加量が少ないためであろう。

このように O_2 を加えても期待されたような効果はみられなかった。

5.1.3. 計算結果および考察

第3章で述べた (1-D), (2-D)での反応の数値計算を行い、 O_2 添加の結果について考察する。計算方法や条件などは第3章を参照されたい。

Fig.5-4はクエンチング管が8mmの場合の(1-D)と(2-D)での軸方向の生成物の変化を示した。 CO_2 が 1ℓ/min のみの場合(Figs.3-8, 27)に比べて O_2 の量は大きく増えているが O の量はそれほど増加していないことがわかる。(1-D)と(2-D)の差はそれ程なく、 O_2 を添加した場合の(1-D)解析の有効性がいえるであろう。

温度と転化率の軸方向変化をFig.5-5($D_q=8\text{mm}$), Fig.5-6($D_q=4\text{mm}$)に示す。Fig.5-5 では前の図からもいえるように(1-D)と(2-D)の差が小さいことがわかる。どちらの図とも (1-D)の温度はガスの添加量がそれほど多くないので添加しない場合とそれほど違いがない。

Table 5-1 Experimental conditions (O₂ addition)

Ar jet gas flow rate	10 l/min (7.4×10^{-3} mol/s)
CO ₂ flow rate	1.0 l/min (7.4×10^{-4} mol/s)
O ₂ flow rate	0-0.3 l/min ($0.-2.2 \times 10^{-4}$ mol/s)
Reacting tube length	50 mm
inner diameter	8 mm
Quenching tube length	400 mm
inner diameter	4,6,8,10 mm

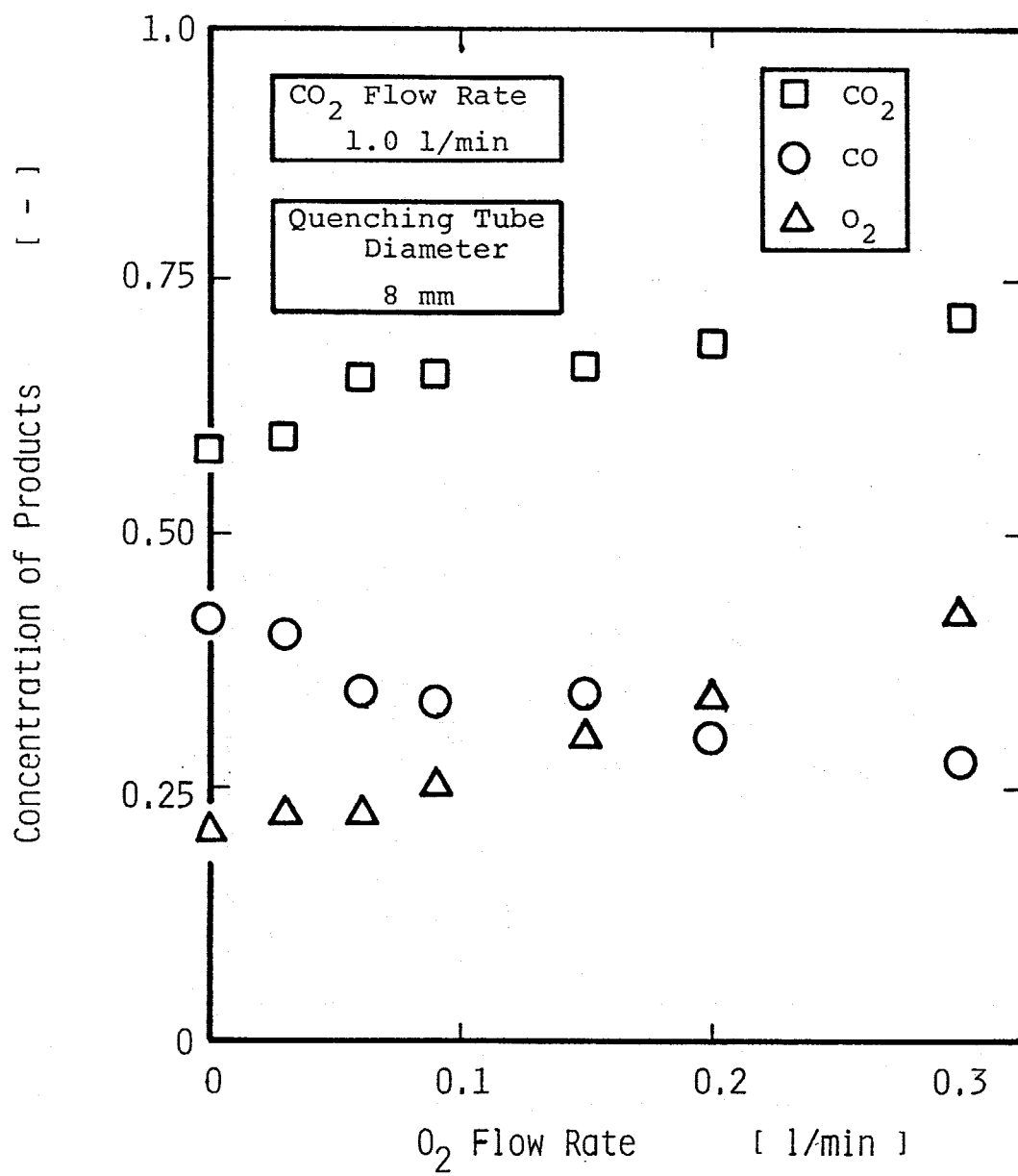


Fig.5-2 Concentrations of products with O₂ flow rate.

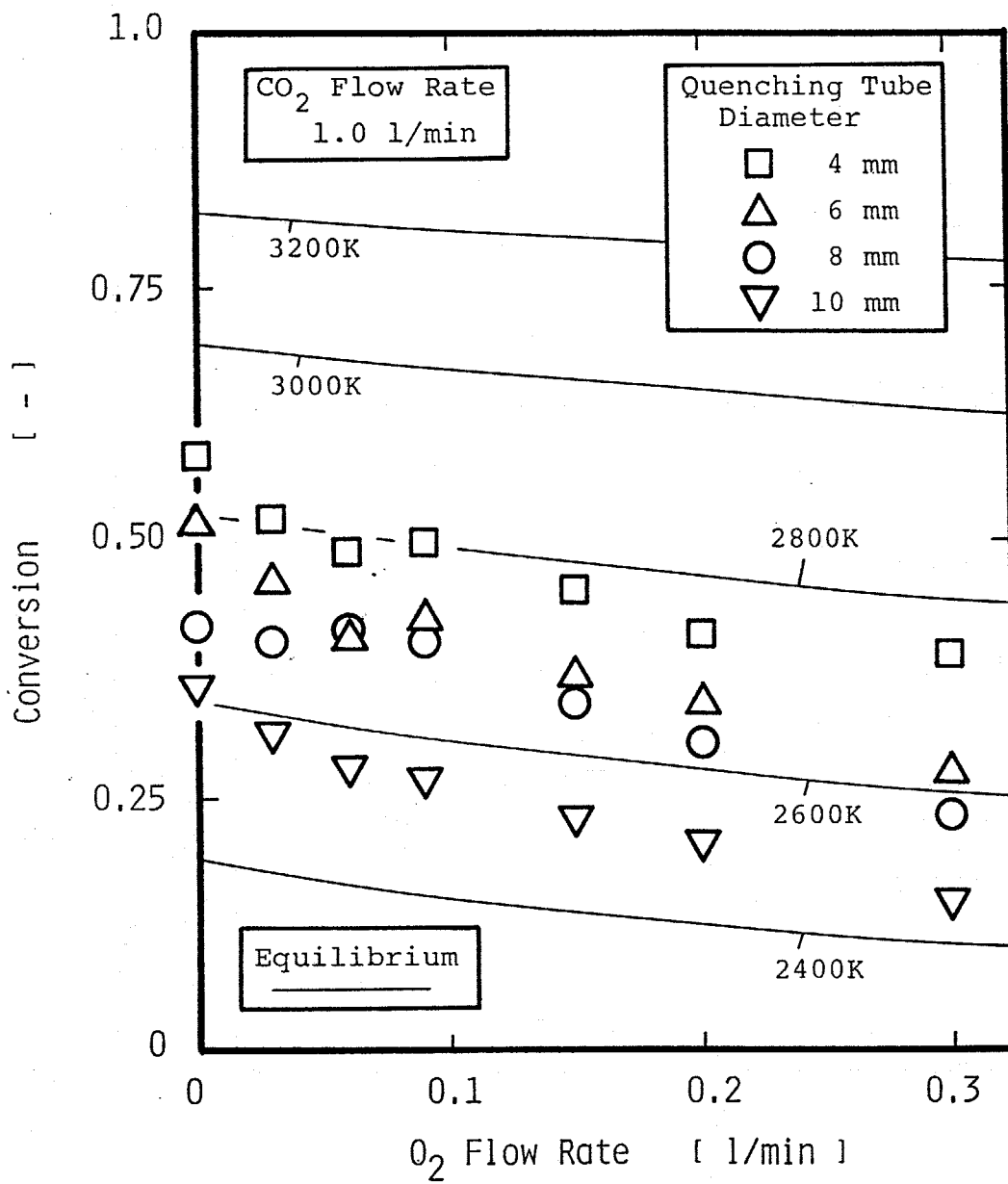


Fig.5-3 Experimental results of conversions into CO with O₂ flow rate.

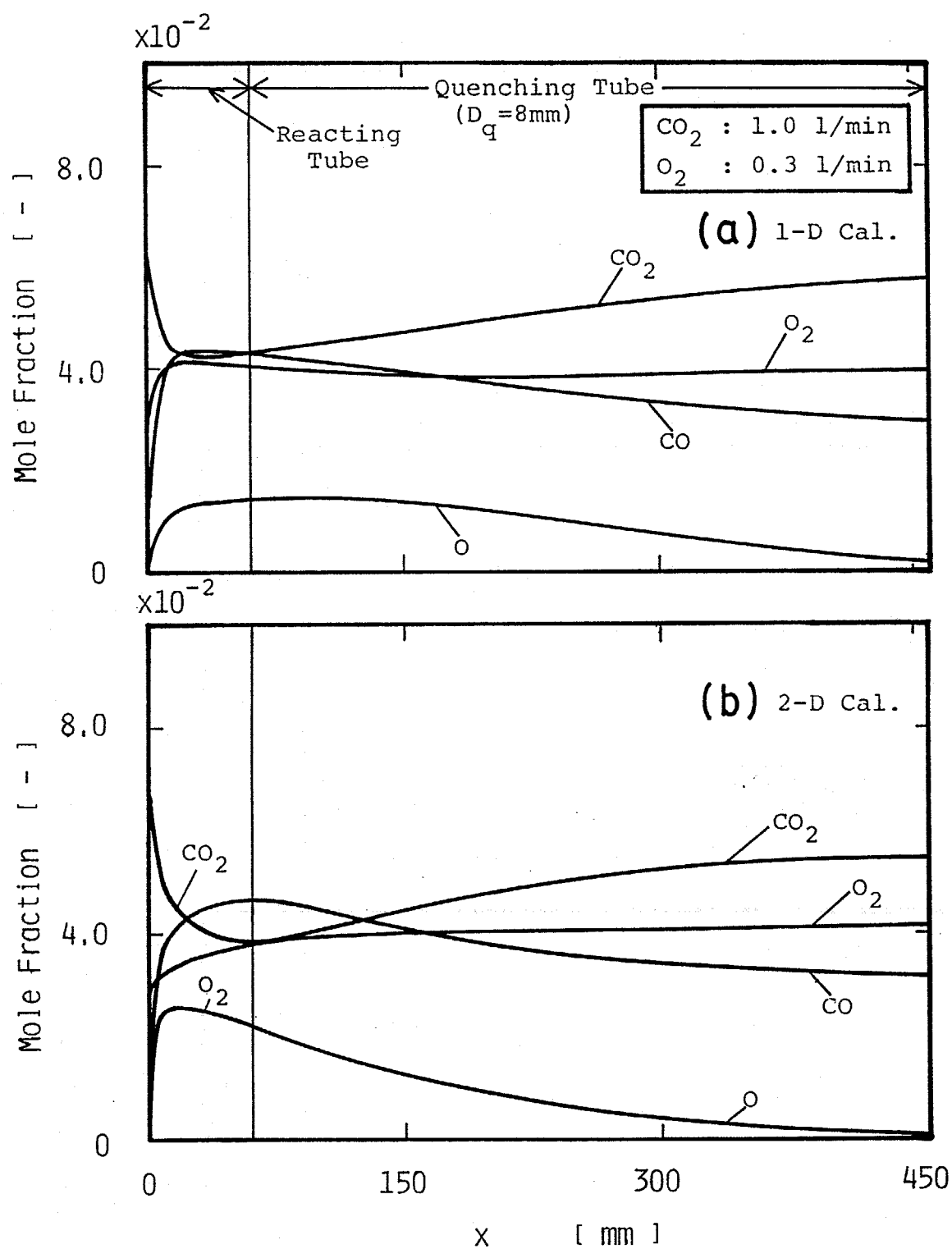


Fig.5-4 Calculated profiles of mole fractions;
 O_2 flow rate = 0.3 l/min.
 (a) one-dimensional model
 (b) two-dimensional model

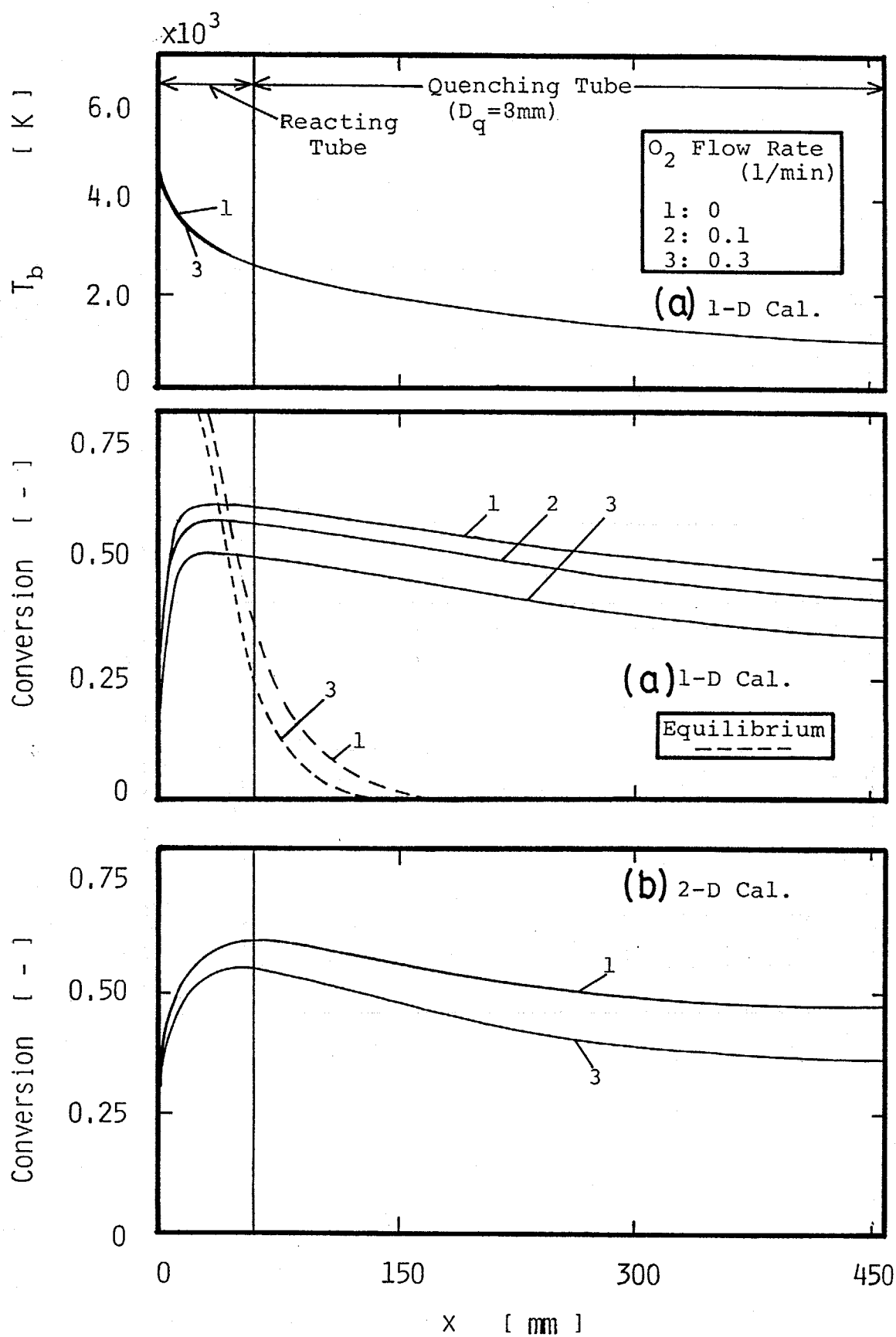


Fig.5-5 Calculated profiles of conversions and temperature; $D_q = 8\text{ mm}$.
 (a) one-dimensional model
 (b) two-dimensional model

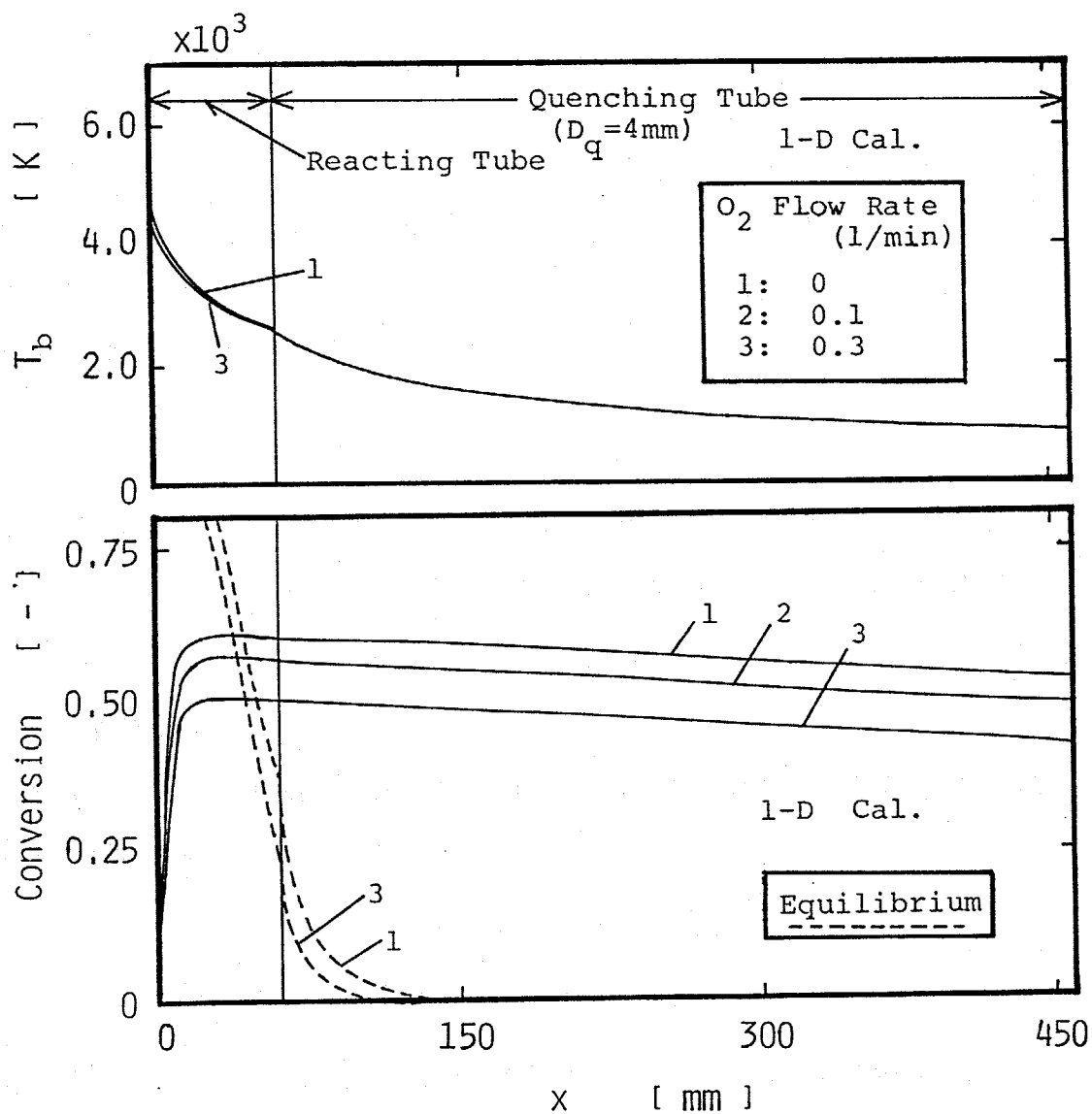


Fig.5-6 Calculated profiles of conversions and temperature; $D_q = 4$ mm.

温度が下がるのは主に O_2 の解離のエネルギーによると思われる。転化率については、 O_2 の添加流量が多いほど反応管内で上昇せず、その結果、最終の転化率は低くなる。流体温度における平衡線(点線)と得られた転化率の変化は CO_2 分解の場合同様交わっており、このことより O_2 を添加しても非平衡的であることが考えられる。

Fig.5-7 は実験値との比較である。10mm管クエンチング管については多少差がみられるが、全体的に一致している。

このように O_2 を添加した結果、平衡より予測されたように転化率は減少し、大きな変化はみられなかった。これは反応系としては O_2 を添加しても反応系に変化がないためと考えられ、仮定した速度論的な解釈は間違っていたことになる。

5. 2 CO 添加

ここでは O_2 のかわりに CO を添加した場合の結果を述べる。 CO を添加したのは、供給した CO が種になり分解を促進させることを期待したためである。

5.2.1. 平衡組成

Fig.5-8 に平衡転化率を示す。ここで転化率は CO を加えているのでその CO も含めて

$$\theta_{CO} = \frac{X_{CO}}{X_{CO} + X_{CO_2} + X_C + 2X_{C_2}} \cdot \frac{F_{CO_2,0} + F_{CO,0}}{F_{CO_2,0}} \quad (5-1)$$

と定義した。これより Eq.(5-1)は供給した CO_2 に対して得られた CO (添加した分を含む)の比となる。この定義を用いる限り転化率は1を越える場合もある。平衡転化率は CO を添加すると増加しているが、これは CO を加えているためであり、実質的にみると CO_2 から分解して生成した CO の量は減っている。低温で転化率が一定であるのは CO_2 が分解しなくても添加した CO が存在するためであり、高温で1を越えるのは CO_2 が分解し、さらに添加した CO が加わるためである。

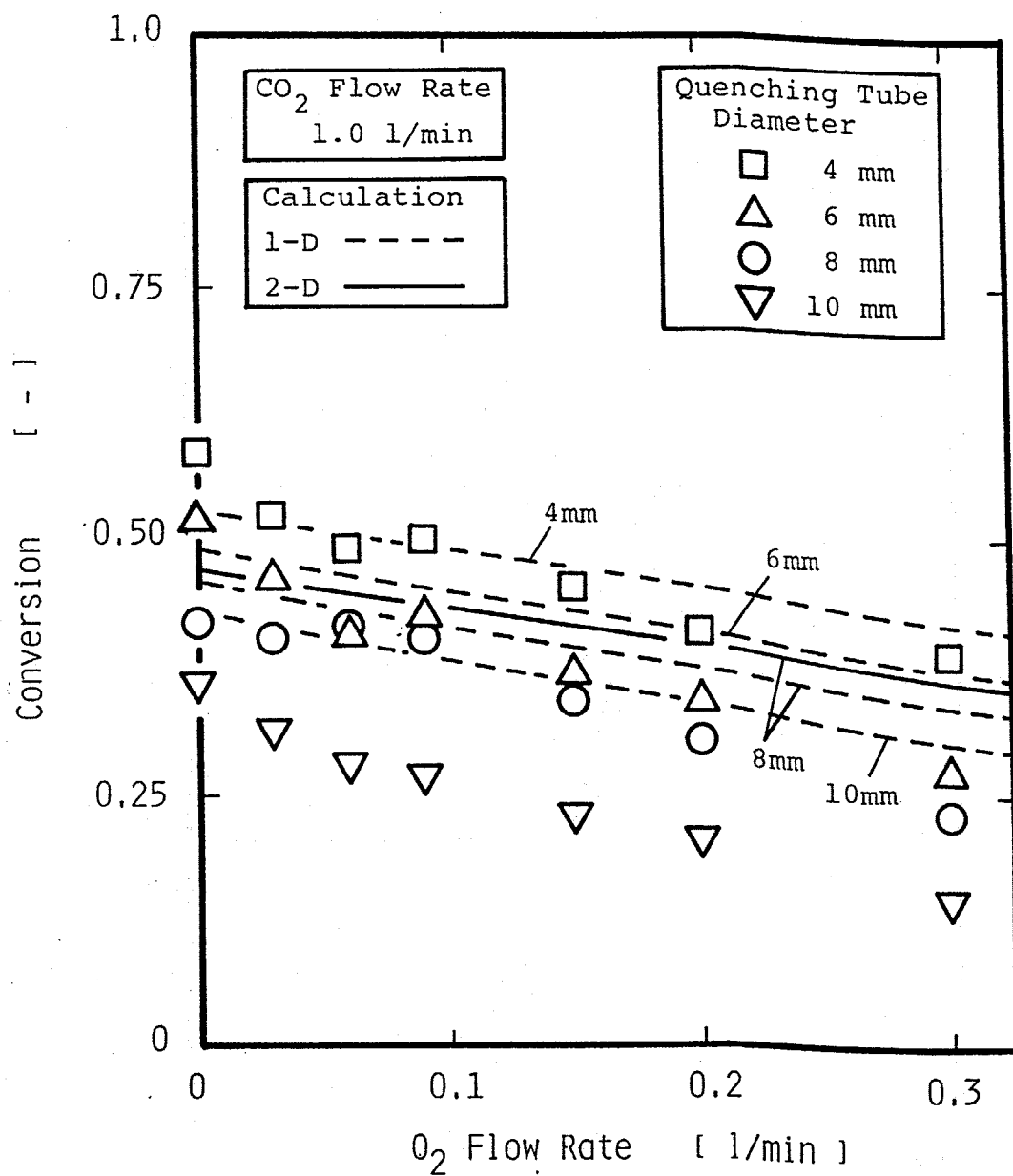


Fig.5-7 Calculated and experimental results of conversions with O₂ flow rate.

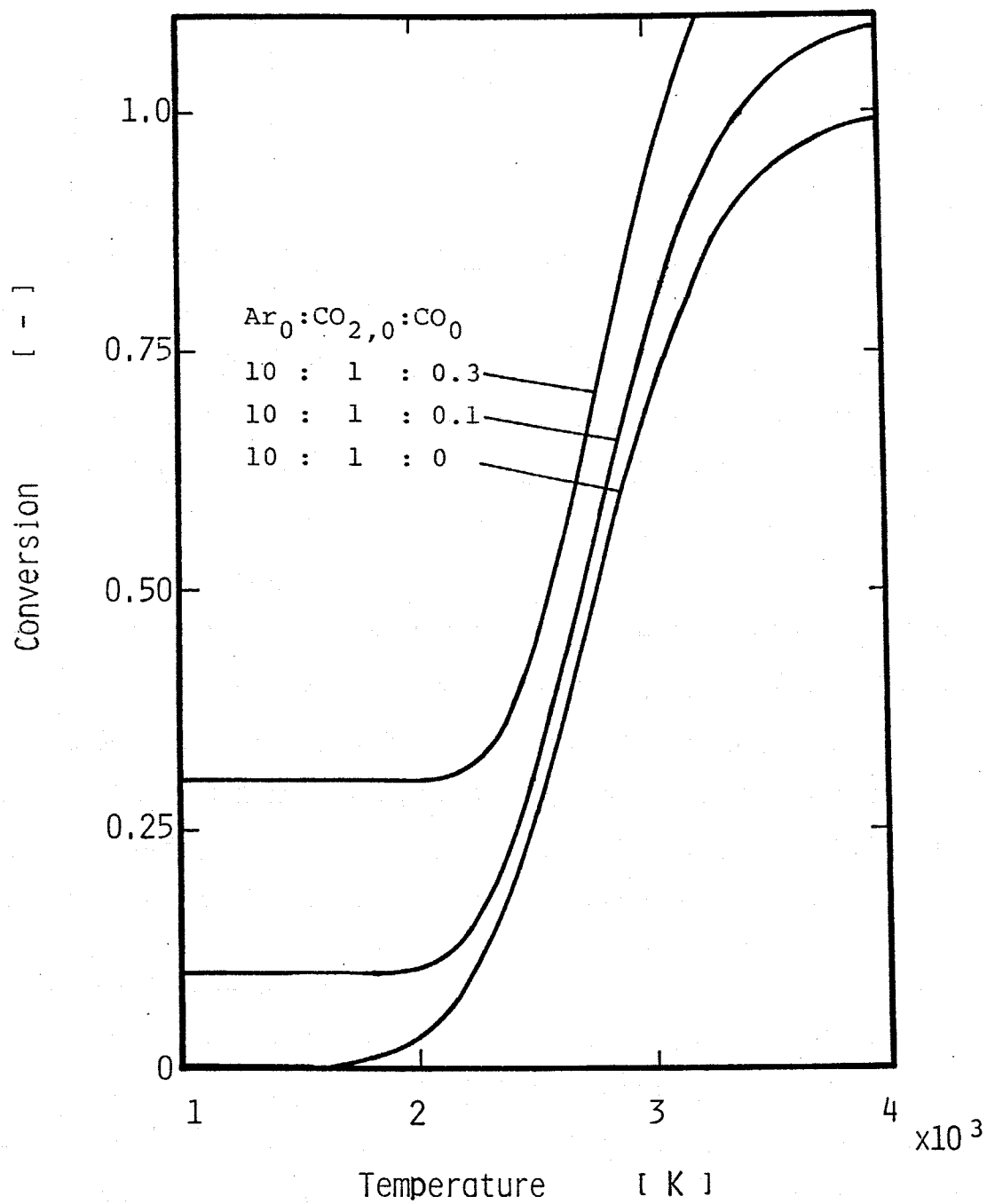


Fig.5-8 Thermal equilibrium conversions into CO.

そこでCO₂から生成したCOをはつきりさせるために

$$\theta_{CO} = \frac{X_{CO}}{X_{CO} + X_{CO_2} + X_C + 2X_{C_2}} \cdot \frac{F_{CO_2,0} + F_{CO,0}}{F_{CO_2,0}} - \frac{F_{CO,0}}{F_{CO_2,0}} \quad (5-2)$$

のように得られたCOより添加したCOを差し引いて修正した転化率を求めて示した図がFig.5-9である。これよりCOを添加するとCO₂から生成するCOは減少することがわかる。

5.2.2. 実験結果

実験はO₂と同様にCO₂とCOを混合したのち反応器へ供給した。Table 5-2に実験条件を示す。

Fig.5-10にCO添加の場合の生成物を示す。縦軸は供給したCO₂に対する各成分のモル比である。COの流量を増やすとCOが増加しているが、CO₂が増加していることからCOを加えないときよりCO₂が分解されていないことがわかる。COが増加しているのは添加した分が含まれているためである。

Eq.(5-1)で定義した転化率で結果を整理したものがFig.5-11である。各クエンチング管ともCOの量が増えると転化率は増加しているが、実質的にはFig.5-10でO₂の生成量からもわかるようにCO₂の分解より生成したCOの量は無添加の場合より減っており、O₂の場合同様期待した効果は得られなかった。また、平衡転化率との関係や熱的クエンチングの結果はO₂添加の場合と同様であることがわかる。

5.2.3. 計算結果および考察

O₂と同様に反応の数値計算を行った結果をFigs.5-12~15に示す。生成物の軸方向変化 (Fig.5-12)については無添加 (Figs.3-8,27)と比較するとOやO₂の生成量には大きな違いはみられないが、CO₂はx方向に徐々に増えており反応が戻されていることがわかる。(1-D)と(2-D)の差も小さくCO添加の場合も(1-D)解析の有効性がいえる。

温度と転化率の軸方向分布 (Figs.5-13,14)では、温度はCOを添加してもほとんど変化がない。これは、COはO₂のように解離が行われ

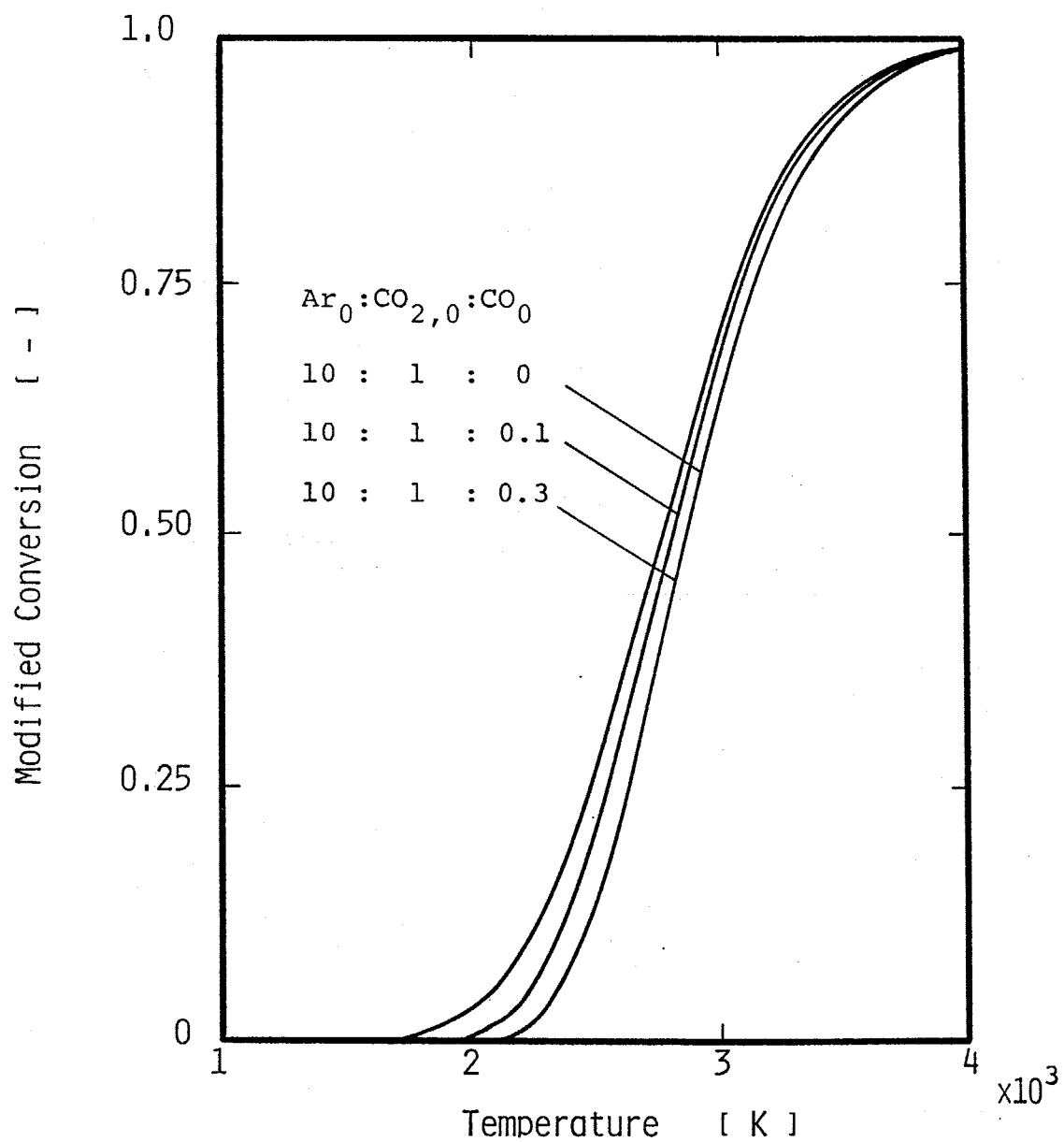


Fig.5-9 Modified conversions into CO in thermal equilibrium.

Table 5-2 Experimental conditions (CO addition)

Ar jet gas flow rate	10 l/min (7.4×10^{-3} mol/s)
CO ₂ flow rate	1.0 l/min (7.4×10^{-4} mol/s)
CO flow rate	0-0.3 l/min ($0.-2.2 \times 10^{-4}$ mol/s)
Reacting tube length	50 mm
inner diameter	8 mm
Quenching tube length	400 mm
inner diameter	4,6,8,10 mm

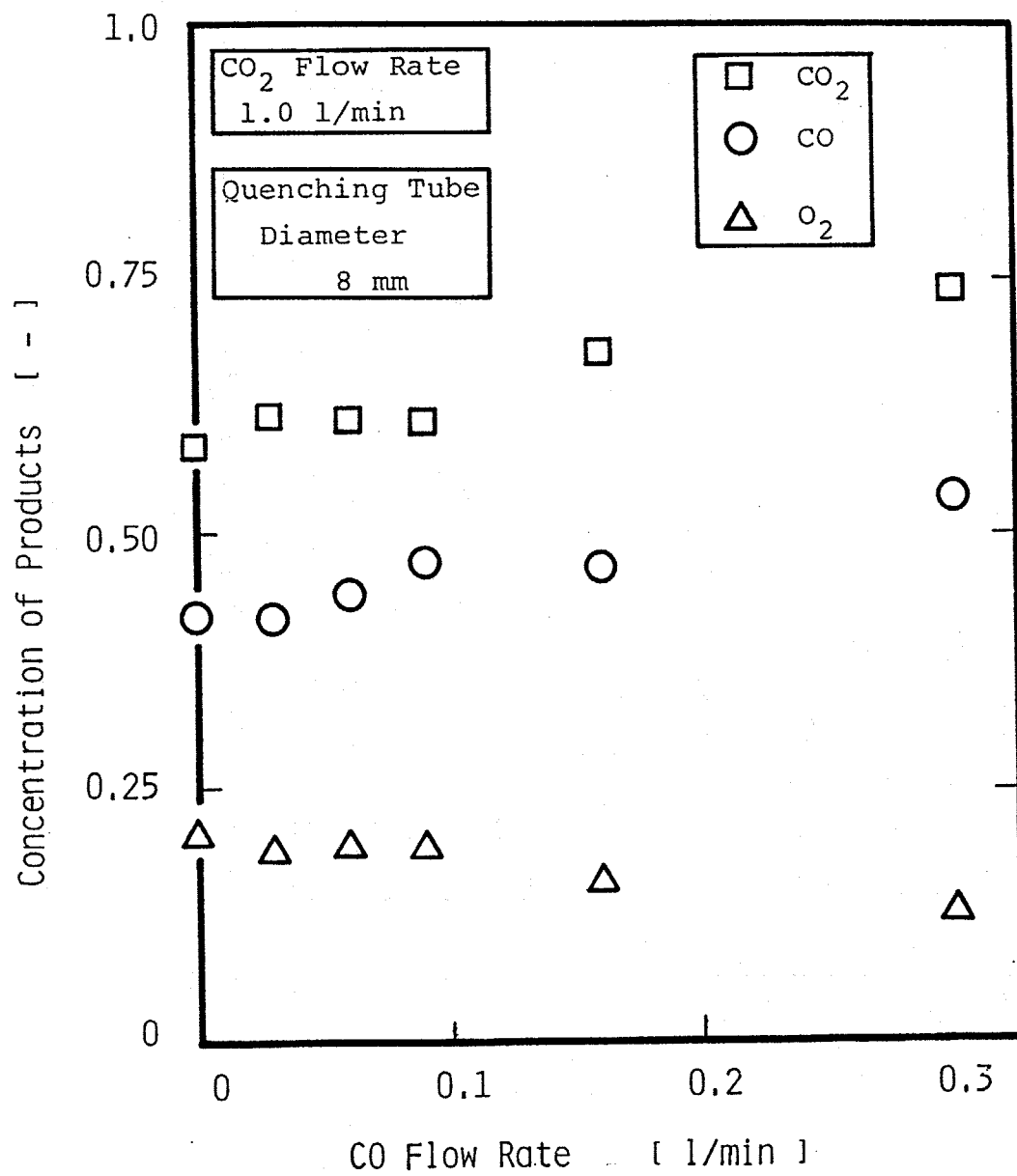


Fig.5-10 Concentrations of products with CO flow rate.

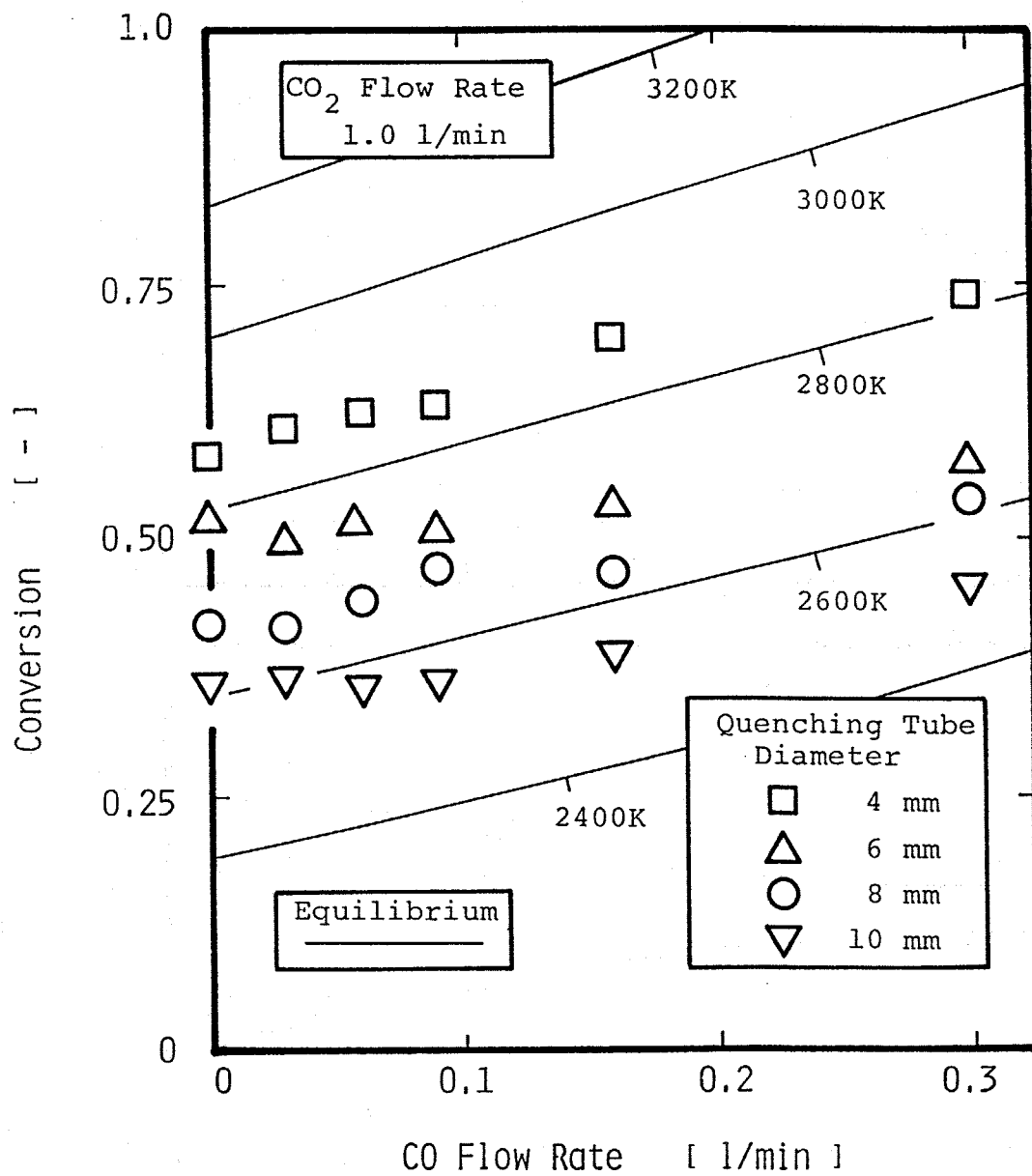


Fig.5-11 Experimental results of conversions into CO with CO flow rate.

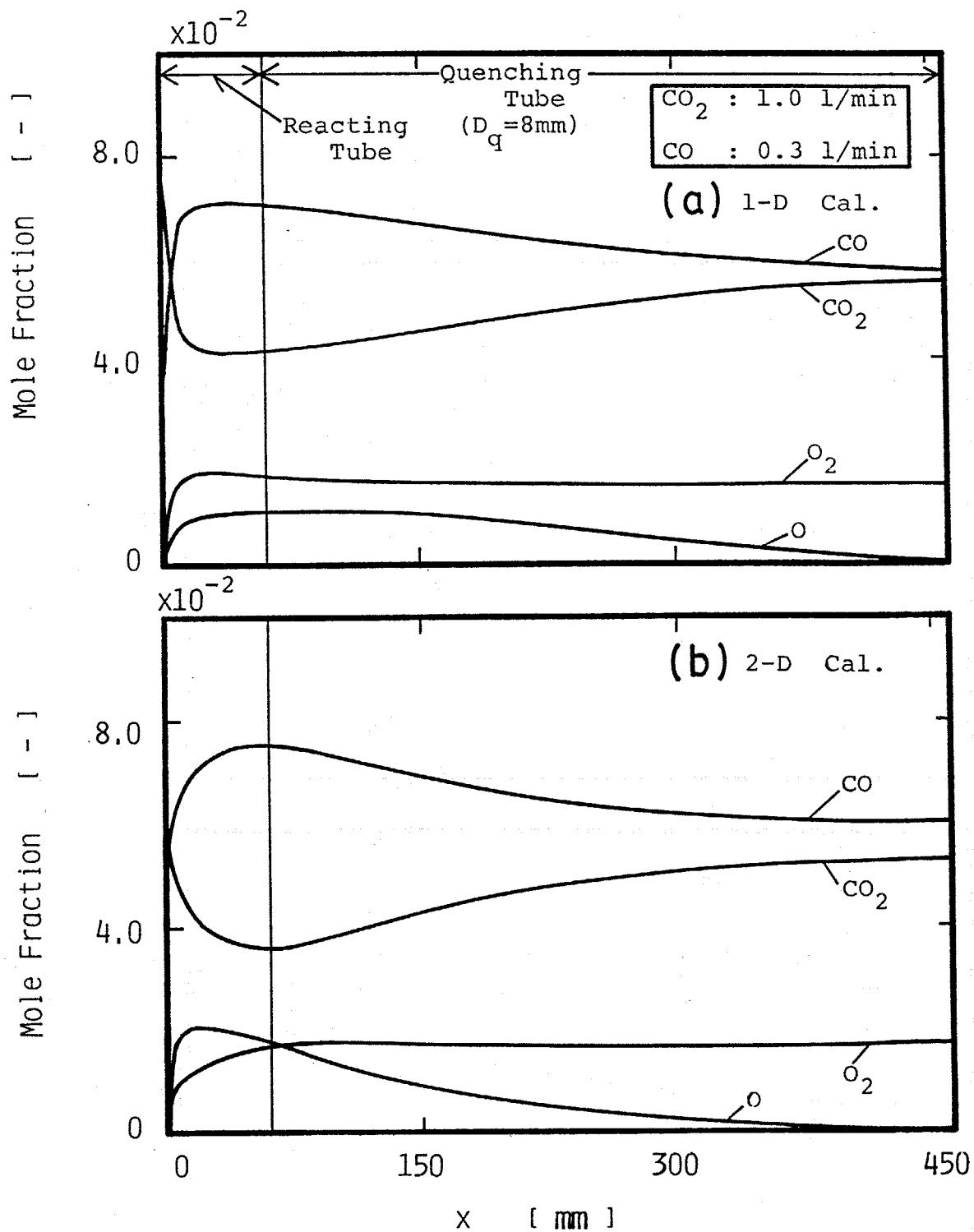


Fig.5-12 Calculated profiles of mole fractions;
 CO flow rate = 0.3 l/min .
 (a) one-dimensional model
 (b) two-dimensional model

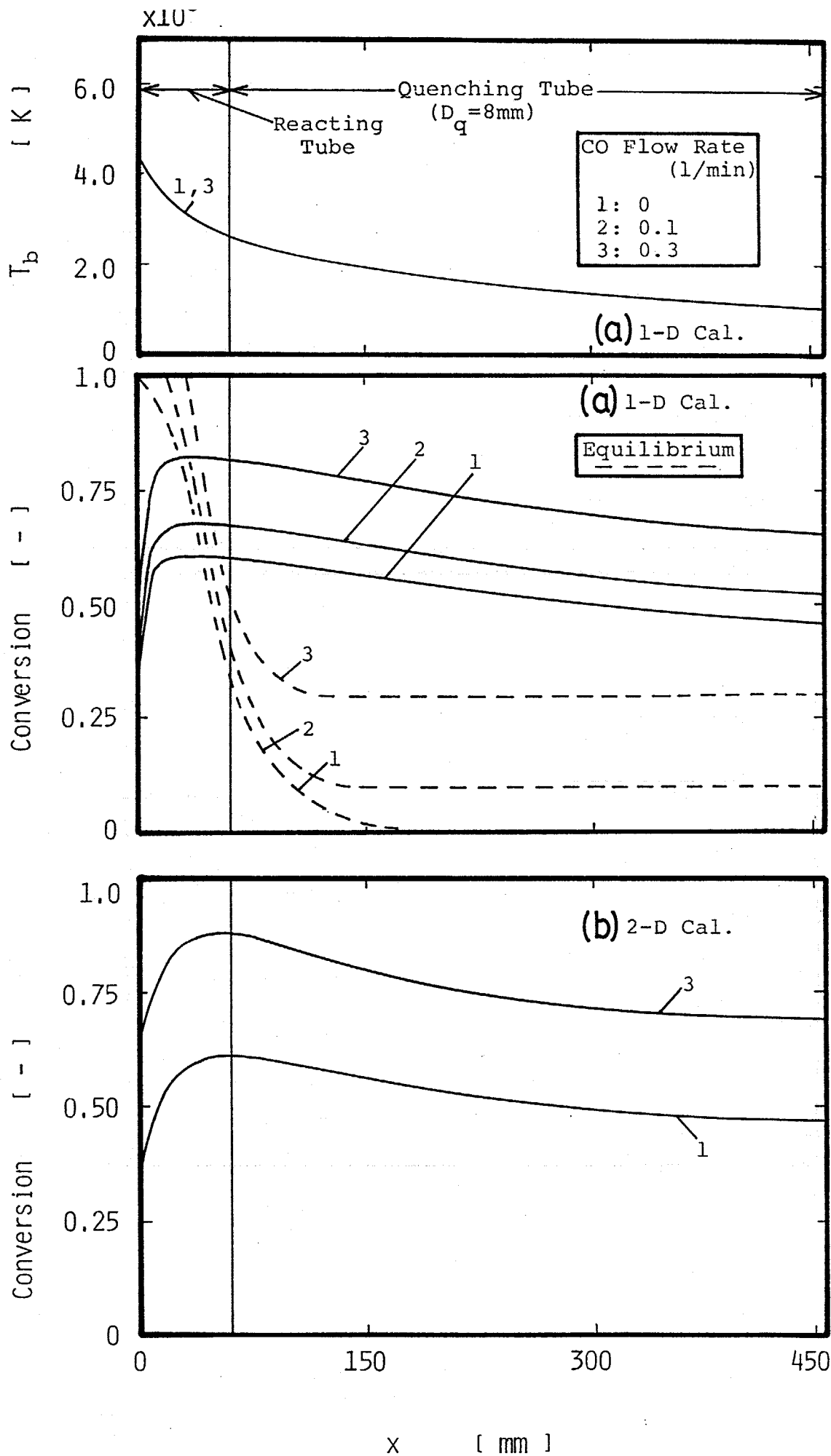


Fig.5-13 Calculated profiles of conversions and temperature; $D_q = 8$ mm.
 (a) one-dimensional model
 (b) two-dimensional model

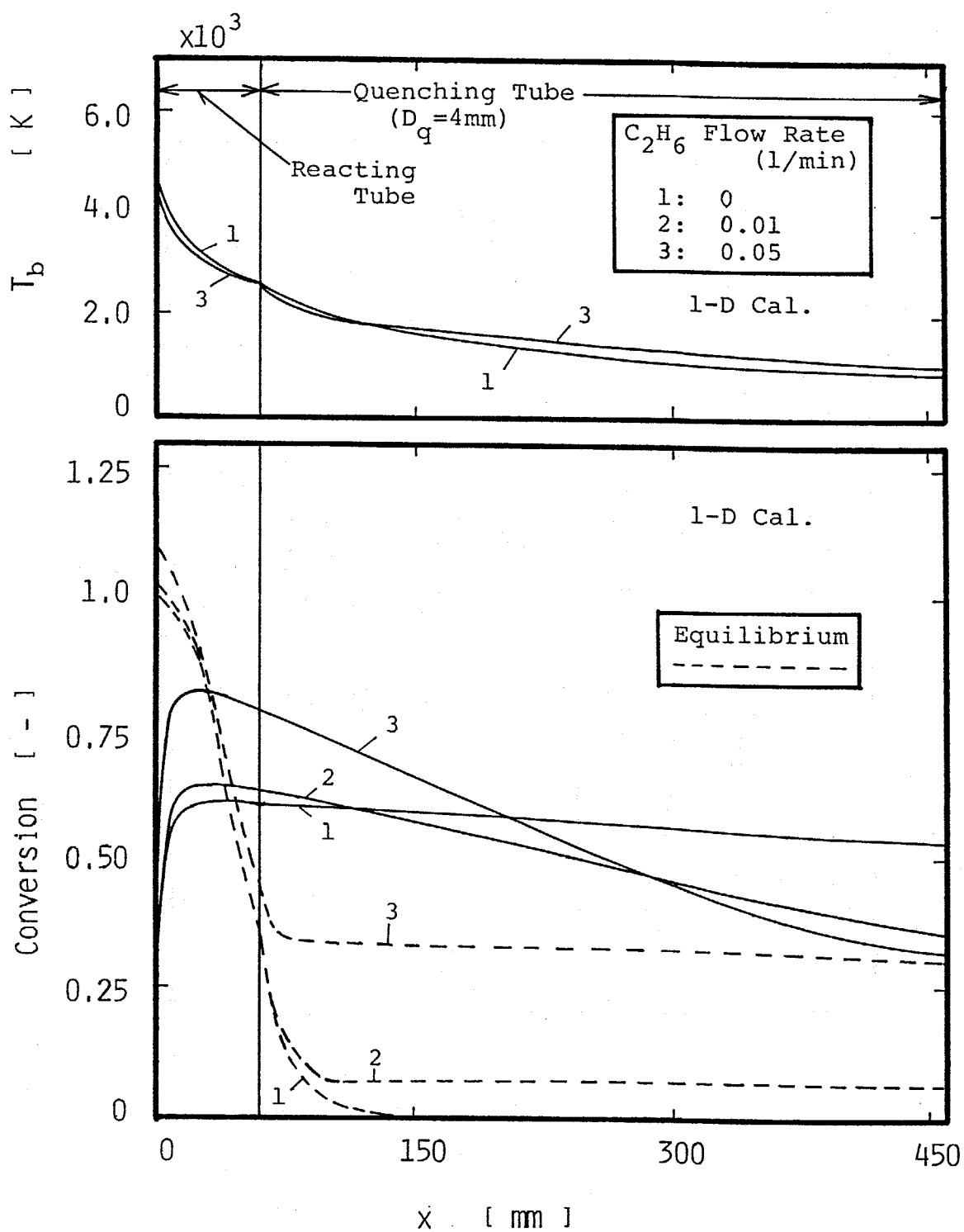


Fig.5-14 Calculated profiles of conversions and temperature; $D_q = 4 \text{ mm}$.

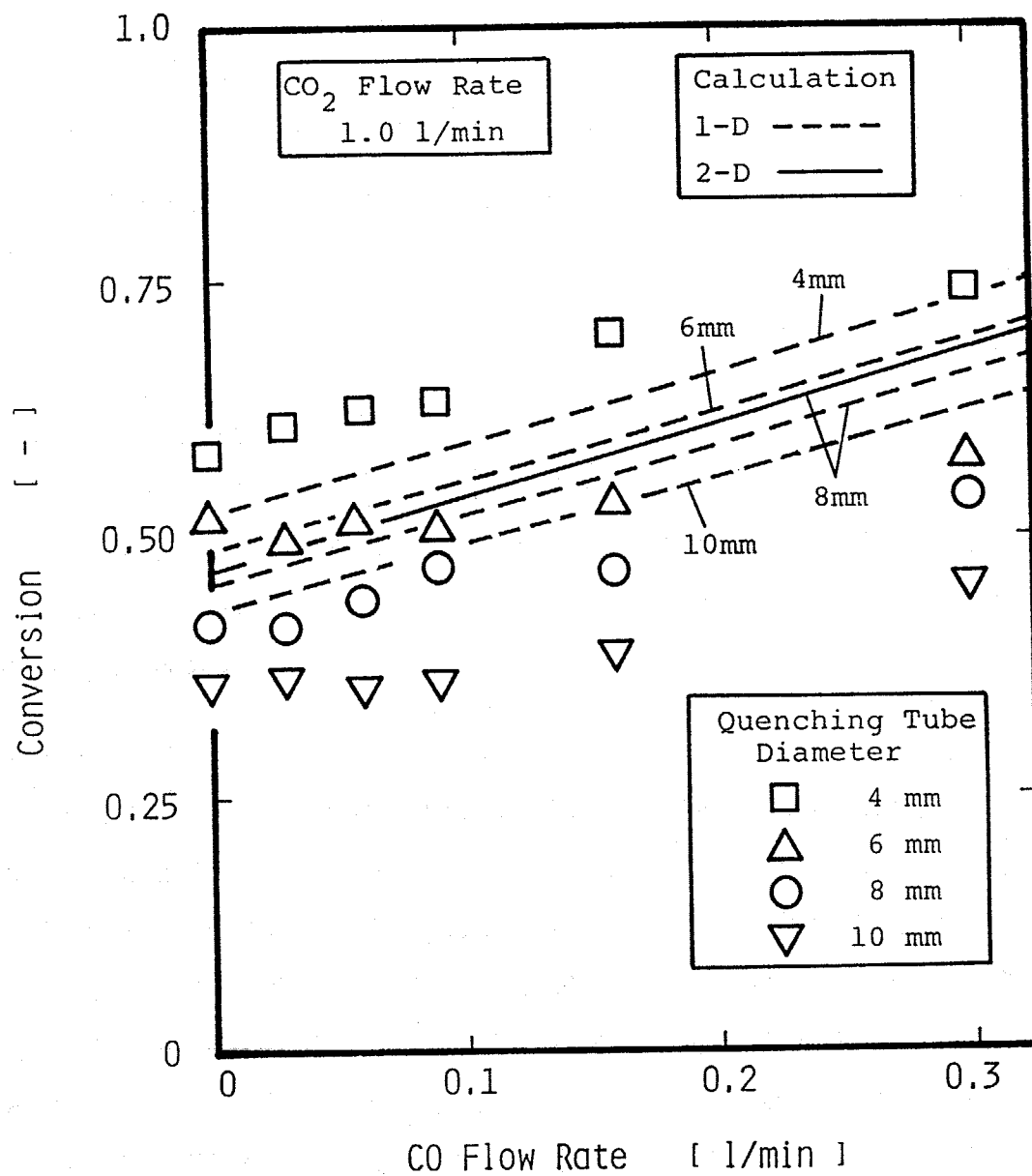


Fig.5-15 Calculated and experimental results of conversions with CO flow rate.

ないため O_2 よりも変化が少ないのであろう。どちらのクエンチング管でも CO の流量が多い方が転化率は高くなっているが、計算においても実質的な分解量は無添加の場合に比べ減っている。また、得られた転化率と流体温度からの平衡転化率との関係も CO_2 のみの分解や O_2 添加の場合と変わっていない。

Fig.5-15は実験結果と計算結果との比較である。流量が多いところで差がみられるものの全体的な傾向は似ていることがわかる。

以上、 CO を添加した結果、転化率は見かけ上昇するが実質の CO_2 の分解量は減り、期待された効果はみられなかった。これも反応系として $C-O$ 系で変化がないためであると考えられる。

5. 3 H_2 添加

ここでは H_2 ガスを添加し反応系を $C-O$ 系から $C-O-H$ 系に変えた場合の CO への転化率の影響を見た。 H_2 を選んだ理由としては、このガスが分解によって生じる O や O_2 を捕まえ、それにより転化率の上昇が期待されるためである。

5.3.1. 平衡組成

CO_2 に H_2 を加えた場合の平衡組成図を Fig.5-16に示す。上で述べたように反応系としては $C-O-H$ 系になるので系に存在する成分としては、 $Ar, CO_2, CO, O, O_2, H, H_2, OH, H_2O, C$ の10種類を考えた^{・1}。算出方法については3.1節を参照されたい。図より、 H_2 を添加することにより H や OH ラジカルあるいは H_2O が生成されており、 CO_2 で分解されてできた O や O_2 が捕まえられていることがわかる。3000K付近で OH や O_2 の濃度が最大となり、それ以上の温度では CO, O, H が安定な化学種となる。注目する点は2500K以下であり、 H_2 を加えない場合

^{・1} $CHO, C_2H_4O, C_2H, C_2H_2, C_2, CH_2O, CH, CH_2, CH_3, C_2O$ も考慮した計算も行ったがこれらはほとんど生成されない結果であった。また $C(S)$ は C の分圧が低く析出しない。

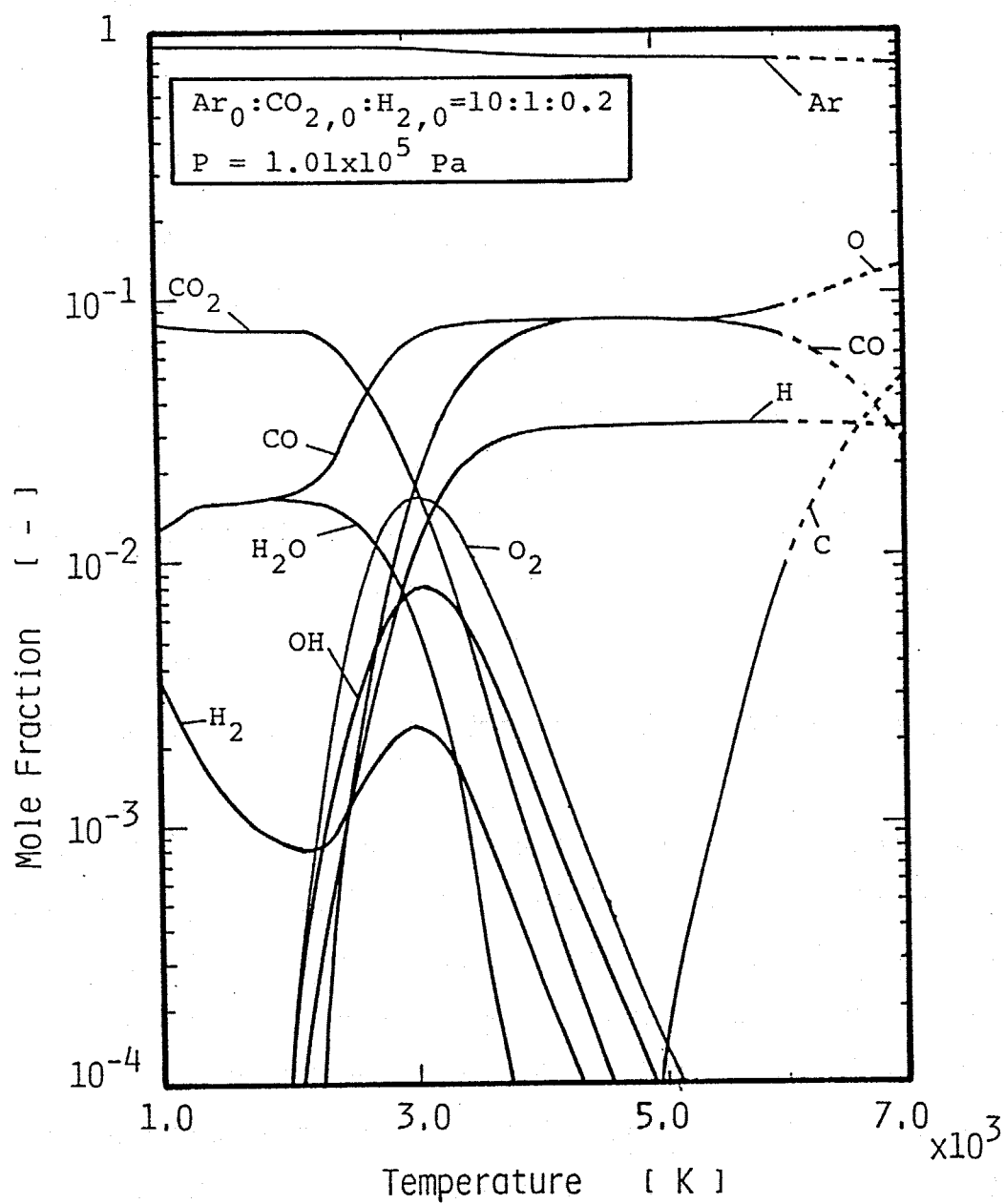


Fig.5-16 Thermal equilibrium for CO_2+H_2 .

(Fig.3-1) に比べて異なり、CO濃度がある程度高い値を維持している点である。

Fig.5-17にはH₂添加による平衡転化率の変化を示した。ここで転化率の算出には Eq.(3-14)を用いた。平衡転化率は何も添加しない場合より上昇している。これは反応が



のように表わされるとすると、H₂が増えると平衡が右に動くためと考えられる。H₂を加えたことによる変化は 2200K以下で顕著で、平衡組成図(Fig.5-16)でみられたように転化率は 0にはならず、ある値を維持しており、この値は添加ガス流量に比例している。しかし、この温度以上ではそれほど大きな変化はみられていない。

このようにH₂を添加させることによって平衡論からは転化率を上昇させることができると考えられる。

5.3.2. 実験結果

実験条件をTable 5-3に示す。実験方法等は5.1節などと同様である。

生成ガス組成をFig.5-18に示す。縦軸は供給した CO₂に対する生成した成分のモル比である。CとH₂Oの流量は、ガスクロで検出された成分と供給した CO₂とH₂の量より計算される。何も供給しない点(軸上の点)に比べ、H₂を少量添加すると CO₂が急激に増えCOが減少している。そして添加量が増えると CO₂が減少し、COが増加している。O₂は H₂の添加量が増えるとなくなる傾向にあり、H₂Oのみが添加量に比例して増加している。C は生成されない結果であり、目測によっても確認された。

Fig.5-19は実験で得られた COへの転化率(Eq.(3-14))の結果である。前図でみられたようにどのクエンチング管を用いても転化率は、H₂を加えると一度大きく減少した後増加するという大きな変化が得られた。クエンチング管の関係は小さい径のものほど、つまり冷却

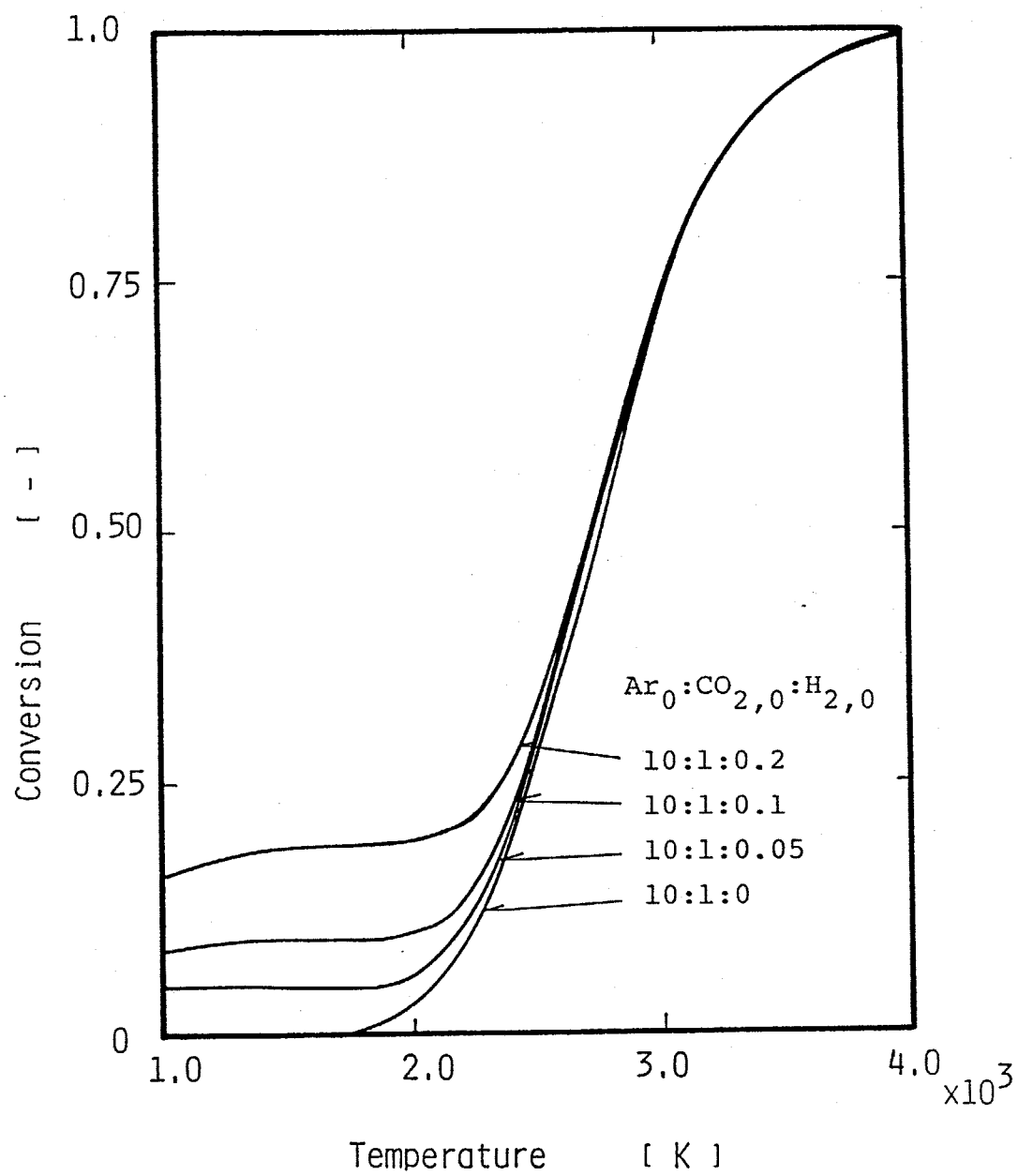


Fig.5-17 Thermal equilibrium conversions into CO.

Table 5-3 Experimental conditions (H₂ addition)

Ar jet gas flow rate	10 l/min (7.4×10^{-3} mol/s)
CO ₂ flow rate	1.0 l/min (7.4×10^{-4} mol/s)
H ₂ flow rate	0-0.2 l/min ($0.-1.5 \times 10^{-4}$ mol/s)
Reacting tube length	50 mm
inner diameter	8 mm
Quenching tube length	400 mm
inner diameter	4,6,8,10 mm

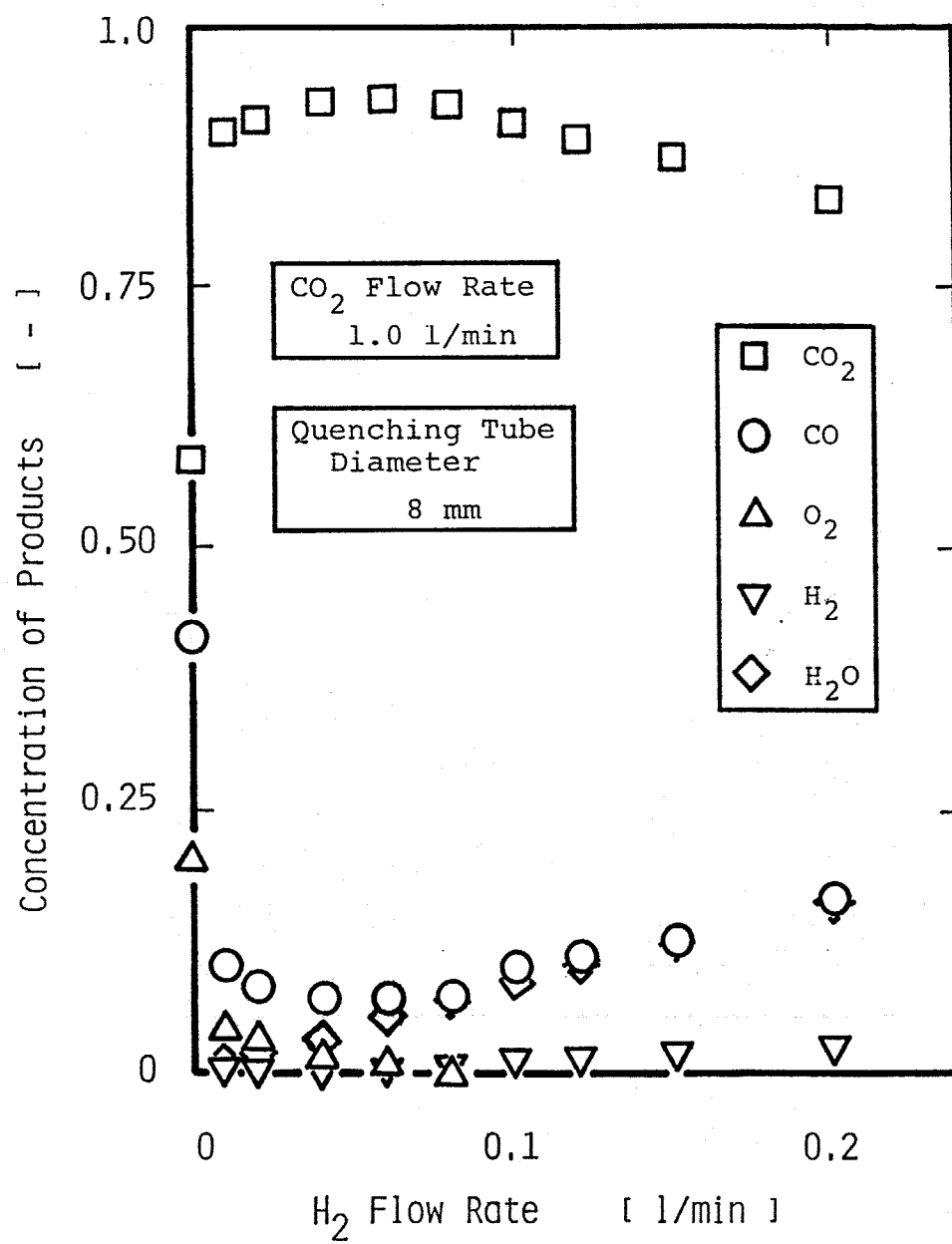


Fig.5-18 Concentrations of products with H₂ flow rate.

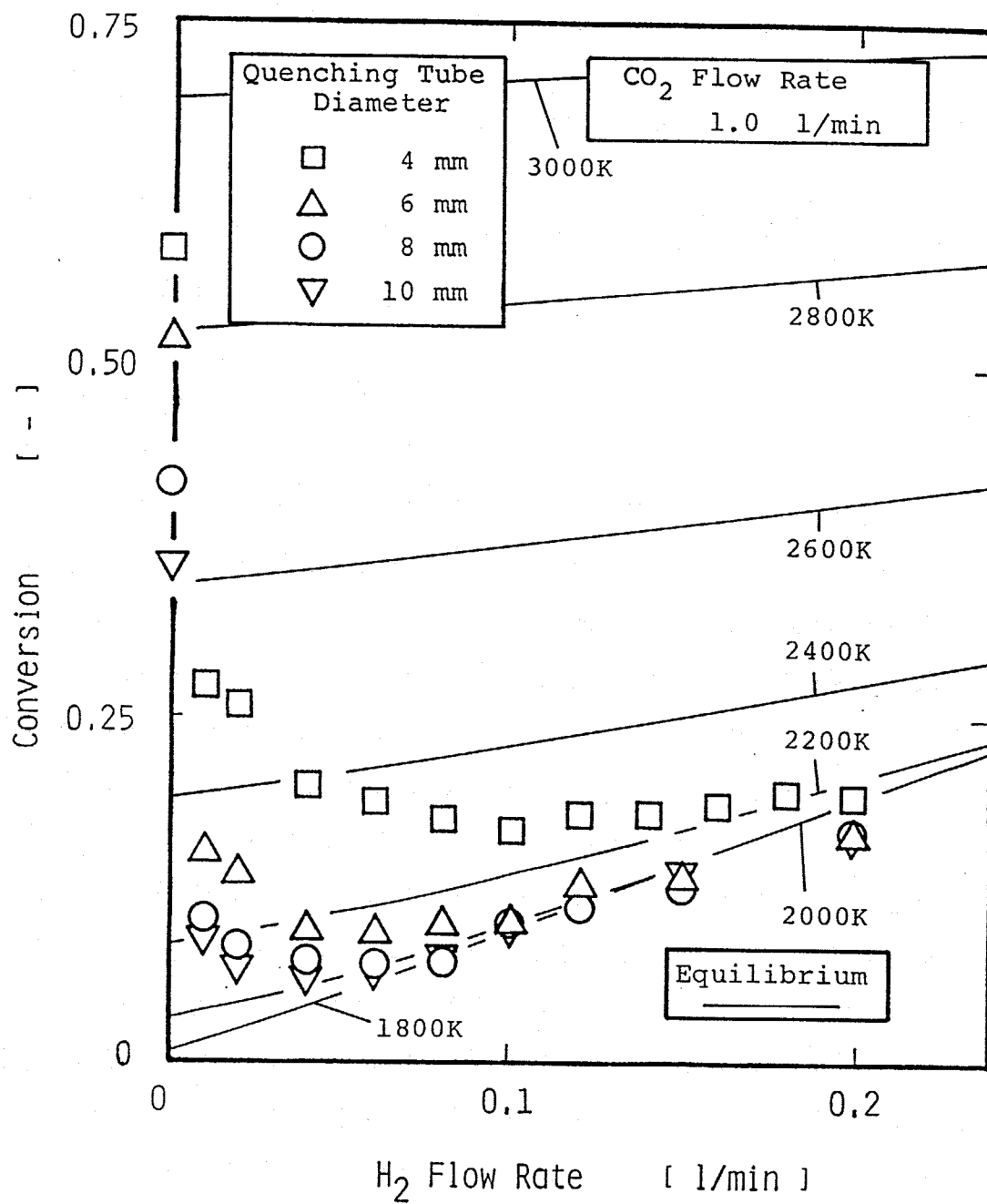


Fig.5-19 Experimental results of conversions into CO with H₂ flow rate.

速度の速いものほど転化率は高く、これは熱的クエンチングの結果と同じである。そしてクエンチング管の差は流量が少ないときはみられるが大きくなると差がなくなっている。また、平衡転化率との関係も流量が少ないときは高い温度の値と一致するが、多くなると数百度も低い温度の値となり、これはC-O系での場合にみられた結果と大きく異なっている。

以上、実験において H_2 を添加させると転化率は予測されたようには上昇せず、逆に大きく減少する結果となった。

5.3.3. 計算結果および考察

実験で転化率が大きく変化したことを考察するために、(1-D)での反応の数値計算を行った。数値計算は4.5節で(1-D)の妥当性が検討されており、また(2-D)での計算の複雑性を考えてここでは(1-D)での数値計算を行った。系に存在する成分としてはCを除いた9成分($Ar, CO_2, CO, O, O_2, H, H_2, OH, H_2O$)とした。考慮すべき反応と反応速度定数をTable 5-4に示す^{*2}。

計算方法は3.3節で述べた通りであるのでここでは省略する。刻み幅 Δx は安定性の問題から0.001~0.01mmとした。

Fig.5-20に軸方向の生成物の分布を示した。これより、反応管内で H, OH, H_2O が生成されていることがわかる。また、 CO や CO_2 はクエンチング管内で少しずつ濃度が増えている。

Figs.5-21,22はクエンチング管径が8mmと4mmの温度と転化率の軸方向変化を示したものである。どちらの場合も H_2 を加えない場合はクエンチング管内で転化率の変化は少ないが、 H_2 を加えるとクエンチング管内で反応が進行し、転化率が下がっている。これは、反応速度から考えると、 CO の酸化反応である(R16)は低温でも反応速度

^{*2}CH₃Oを考慮した計算も1条件について行った。この場合、CH₃Oがらみの反応として9つの反応が増えるが、結果はCH₃Oの生成量は少なく転化率の変化はみられなかった。

Table 5-4 Kinetics for H₂ addition^a

(R1)	CO ₂ + M = CO + O + M	
	$k_{1r} = 1 \times 10^7 T^{-1.5} \exp(-20900/RT)$	65,66)
(R2)	CO ₂ + O = CO + O ₂	
	$k_{2r} = 1.6 \times 10^7 \exp(-171000/RT)$	67-69)
(R3)	O ₂ + M = O + O + M	
	$k_{3r} = 1.9 \times 10^1 \exp(7500/RT)$	65,70)
(R10)	O + H ₂ = OH + H	
	$k_{10f} = 1.8 \times 10^4 T^{1.0} \exp(-37200/RT)$	65,70,84)
(R11)	H + O ₂ = OH + O	
	$k_{11f} = 1.42 \times 10^8 \exp(-68600/RT)$	65,84,85)
(R12)	OH + H ₂ = H + H ₂ O	
	$k_{12f} = 1.17 \times 10^3 T^{1.3} \exp(-15300/RT)$	65,86)
(R13)	O + H ₂ O = OH + OH	
	$k_{13r} = 6.3 \times 10^6 \exp(-4560/RT)$	65,70)
(R14)	H ₂ + M = H + H + M	
	$k_{14r} = 3.24 \times 10^6 T^{-1.2}$	65,85)
(R15)	H ₂ O + M = OH + H + M	
	$k_{15r} = 1.6 \times 10^{10} T^{-2.0}$	65,85)
(R16)	CO + OH = CO ₂ + H	
	$k_{16f} = 3.1 \times 10^5 \exp(-2510/RT)$	69,87)

^aUnits: J, mol, m⁻³, s, K

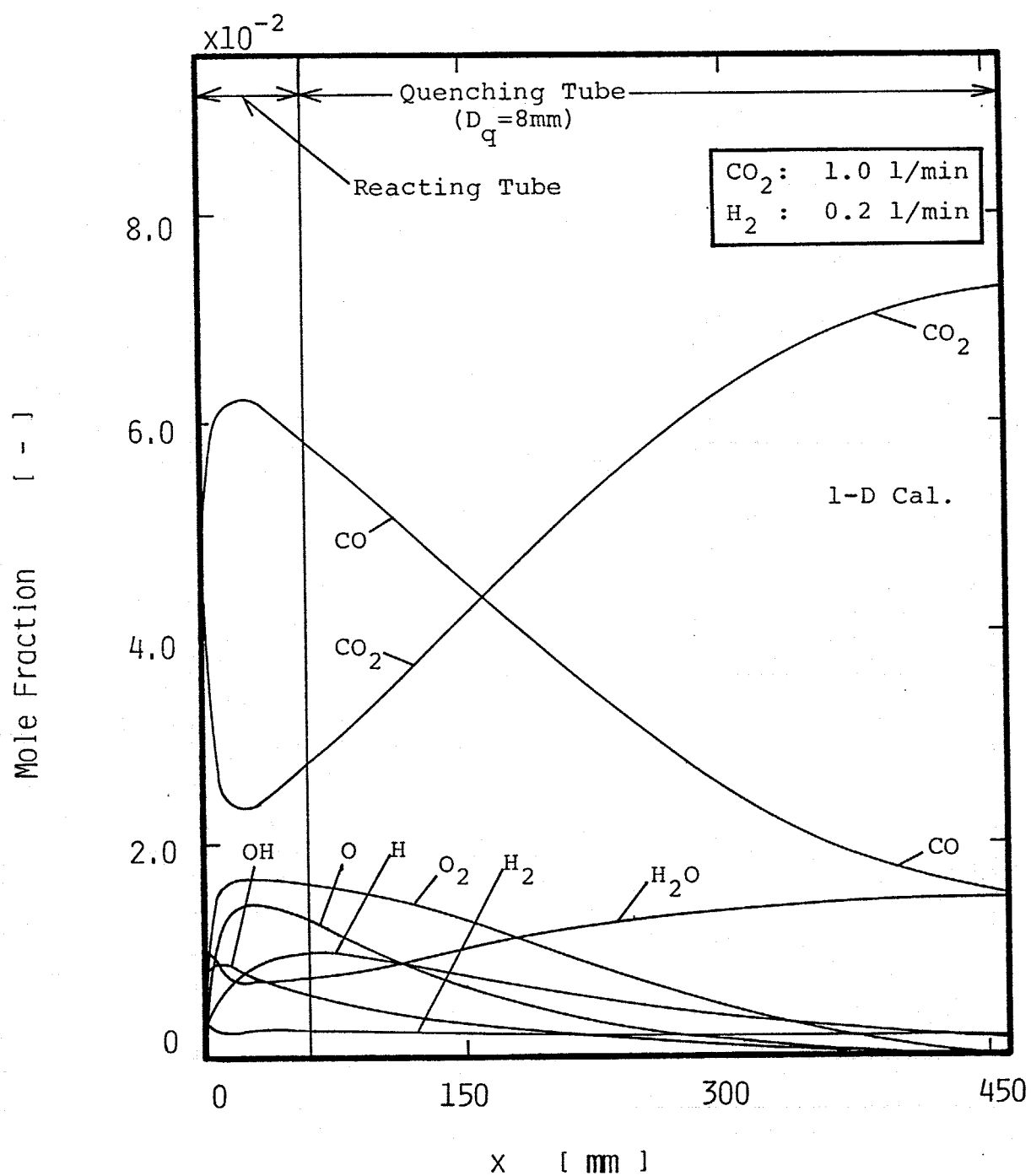


Fig.5-20 Calculated profiles of mole fractions;
 H_2 flow rate = 0.2 l/min.

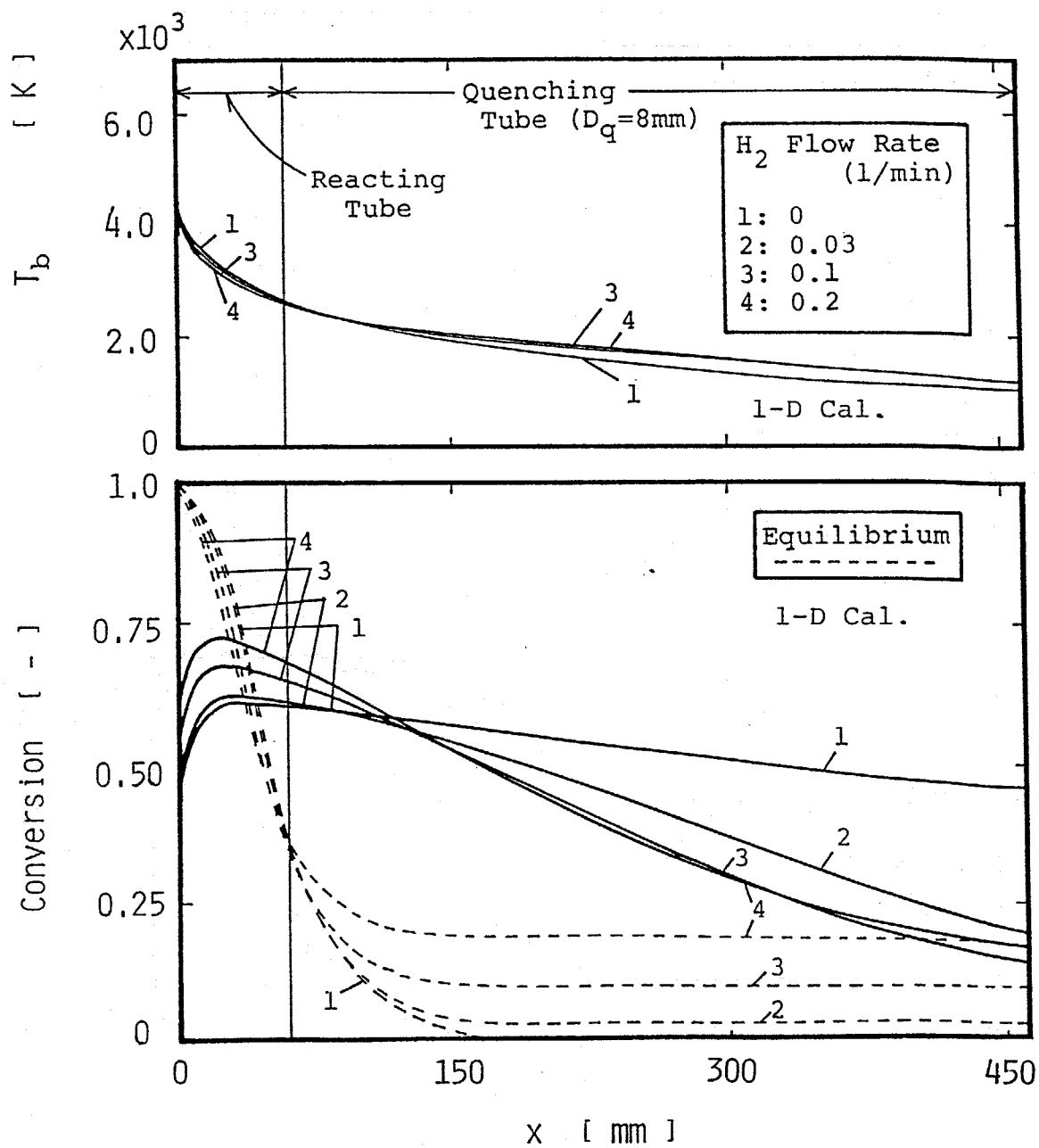


Fig.5-21 Calculated profiles of conversions and temperature; $D_q = 8$ mm.

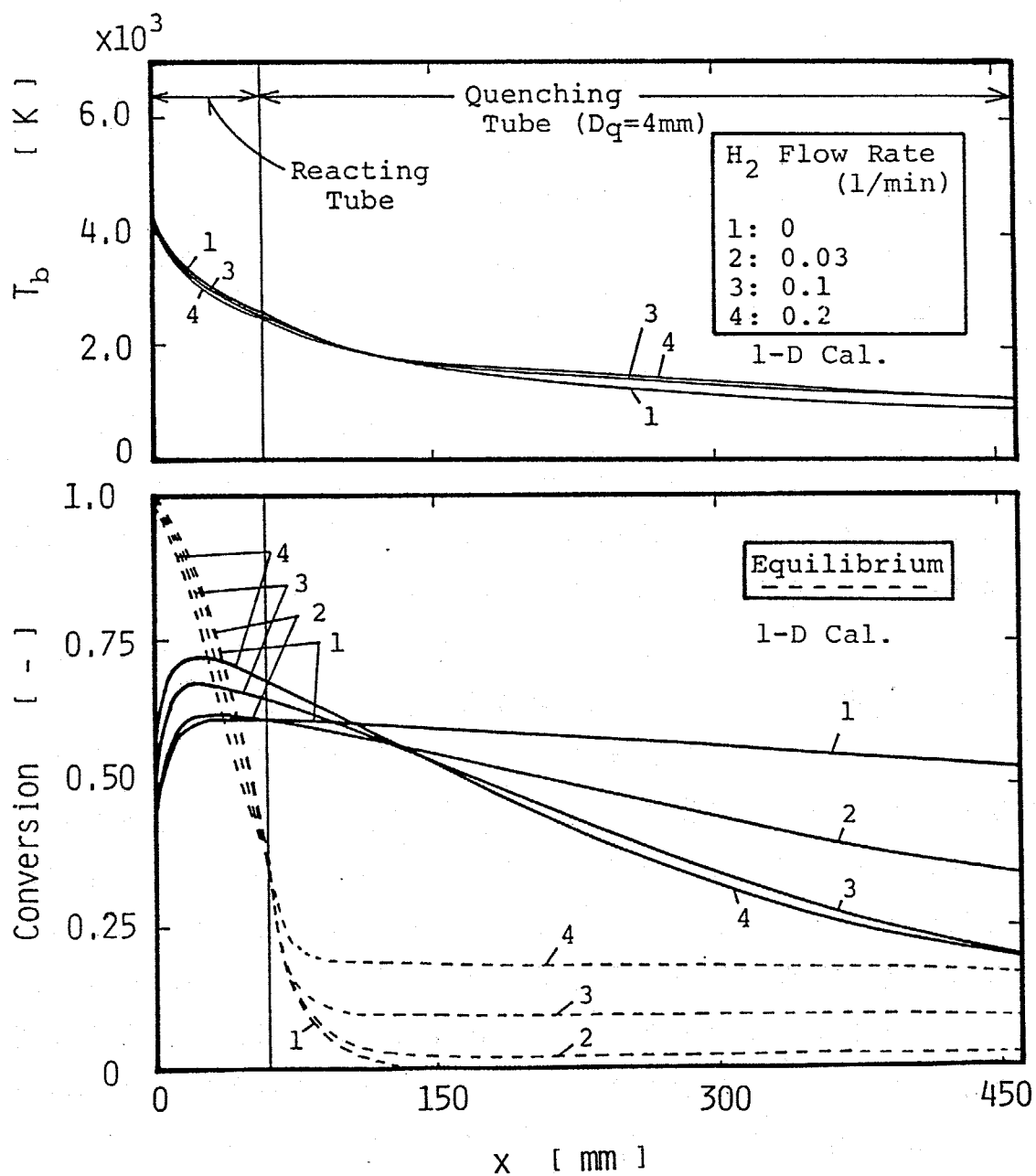


Fig.5-22 Calculated profiles of conversions and temperature; $D_q = 4$ mm.

が大きいためであると考えられる。すなわちOHには強い酸化性があるということである。これは水素や水蒸気などの水素源が共存するとCOの燃焼が促進されること⁸⁸⁾からも推測される。一方、反応管部分ではH₂を加えると加えない場合より転化率が上昇している。これはH₂添加によって分解速度も上昇させたためであると考えられる。

温度については、H₂を加えた場合には反応管では低く、クエンチング管では高くなった。これは反応管部分では分解がさらに行われるためエネルギーが消費されて温度が下がるが、クエンチング管では逆反応であるCOの酸化が起こるのでその反応熱によって温度が上がると思われる。

流体温度での平衡転化率(点線)との関係では、H₂を加えると実線が点線に近づいていく様子がうかがわれ、H₂の流量が多いと出口ではほとんど一致している。これはすなわち、得られた組成が平衡状態であることを示しており、H₂を添加したことで反応速度が増加し、反応を凍結できなくなっていることを示す。

クエンチング管での反応の進行は8mmクエンチング管の方が大きく、この結果は熱的クエンチングの結果と同じである。

実験値との比較をFig.5-23に示す。H₂の流量の少ないところで多少の違いがみられるものの、H₂流量が増えると転化率は一度減少し、そして上昇する結果が得られている。H₂の流量に対し転化率がこのような特性を示すのは次のように説明できる。H₂を加えると反応速度は上昇し、系はより平衡状態へ近づこうとするために転化率は下がる。H₂の流量が多ければそれだけ反応速度は大きくなり、その傾向は大きくなる。ところがFig.5-17で示したように低温域(1000~2000K)ではH₂の添加量が多いと平衡転化率が高い。結果として転化率は計算で示したような極小値を持つ曲線になると考えられる。

なお、クエンチング管出口温度が1100Kぐらいであるのでクエンチング管以降の冷却管内でもCOの酸化反応が進行している可能性が十分あり、このためにH₂流量の少ないところで計算値と実験値の差が現われると思われる。

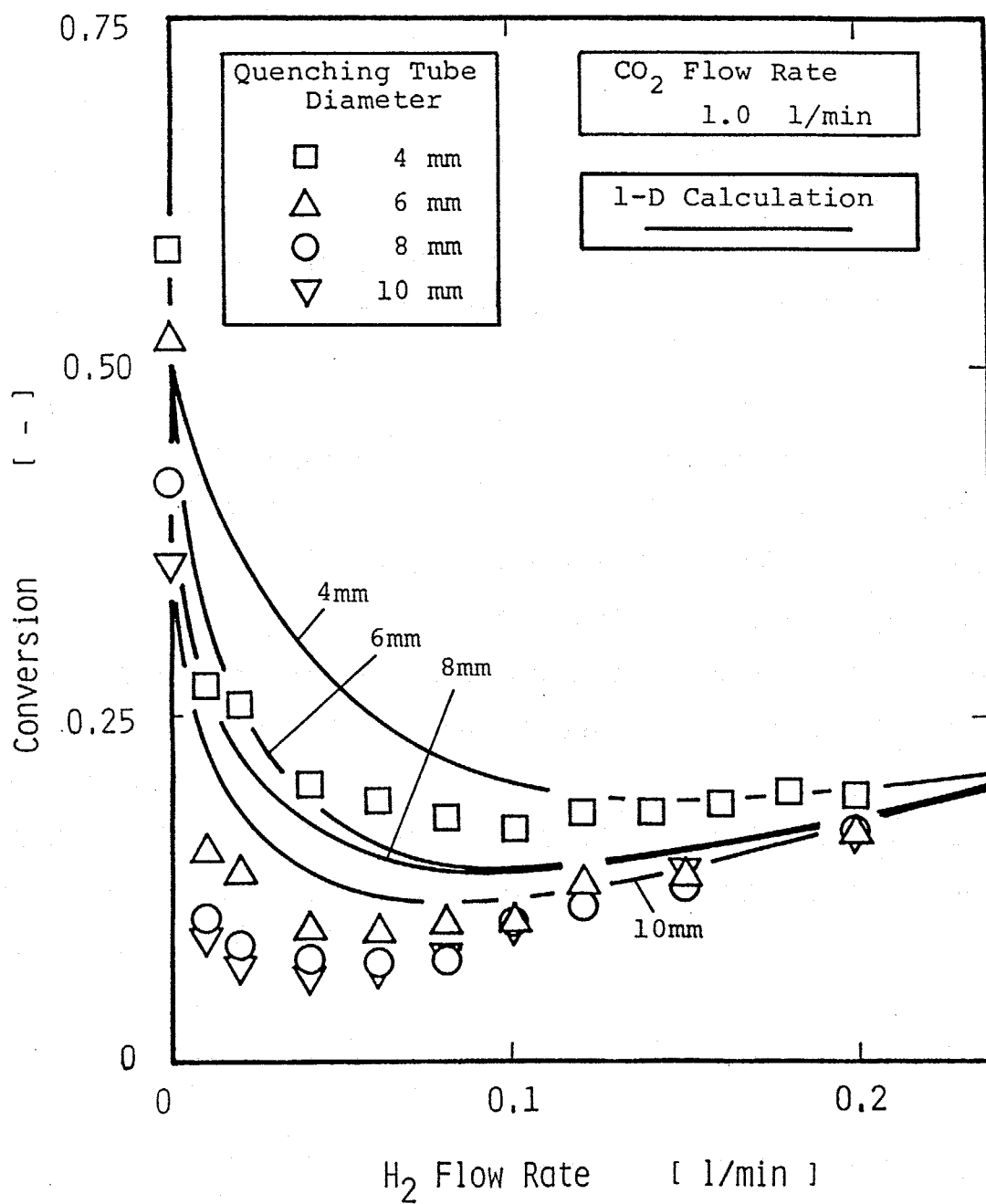


Fig.5-23 Calculated and experimental results of conversions with H₂ flow rate.

このようにH₂を添加した場合には Hが触媒的な働きをするため、高温域では分解反応を促進させるが、低温域でも反応速度が大きいため組成が十分凍結されず、結果的に転化率を落としてしまった。しかし反応系に大きな影響を与えたという点ではH₂添加による化学的効果は大きく、マイナスの方向ではあるが反応を化学的に制御したといえる。

5. 4 CH₄添加

ここではOやO₂を捕まえるものとしてH₂の代わりにCH₄を添加した場合のCOへの転化率の影響を検討した。

5.4.1. 平衡組成

Fig.5-24に CO₂-CH₄を混合した場合の平衡組成図を示す。系としてはH₂を加えた場合と同じC-O-H系となるので、H₂の場合と同じ10成分(Ar, CO₂, CO, O, O₂, H, H₂, OH, H₂O, C)に CH₄を加えた11成分として算出した^{・3}。傾向はH₂を加えた場合と変化はないが、COの生成量が多いことがわかる。これは添加ガスである CH₄からもCOが生成するためである。CH₄は約900Kで分解してしまい COとH₂になる結果であった。

平衡転化率を Fig.5-25 に示す。ここで転化率は添加ガスであるCH₄からもCOが生成されるため、CO添加同様、供給CO₂に対して得られたCOの比と定義し、

$$\theta_{CO} = \frac{X_{CO}}{X_{CO} + X_{CO_2} + X_C + X_{CH_4}} \cdot \frac{F_{CO_2,0} + F_{CH_4,0}}{F_{CO_2,0}} \quad (5-4)$$

で求めた。したがって、この場合も転化率が1を越える場合がある。

^{・3}H₂ 添加の場合同様、CHO, C₂H₄O, C₂H, C₂H₂, C₂, CH₂O, CH, CH₂, CH₃, C₂Oはほとんど生成されない結果であった。またC(S)もCの分圧が低く析出しない。

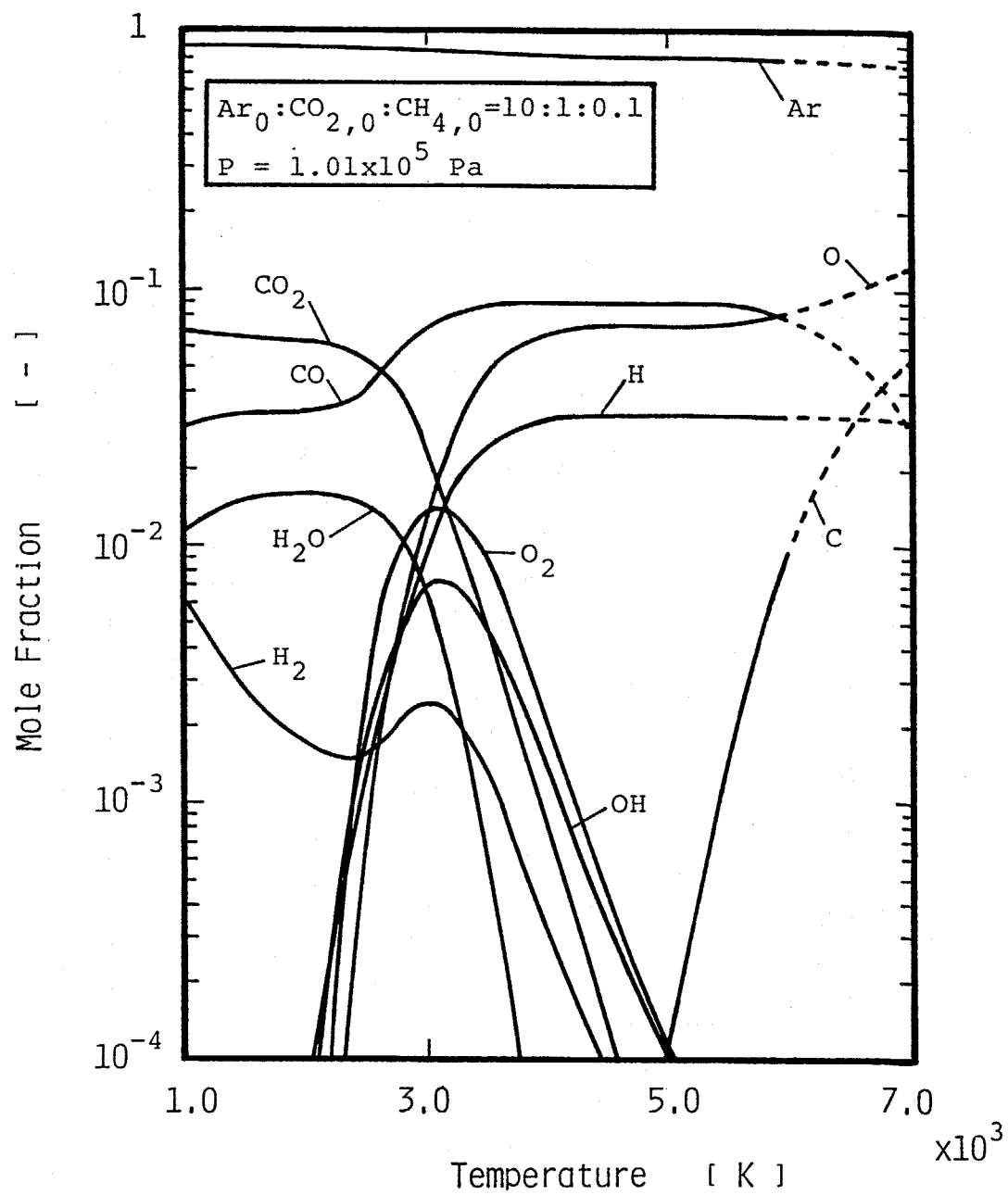


Fig.5-24 Thermal equilibrium for CO_2+CH_4 .

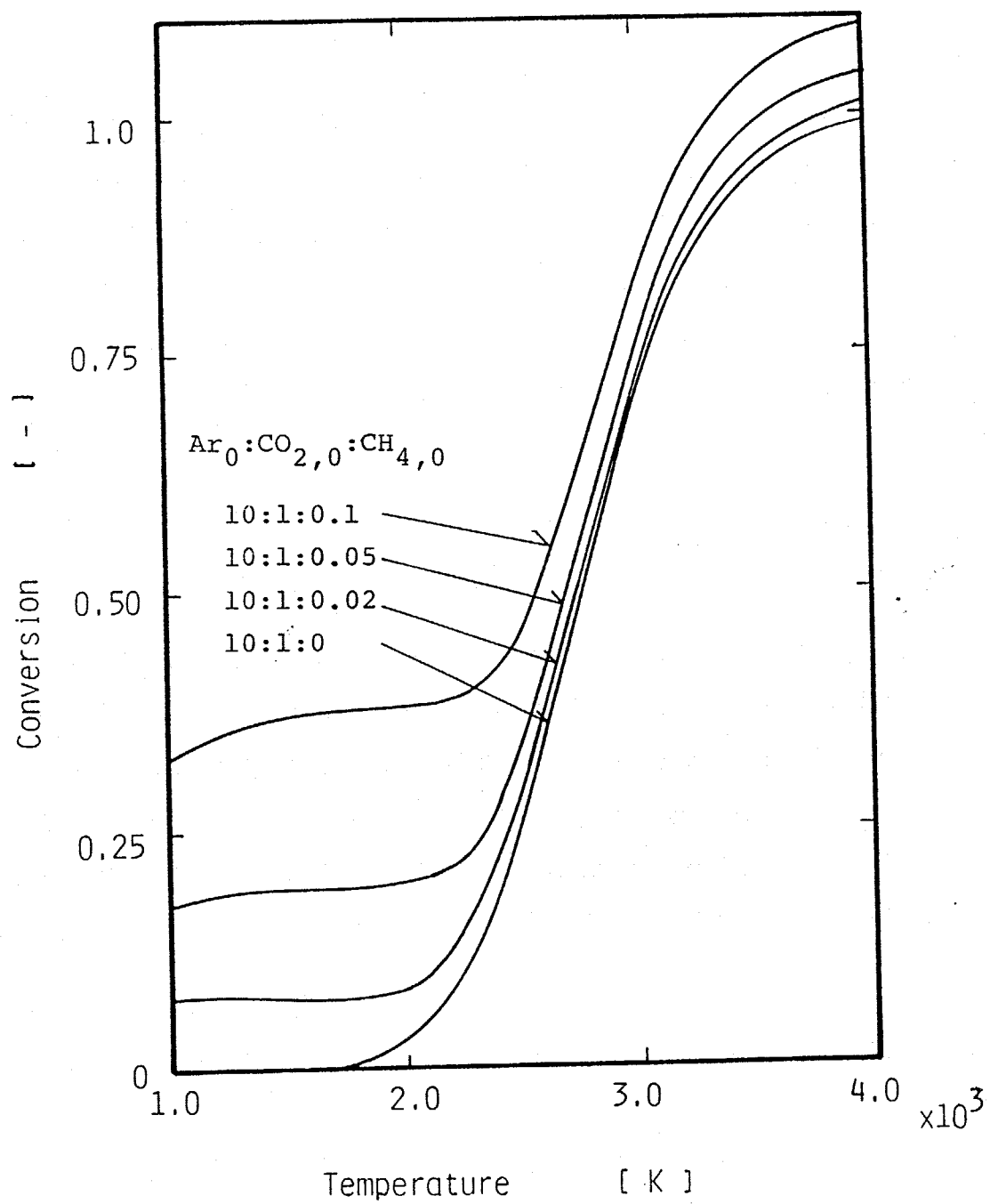
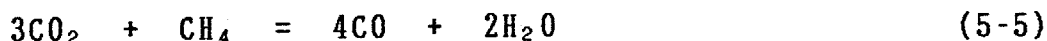


Fig.5-25 Thermal equilibrium conversions into CO.

図より、CH₄ を添加すると転化率は上昇している。また、添加量の多いほど上昇が大きい。これも反応を



のように考えれば CH₄が増えると平衡が右に進むためであろう。さらに、2500K 以下では転化率がある値を維持しており、これらの傾向はH₂添加の場合と同様である。異なる点は高温で転化率が1を越えていることと同じ流量では CH₄の方が転化率が高い点である。これはCH₄からもCOが生成され、上式で示したように CH₄ 1モルでCO₂ 3モルと反応するためである。

Fig.5-26は CO添加の場合同様、CO₂から生成したCOの量を明らかにするために、

$$\theta_{\text{CO}} = \frac{X_{\text{CO}}}{X_{\text{CO}} + X_{\text{CO}_2} + X_{\text{C}} + X_{\text{CH}_4}} \cdot \frac{F_{\text{CO}_2,0} + F_{\text{CH}_4,0}}{F_{\text{CO}_2,0}} - \frac{F_{\text{CH}_4,0}}{F_{\text{CO}_2,0}} \quad (5-6)$$

のように得られた COから添加したCH₄から生成するCOを差し引いた修正転化率を示したものである。ここで CH₄から生成するCOの量をCH₄の添加量と等しいとしているのは、この温度範囲ではC成分はCOやCO₂の形のみで存在しており、CやC(S)では存在していないので、CH₄のCはすべて COになると考えられるためである。図を見るとCH₄を添加するとCO₂から生成するCOの量も増加していることがわかる。

5.4.2. 実験結果

実験条件を Table 5-5に示す。実験方法等はすべて前と同じである。

生成ガスの結果を Fig.5-27に示す。縦軸は供給したCO₂に対する生成した成分のモル比である。H₂添加実験同様にガスクロで検出された成分とガスの供給量よりCとH₂Oの量が求められる。実験ではすすやCH₄, C₂H₂, C₂H₄などは検出されなかった。これはCH₄の添加流量が少ないためと思われる。図を見るとH₂の場合と同様な結果が得ら

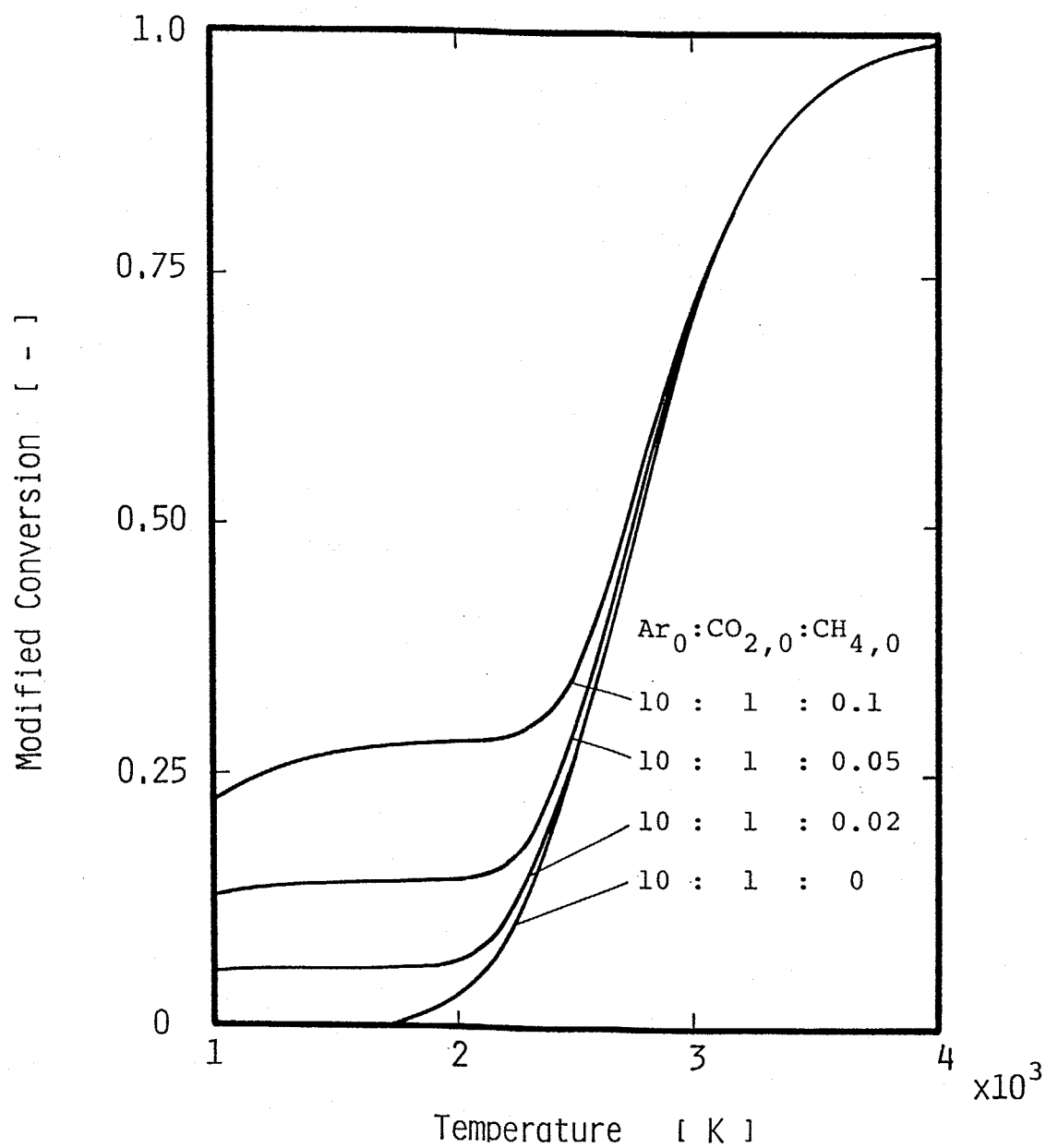


Fig.5-26 Modified conversions into CO in thermal equilibrium.

Table 5-5 Experimental conditions (CH₄ addition)

Ar jet gas flow rate	10 l/min (7.4×10^{-3} mol/s)
CO ₂ flow rate	1.0 l/min (7.4×10^{-4} mol/s)
CH ₄ flow rate	0-0.11 l/min ($0.-8.2 \times 10^{-5}$ mol/s)
Reacting tube length	50 mm
inner diameter	8 mm
Quenching tube length	400 mm
inner diameter	4,6,8,10 mm

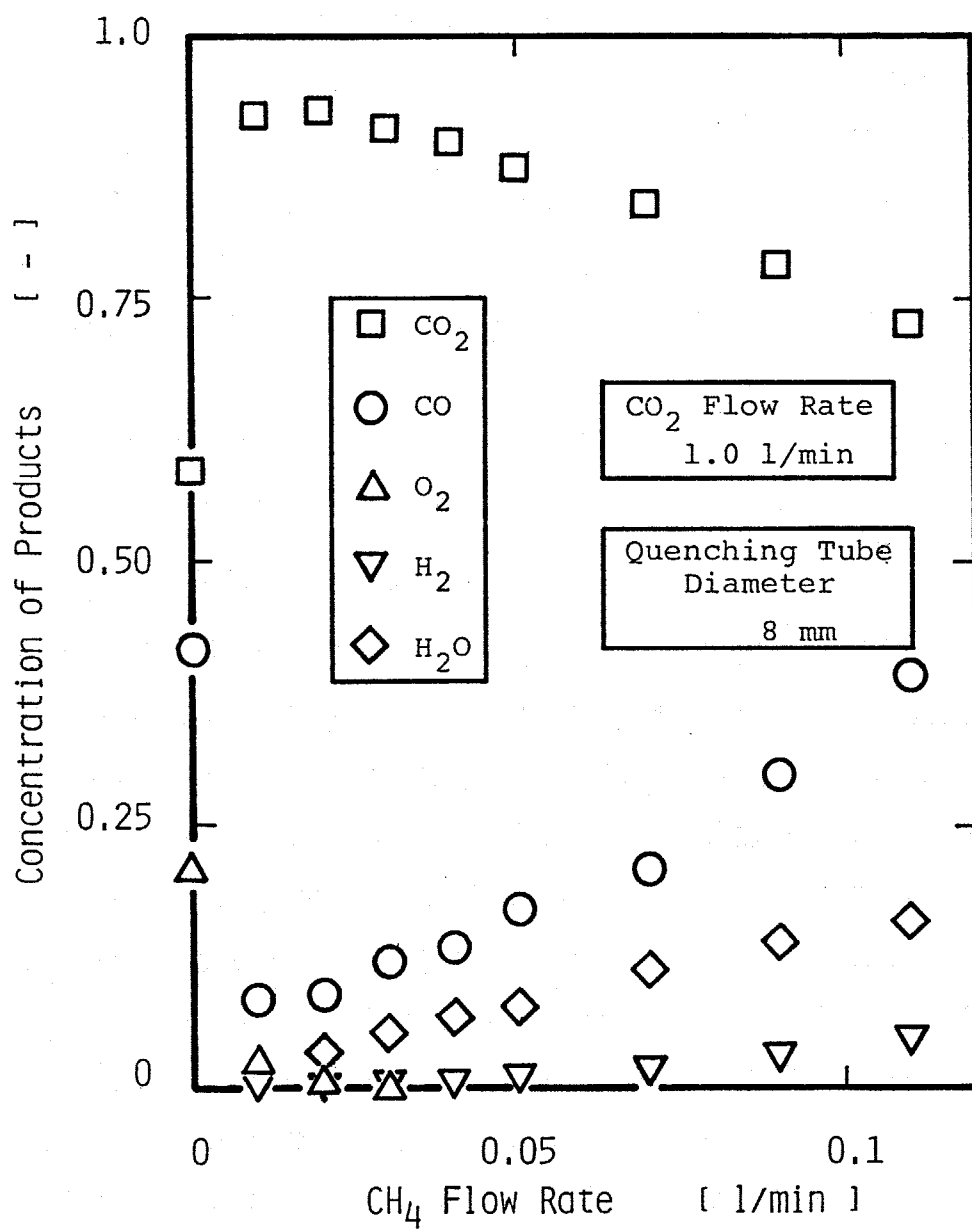


Fig.5-27 Concentrations of products with CH₄ flow rate.

れており、異なっている点は同じ流量で比較すると H_2O や CO の生成量が多い点である。これも総括した反応が Eq.(5-5) であると考えれば説明できる。

CH_4 流量に対する結果を Fig.5-28 に示す。転化率は Eq.(5-4) で定義したものを用いた。どのクエンチング管とも転化率は一度大きく減少しそして増加する特性を示している。クエンチング管の差も流量の少ないところでみられるが多くなるとなくなり、平衡転化率との関係も添加した場合としない場合とでは数百度の差がみられる。熱的クエンチングの結果も第3章と同様であり、これらはすべて H_2 添加の場合と同じである。違う点は転化率の流量に対する傾きであり、 CH_4 添加の場合の方が急である。これも CH_4 の酸素捕獲量が大きいためであろう。

このように同じ傾向をみせるのは、 CH_4 はすぐに分解し存在する成分は H_2 添加の場合とかわりがないためと考えられる。

5.4.3. 計算結果および考察

H_2 添加の場合同様、(1-D) での反応の数値計算を行った。計算において、系に存在する成分としては H_2 の場合の9種 ($\text{Ar}, \text{CO}_2, \text{CO}, \text{O}, \text{O}_2, \text{H}, \text{H}_2, \text{OH}, \text{H}_2\text{O}$) に加え、 CH_4 とその分解で生じるとされる $\text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{CH}$ の全部で13種を考えた。考慮すべき反応とその反応速度を Table 5-6 に示す。計算の刻み幅 Δx は $0.002 \sim 0.005 \text{ mm}$ である。

Fig.5-29 は軸方向の生成物の分布である。 CH_4 は添加後ただちに分解し、 $\text{CO}, \text{H}, \text{OH}, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}$ が生成されている。また、 $\text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{CH}$ はほとんど生成されない結果であった。傾向は H_2 の場合と同様である。

Figs.5-30, 31 は温度と転化率の分布であるが、これも H_2 の場合と同様の傾向がみられている。また、少ない流量でも点線で示した平衡線に近づいており、これは1分子あたりの H の量が CH_4 の方が多く、それだけ反応速度が上昇するためと思われる。

Fig.5-32 は実験値との比較を示す。計算結果は流量の少ないところでの差以外は一致しており、転化率が極小値を持つ特性も得られ

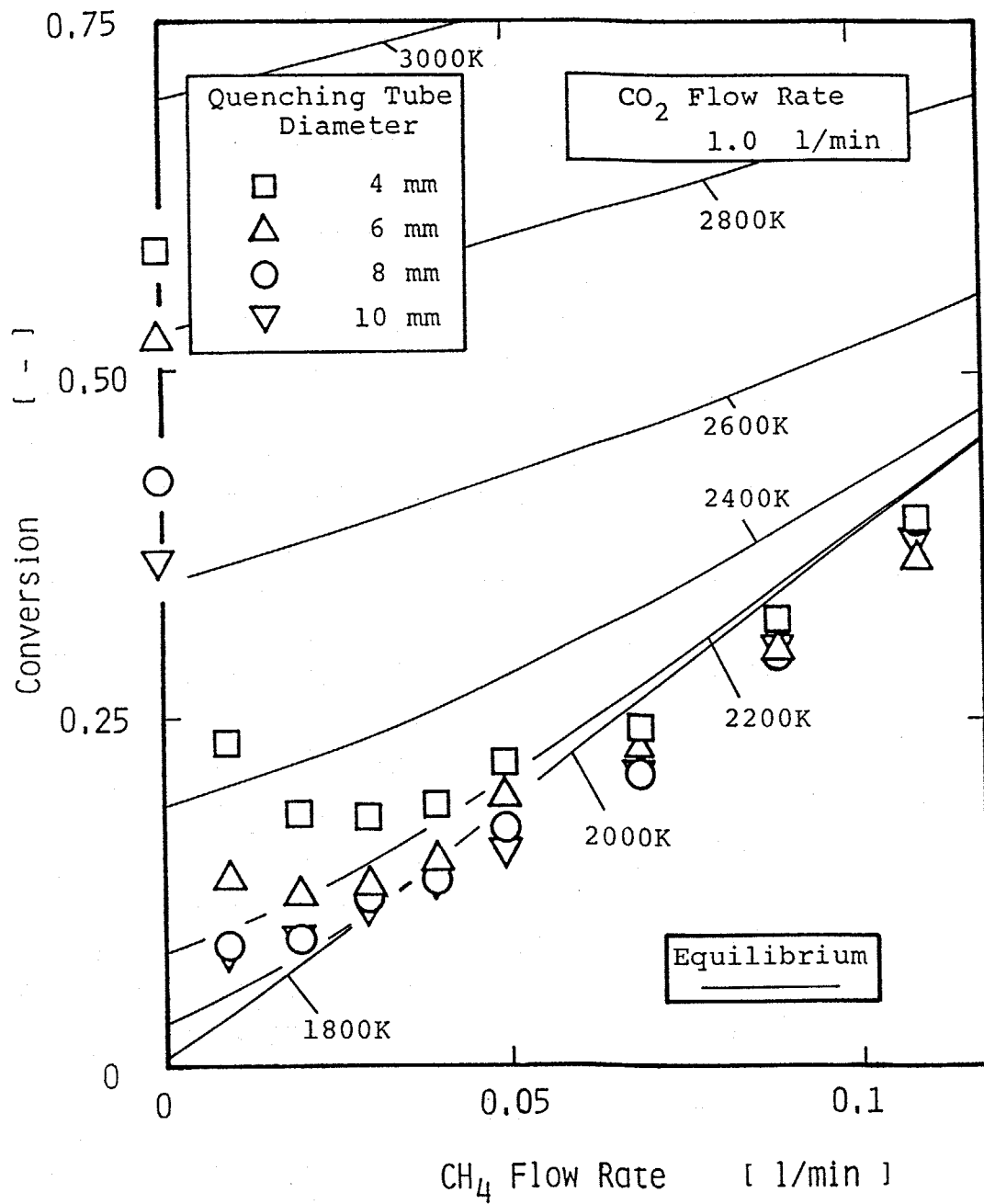


Fig.5-28 Experimental results of conversions into CO with CH₄ flow rate.

Table 5-6 Kinetics for CH₄ or C₂H₆ addition^a

(R1)	CO ₂ + M = CO + O + M	
	$k_{1r} = 1 \times 10^7 T^{-1.5} \exp(-20900/RT)$	65,66)
(R2)	CO ₂ + O = CO + O ₂	
	$k_{2r} = 1.6 \times 10^7 \exp(-171000/RT)$	67-69)
(R3)	O ₂ + M = O + O + M	
	$k_{3r} = 1.9 \times 10^1 \exp(7500/RT)$	65,70)
(R10)	O + H ₂ = OH + H	
	$k_{10f} = 1.8 \times 10^4 T^{1.0} \exp(-37200/RT)$	65,70,84)
(R11)	H + O ₂ = OH + O	
	$k_{11f} = 1.42 \times 10^8 \exp(-68600/RT)$	65,84,85)
(R12)	OH + H ₂ = H + H ₂ O	
	$k_{12f} = 1.17 \times 10^3 T^{1.3} \exp(-15300/RT)$	65,86)
(R13)	O + H ₂ O = OH + OH	
	$k_{13r} = 6.3 \times 10^6 \exp(-4560/RT)$	65,70)
(R14)	H ₂ + M = H + H + M	
	$k_{14r} = 3.24 \times 10^6 T^{-1.2}$	65,85)
(R15)	H ₂ O + M = OH + H + M	
	$k_{15r} = 1.6 \times 10^{10} T^{-2.0}$	65,85)
(R16)	CO + OH = CO ₂ + H	
	$k_{16f} = 3.1 \times 10^5 \exp(-2510/RT)$	69,87)
(R17)	CH ₄ + M = CH ₃ + H + M	
	$k_{17f} = 1 \times 10^{11} \exp(-368000/RT)$	89,90)
(R18)	CH ₄ + OH = CH ₃ + H ₂ O	
	$k_{18f} = 3.5 \times 10^{-3} T^{3.08} \exp(-8360/RT)$	89,91)
(R19)	CH ₄ + O = CH ₃ + OH	
	$k_{19f} = 1.2 \times 10^1 T^{2.08} \exp(-31900/RT)$	89,92)
(R20)	CH ₄ + H = CH ₃ + H ₂	
	$k_{20f} = 2.2 \times 10^{-2} T^3 \exp(-35800/RT)$	89,93)
(R21)	CH ₃ + H = CH ₂ + H ₂	
	$k_{21f} = 9 \times 10^7 \exp(-63100/RT)$	89,94)
(R22)	CH ₃ + OH = CH ₂ + H ₂ O	
	$k_{22f} = 1.5 \times 10^7 \exp(-20900/RT)$	89)

Table 5-6 Continued.

(R23) $\text{CH}_2 + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2$	
$k_{23f} = 6.9 \times 10^5 \exp(-2090/RT)$	89,95)
(R24) $\text{CH}_3 + \text{O} = \text{CH}_2 + \text{OH}$	
$k_{24f} = 5 \times 10^7 \exp(-50200/RT)$	89)
(R25) $\text{CH}_2 + \text{O} = \text{CO} + \text{H} + \text{H}$	
$k_{25f} = 3 \times 10^7$	89,96,97)
(R26) $\text{CH}_2 + \text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$	
$k_{26f} = 5 \times 10^7$	89,96,97)
(R27) $\text{CH}_2 + \text{OH} = \text{CH} + \text{H}_2\text{O}$	
$k_{27f} = 4.5 \times 10^7 \exp(-12500/RT)$	89)
(R28) $\text{CH}_2 + \text{O} = \text{CH} + \text{OH}$	
$k_{28f} = 5 \times 10^7 \exp(-50200/RT)$	89)
(R29) $\text{CH}_2 + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{H} + \text{H}$	
$k_{29f} = 1.6 \times 10^6 \exp(-4180/RT)$	89,95)
(R30) $\text{CH}_2 + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	
$k_{30f} = 1.9 \times 10^4 \exp(4180/RT)$	89,95)
(R31) $\text{CH}_2 + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{OH} + \text{H}$	
$k_{31f} = 8.6 \times 10^4 \exp(2090/RT)$	89,95)
(R32) $\text{CH} + \text{O} = \text{CO} + \text{H}$	
$k_{32f} = 5.7 \times 10^7$	89,98)
(R33) $\text{CH}_3 + \text{M} = \text{CH}_2 + \text{H} + \text{M}$	
$k_{33f} = 1.9 \times 10^{10} \exp(-383000/RT)$	89,99)
(R34) $\text{CH}_2 + \text{H} = \text{CH} + \text{H}_2$	
$k_{34f} = 7.3 \times 10^{11} T^{-1.56}$	89)

^aUnits: J, mol, m⁻³, s, K

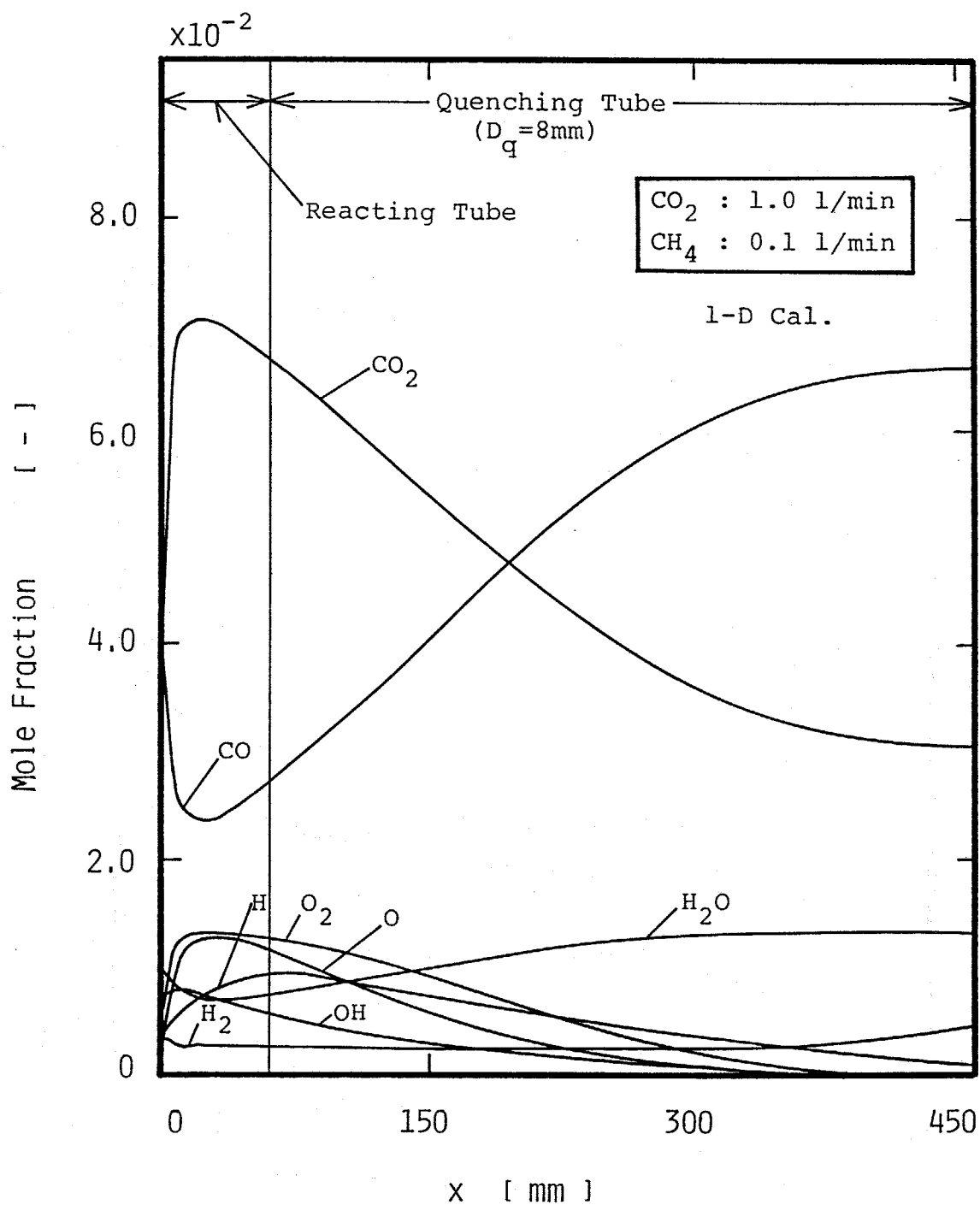


Fig.5-29 Calculated profiles of mole fractions;
 CH_4 flow rate = 0.1 l/min.

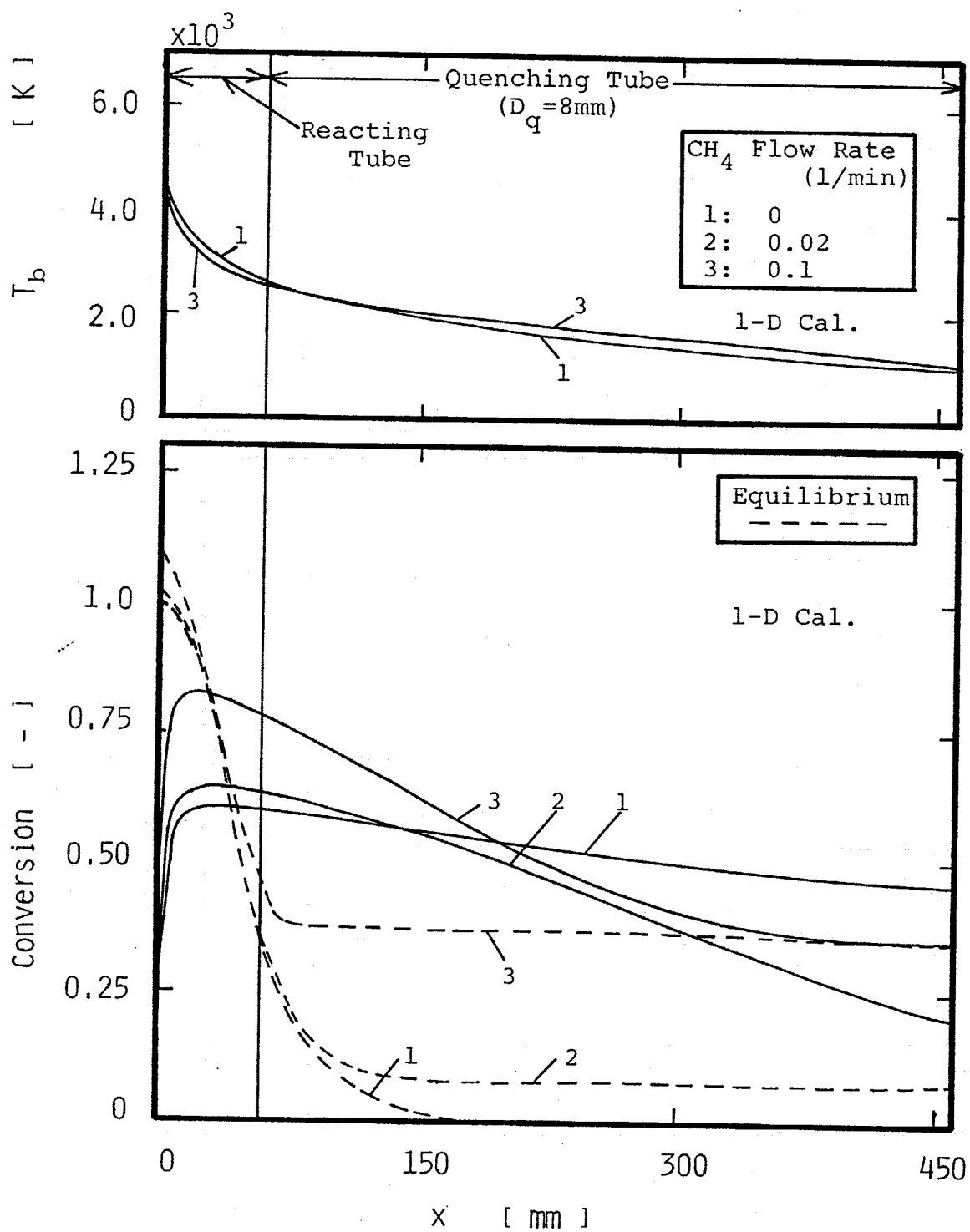


Fig.5-30 Calculated profiles of conversions and temperature; $D_q = 8$ mm.

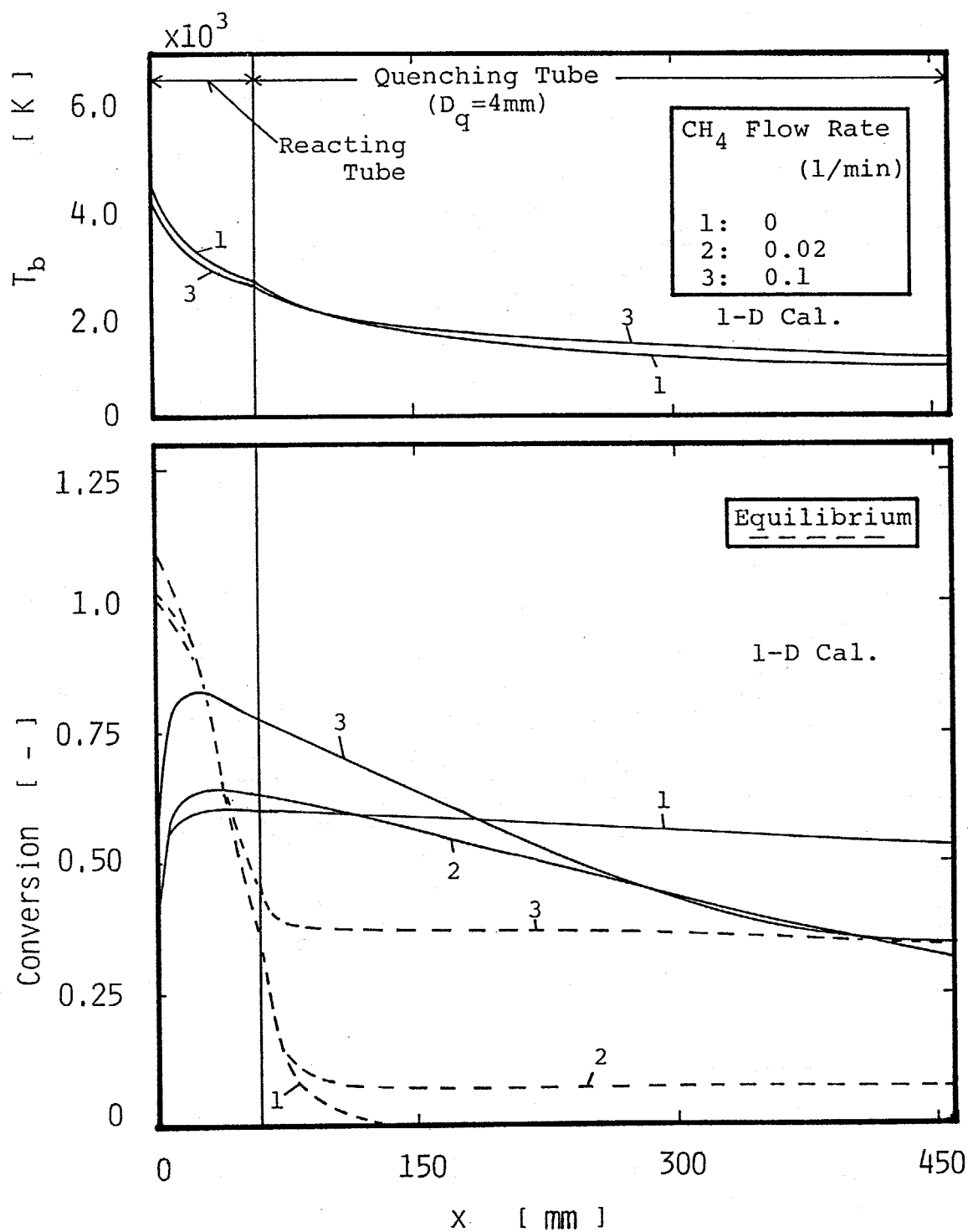


Fig.5-31 Calculated profiles of conversions and temperature; $D_q = 4$ mm.

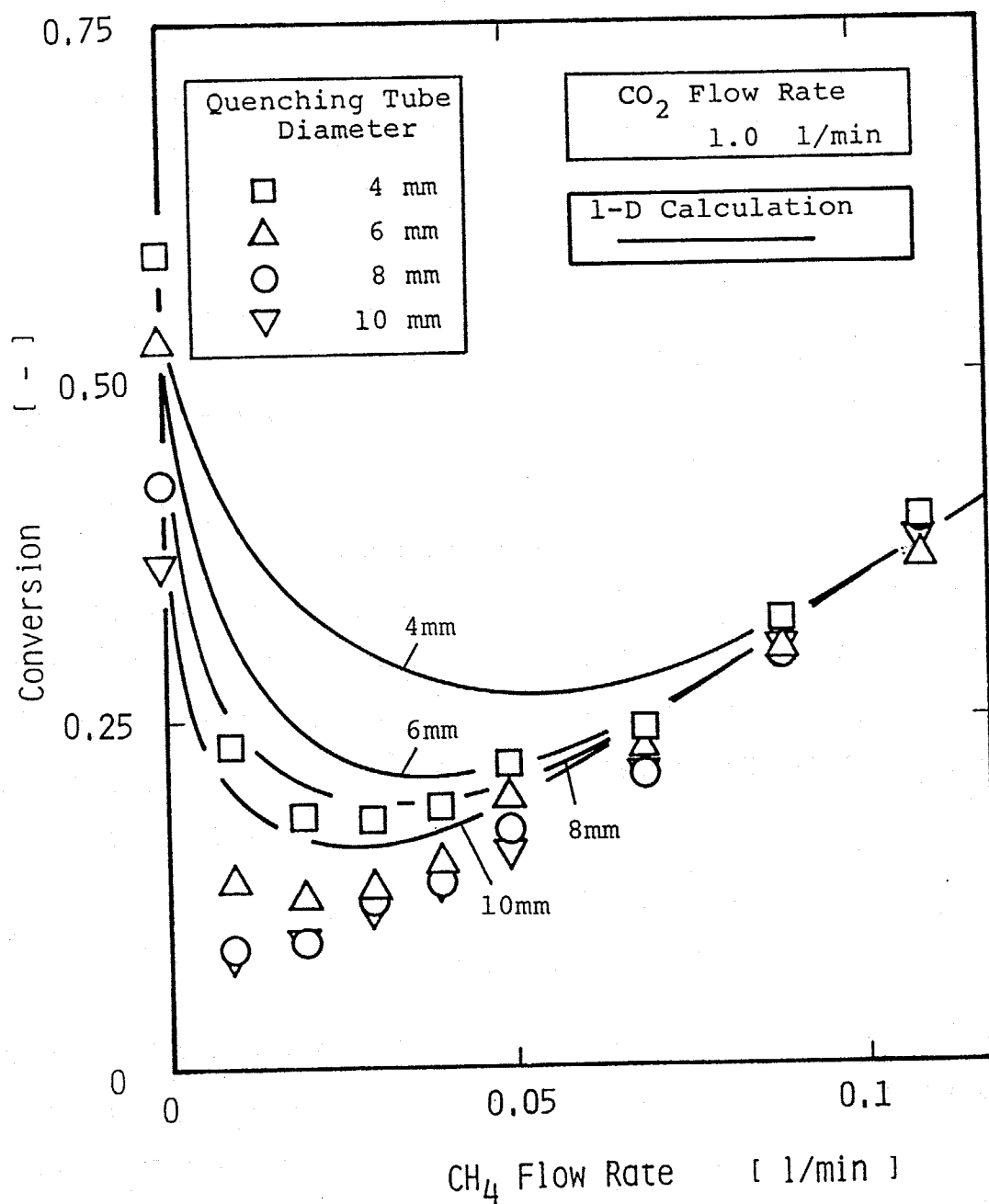


Fig.5-32 Calculated and experimental results of conversions with CH₄ flow rate.

ている。この差の原因としても冷却管内でのCOの酸化が考えられる。

このように CH₄を添加した場合はH₂添加と同様に転化率が極小値を持つ特性が得られた。これは、CH₄は高温ではただちに分解してしまうので、H₂添加の場合と存在する成分は同じになるためであろう。ただH₂添加に比べて転化率が上がったのはCH₄からもCOが生成され、また1分子あたりの酸素の捕獲量が多いためであると考えられる。CH₄添加の場合も反応系に大きな影響を与えたという点では化学的効果は大きかったといえる。

5. 5 C₂H₆添加

ここではさらにCを1つ増やした飽和炭化水素であるC₂H₆の添加の影響について検討する。

5.5.1. 平衡組成

Fig.5-33 にこの場合の平衡組成を示す。系に存在する成分はCH₄の場合でCH₄をC₂H₆に変えた10成分(Ar, CO₂, CO, O, O₂, H, H₂, OH, H₂O, C, C₂H₆)とした⁴。図を見るとH₂やCH₄の場合と同様な結果であることがわかる。またC₂H₆は約700Kで完全に分解した。

COへの転化率をCH₄添加の場合同様に、供給したCO₂に対して得られたCOの比となるように

$$\theta_{CO} = \frac{X_{CO}}{X_{CO} + X_{CO_2} + X_C + 2X_{C_2H_6}} \cdot \frac{F_{CO_2,0} + 2F_{C_2H_6,0}}{F_{CO_2,0}} \quad (5-7)$$

で定義し、その平衡転化率を Fig.5-34に示す。これもH₂やCH₄を添加した場合と同じ傾向がみられている。流量が少なくても転化率が高いのは、総括の反応を

⁴H₂添加、CH₄添加の場合同様、CHO, C₂H₄O, C₂H, C₂H₂, C₂, CH₂O, CH, CH₂, CH₃, C₂Oはほとんど生成されない結果であった。またC(S)もCの分圧が低く析出しない。

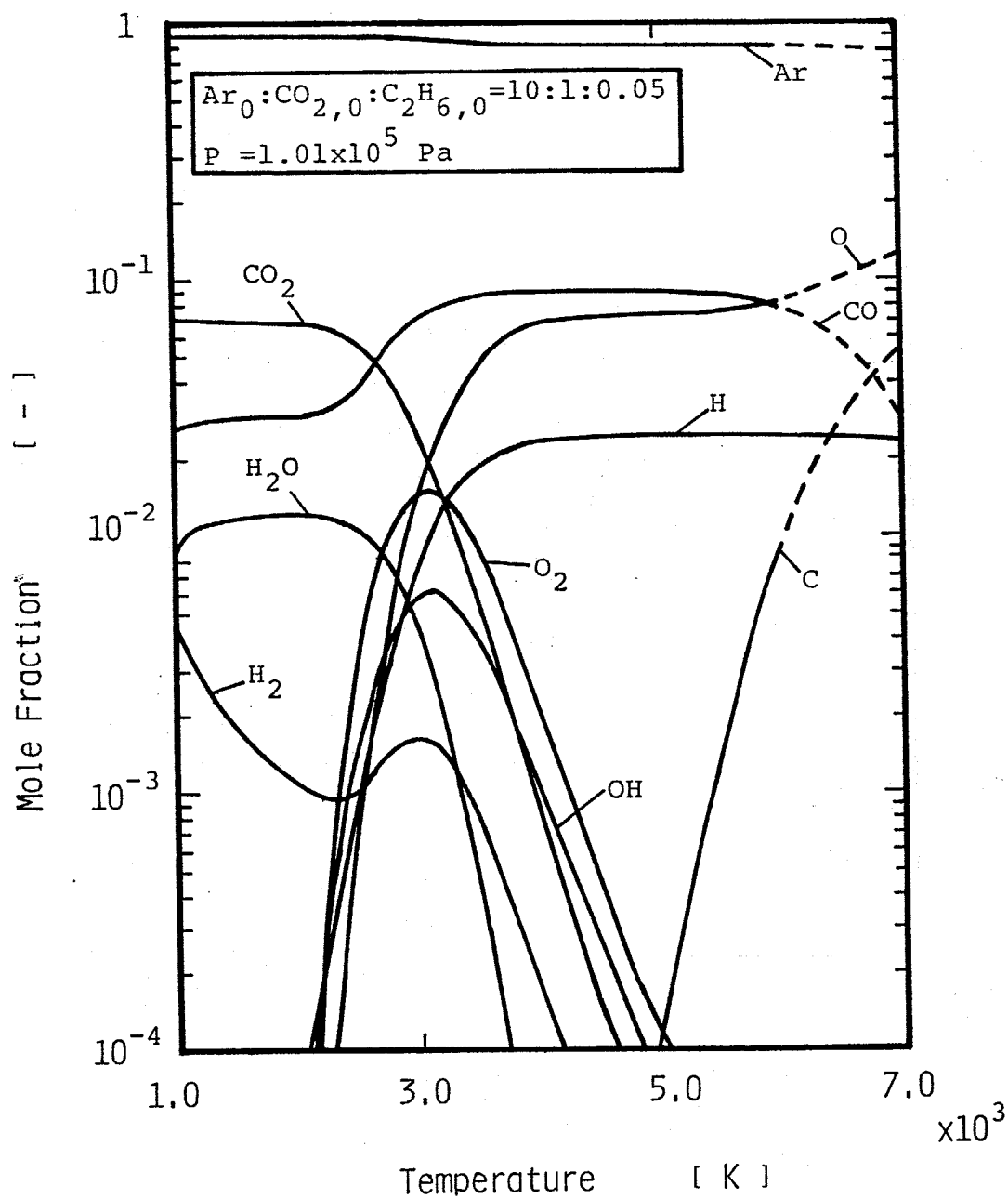


Fig.5-33 Thermal equilibrium for $\text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_6$.

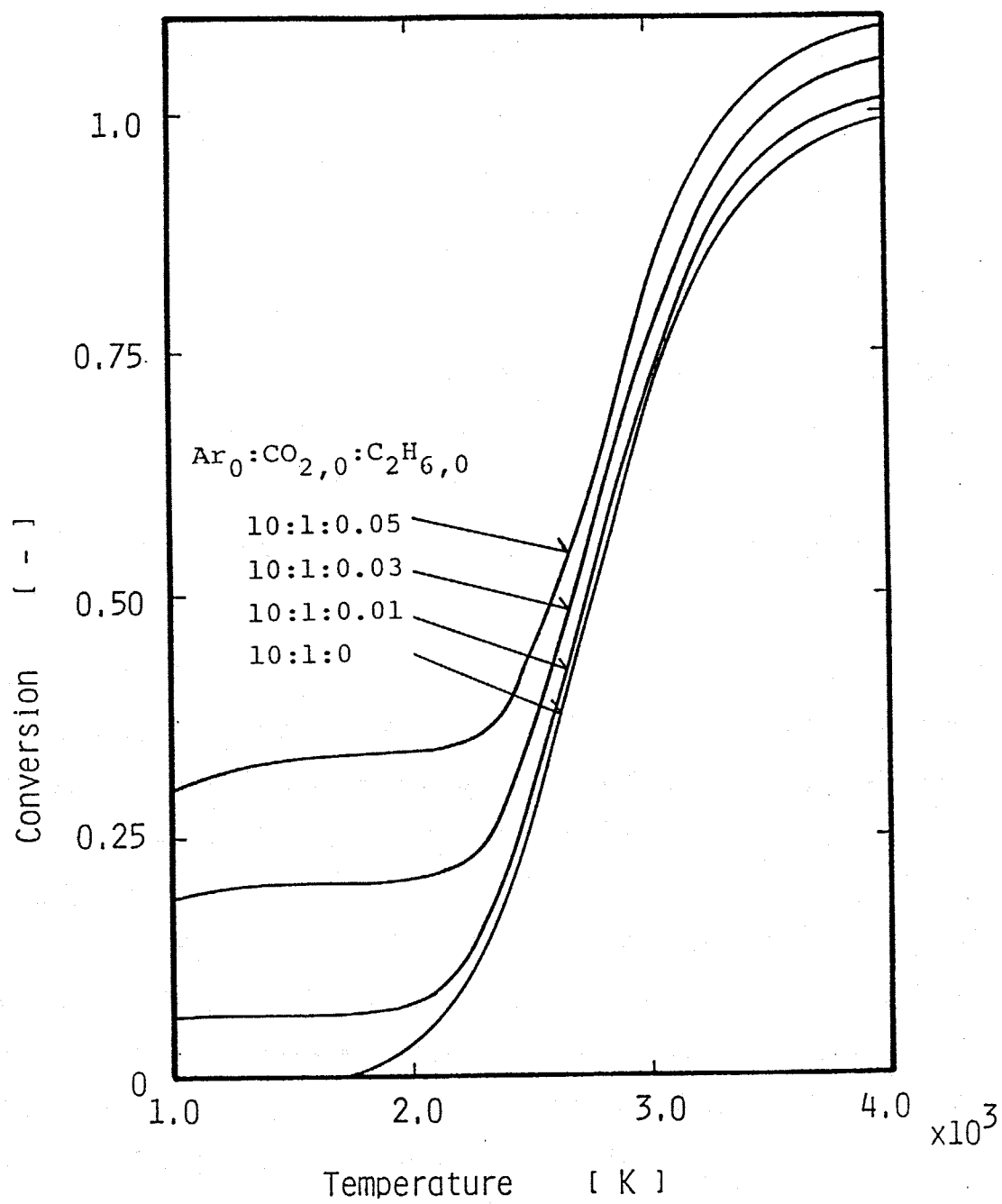
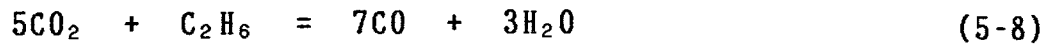


Fig.5-34 Thermal equilibrium conversions into CO.



と考えれば、 C_2H_6 1 モルで CO_2 5 モルと反応するためであろう。

Fig.5-35は CH_4 添加の場合同様に CO_2 から生成する CO の量を明らかにするために

$$\theta_{\text{CO}} = \frac{X_{\text{CO}}}{X_{\text{CO}} + X_{\text{CO}_2} + X_{\text{C}} + 2X_{\text{C}_2\text{H}_6}} \cdot \frac{F_{\text{CO}_2,0} + 2F_{\text{C}_2\text{H}_6,0}}{F_{\text{CO}_2,0}} - \frac{2F_{\text{C}_2\text{H}_6,0}}{F_{\text{CO}_2,0}} \quad (5-9)$$

のように、得られた CO より C_2H_6 から生成した CO を差し引いた修正転化率を示したものである。ここでも CH_4 添加と同様な理由から C_2H_6 の C はすべて CO になると考え、2 倍の C_2H_6 の添加量を差し引いた。これより、 C_2H_6 を添加すると CO_2 から生成する CO も増加することがわかる。

5.5.2. 実験結果

Table 5-7に実験条件を示す。そして Fig.5-36に生成物の結果を示す。縦軸は CH_4 分解と同様である。この実験においてもすすや CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 などは検出されなかった。結果は H_2 や CH_4 の場合と同じ傾向であることがわかる。

Figs.5-37に Eq.(5-7)で定義した転化率の結果を示す。 H_2 や CH_4 の場合と同じく転化率は極小値を持っている。その他クエンチング管の差、平衡転化率との関係、熱的クエンチングの効果などすべて同じ傾向である。転化率の流量に対する傾きはさらに急であり、これも Eq.(5-8)の反応を考えれば説明できるであろう。

このように H_2 や CH_4 と同じ傾向がみられるのも、 C_2H_6 は添加直後分解し、存在する成分は H_2 , CH_4 添加の場合と同じになるためと考えられる。

5.5.3. 計算結果および考察

前節と同様に (1-D)での反応の数値計算を行った。計算に用いた

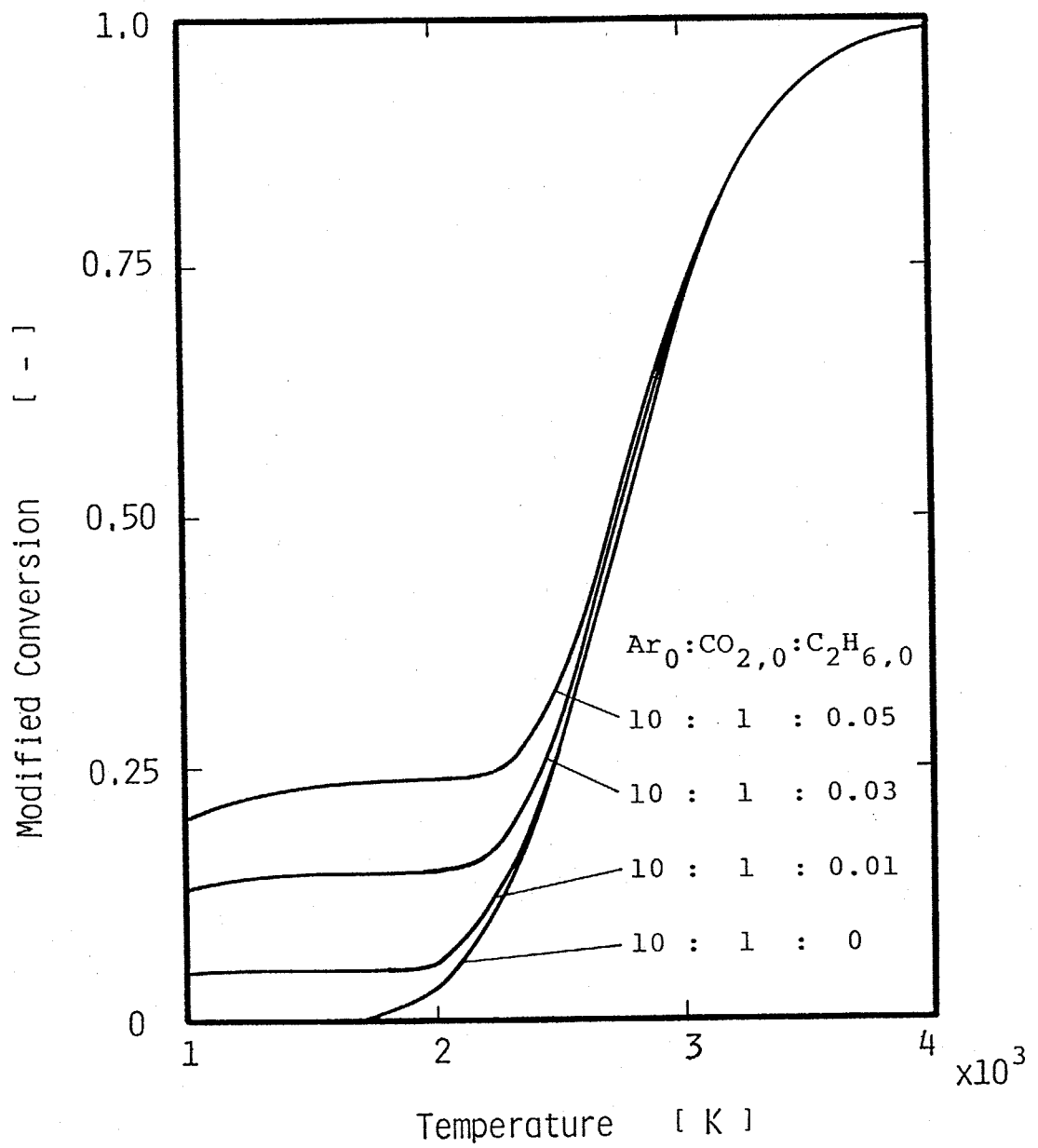


Fig.5-35 Modified conversions into CO in thermal equilibrium.

Table 5-7 Experimental conditions (C₂H₆ addition)

Ar jet gas flow rate	10 l/min (7.4x10 ⁻³ mol/s)
CO ₂ flow rate	1.0 l/min (7.4x10 ⁻⁴ mol/s)
C ₂ H ₆ flow rate	0-0.05 l/min (0.-3.7x10 ⁻⁵ mol/s)
Reacting tube length	50 mm
inner diameter	8 mm
Quenching tube length	400 mm
inner diameter	4,6,8,10 mm

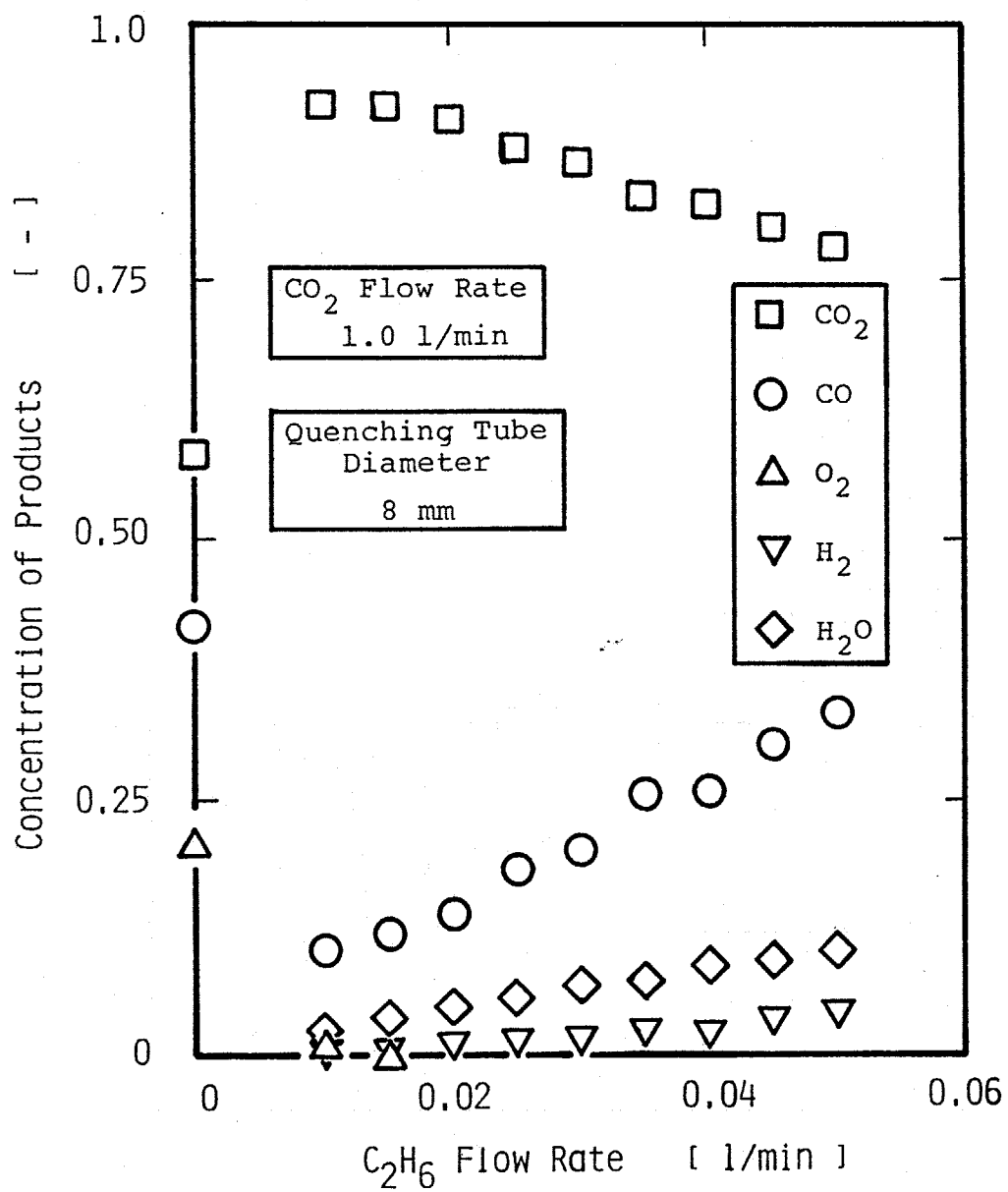


Fig.5-36 Concentrations of products with C₂H₆ flow rate.

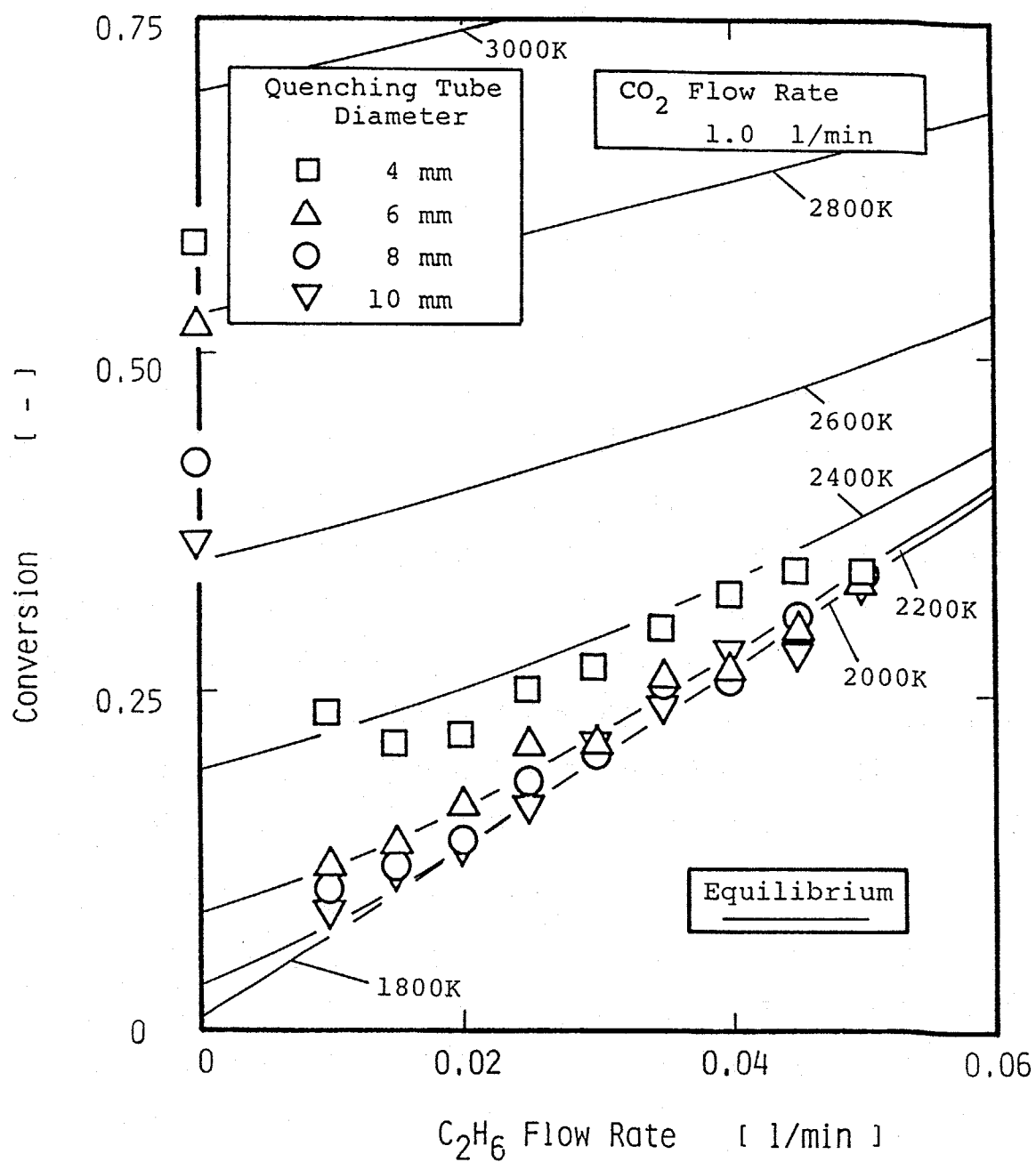


Fig.5-37 Experimental results of conversions into CO with C_2H_6 flow rate.

成分、反応はすべてCH₄の場合と同じである。そして、



の反応速度は高温で非常に速くなり、計算に含めると刻みを非常に細かくしなくてはならず、またCH₄添加の場合の計算でも、CH₄はほとんど添加後ただちに分解してしまい、C₂H₆の場合はさらに分解しやすいことを考えて、Eq.(5-10)の反応速度は無限大と仮定した。したがって計算は、Ar, CO₂, CH₃の3成分より始まることになる。

Fig.5-38が生成物分布である。生成物はH₂やCH₄の場合と同じでありCH₃, CH₂, CHはほとんど0であった。Figs.5-39, 40が軸方向の転化率と温度の分布である。これもH₂やCH₄の場合と同じ傾向がみられている。Fig.5-41はC₂H₆流量に対する実験値と計算値の比較である。計算結果は流量の少ないところ以外一致している。

以上、C₂H₆を添加した場合はH₂やCH₄の添加と同様に転化率が極小値を持つ特性が得られた。これもC₂H₆は添加後すぐに分解し、存在する成分がH₂やCH₄添加の場合と同じになるためであろう。また、C₂H₆は1分子あたりの酸素の捕獲量がCH₄よりも多いために、さらに転化率は上がった。C₂H₆添加の場合も反応系に大きな影響を与えたという点では化学的効果は大きかったといえよう。

5.5.4. H₂, CH₄, C₂H₆添加の比較

H₂, CH₄, C₂H₆のどれを添加しても転化率の特性は同様な傾向を見せ、これは系に存在する成分が同じになるためと考えられた。そこでこれを検証するため、これらのガス添加の実験結果の比較を行った。添加ガスであるH₂, CH₄, C₂H₆は、Eqs.(5-3, 5, 8)で示したようにそれぞれ1モル、3モル、5モルのCO₂と反応すると考えられるのでガスの流量比を

$$F_{\text{H}_2} : F_{\text{CH}_4} : F_{\text{C}_2\text{H}_6} = 1 : \frac{1}{3} : \frac{1}{5} \quad (5-11)$$

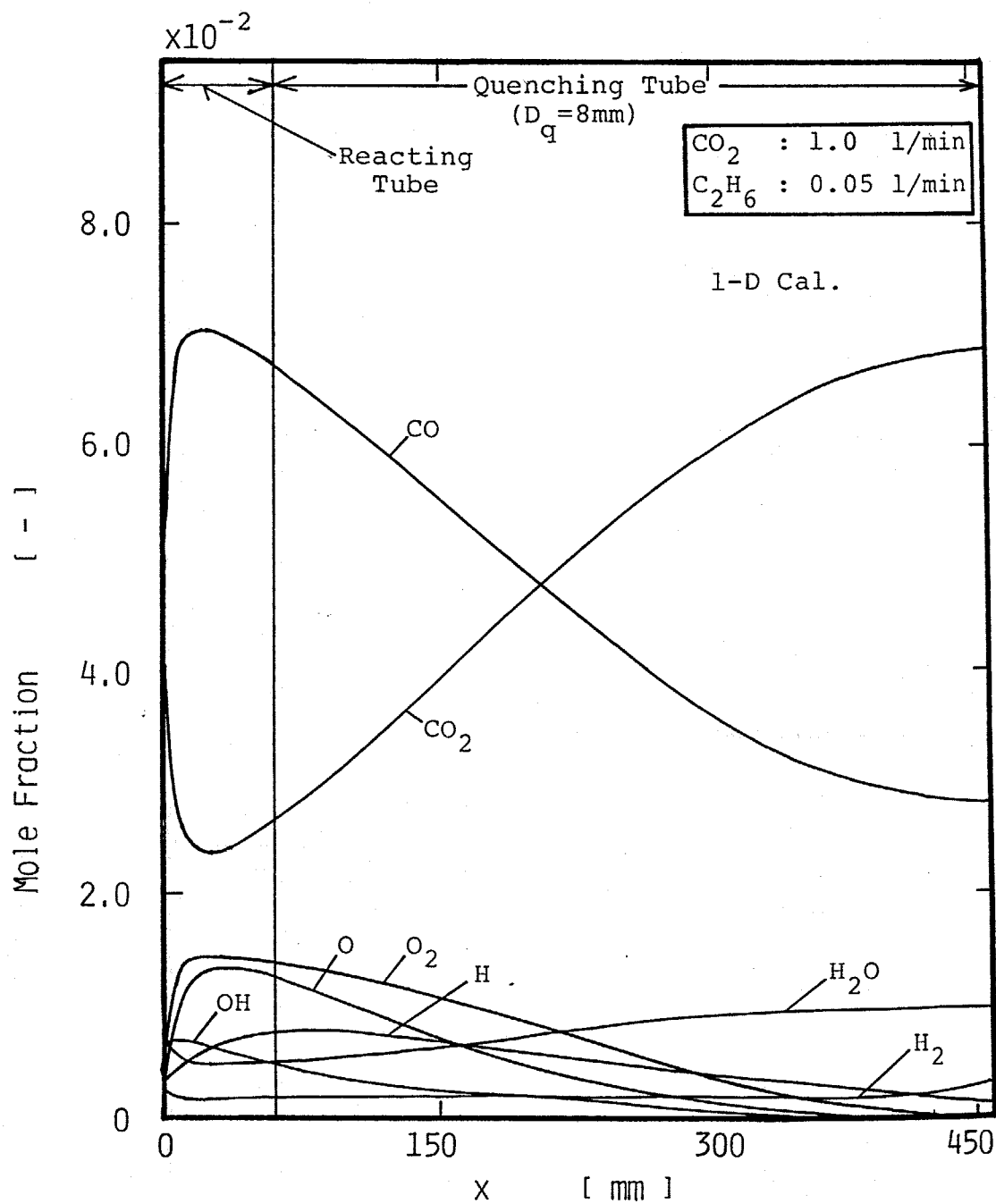


Fig.5-38 Calculated profiles of mole fractions;
 C_2H_6 flow rate = 0.05 l/min.

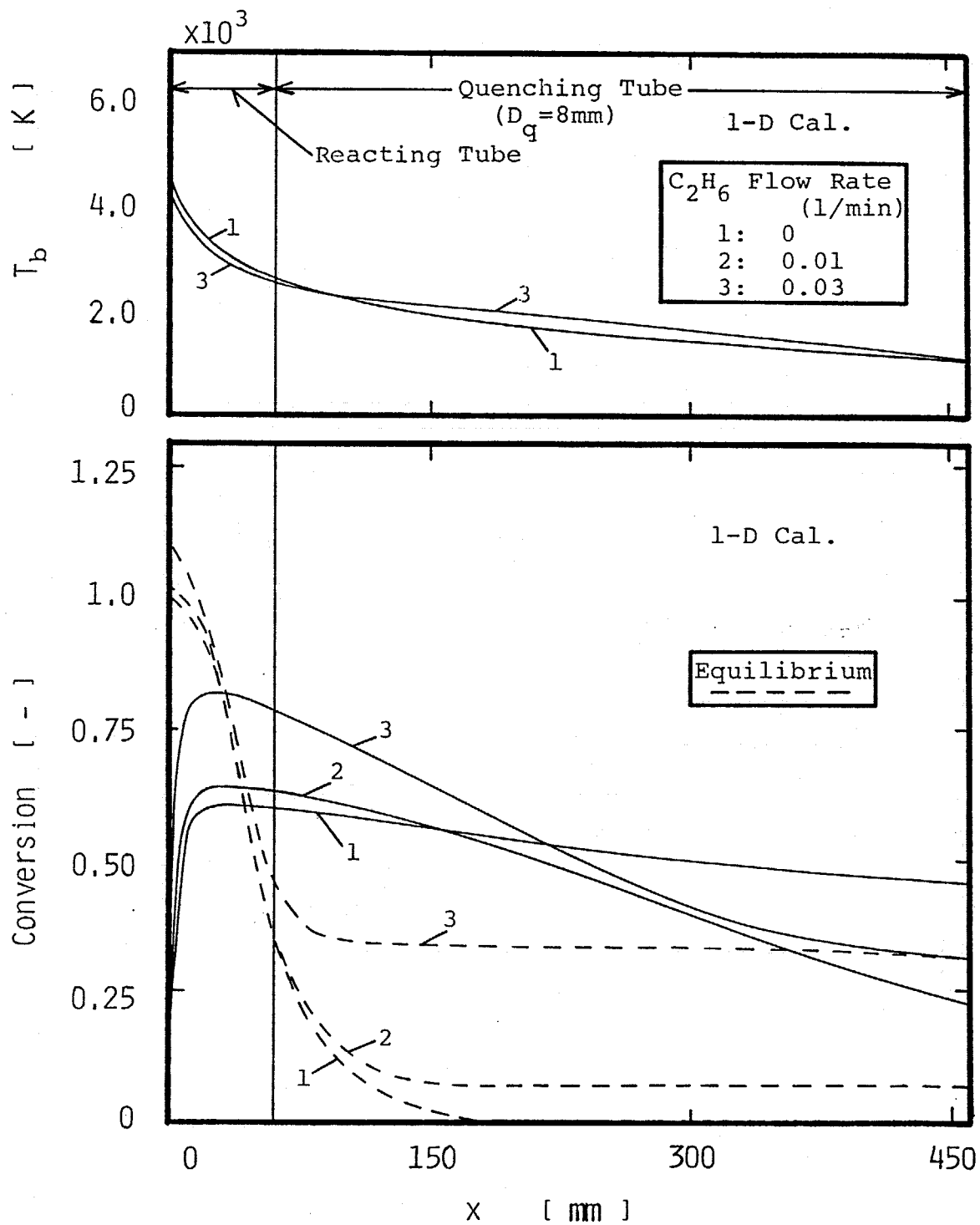


Fig.5-39 Calculated profiles of conversions and temperature; $D_q = 8$ mm.

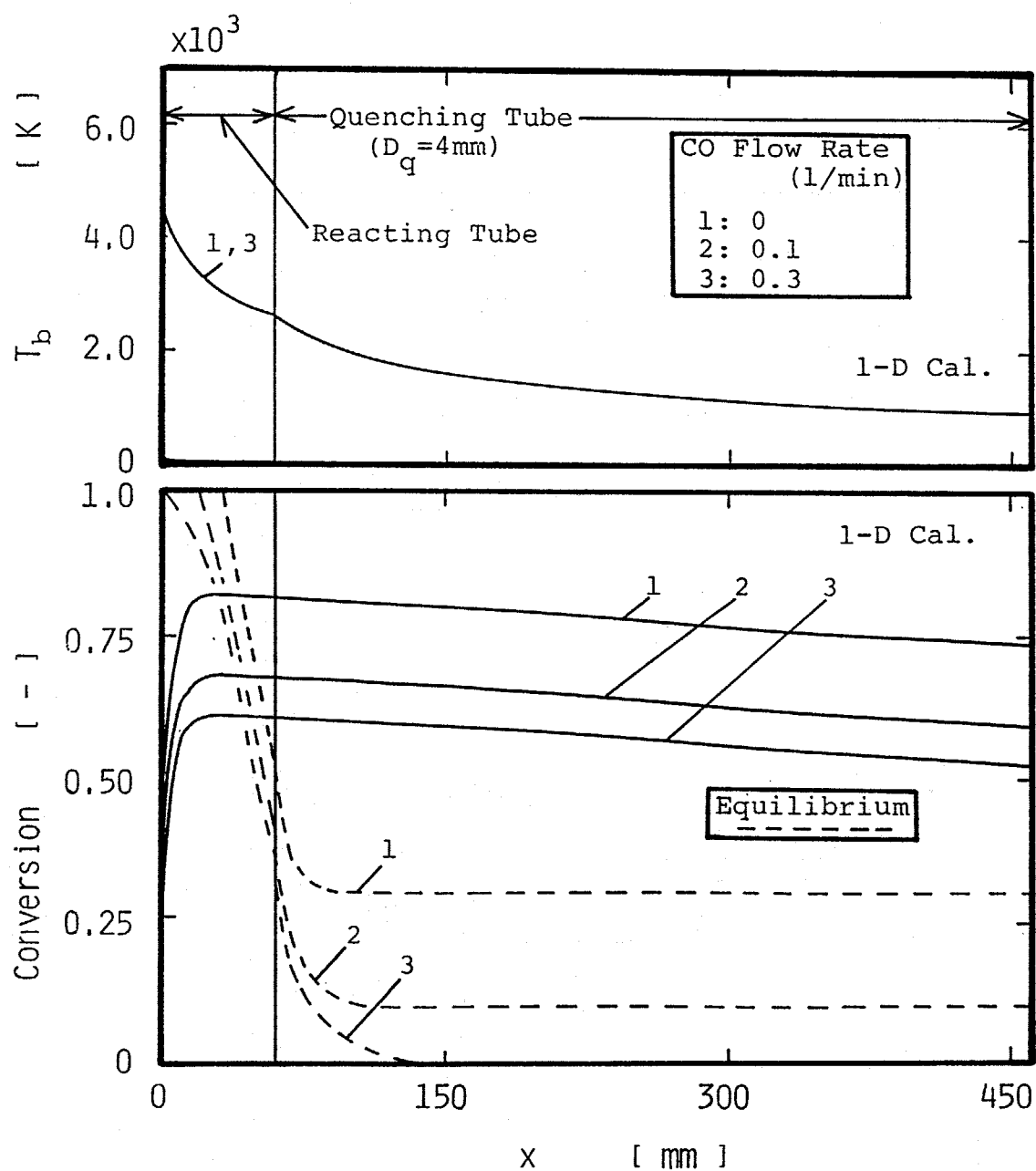


Fig.5-40 Calculated profiles of conversions and temperature; $D_q = 4$ mm.

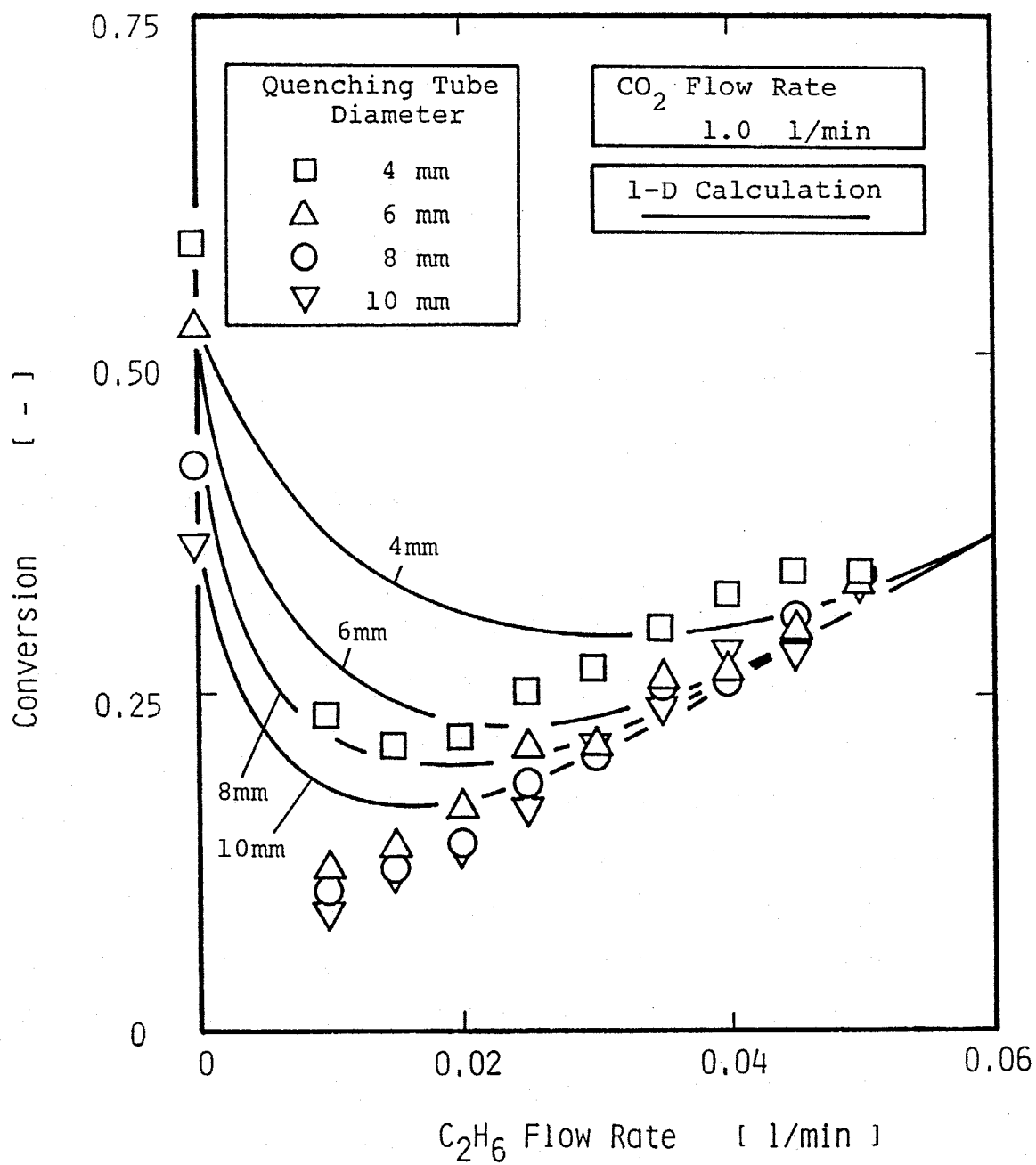


Fig.5-41 Calculated and experimental results of conversions with C_2H_6 flow rate.

と換算することで比較した。つまり、これは CO_2 の分解で生成した酸素の捕獲当量で整理したことになる。また、 CH_4 や C_2H_6 添加の場合はこれらの添加ガスからも CO が生成するためにこれらを差し引いた転化率、すなわち Eqs. (5-6, 9) で定義した修正転化率で比較した。比較した結果を Figs. 5-42~45 に示す。各クエンチング管でほぼ一本にまとまっており、このことから、 CH_4 , C_2H_6 は添加後すぐに分解して H_2 添加と同様な反応が行われていると考えられる。

5. 6 要約

以下に本章の内容を要約する。

- (1) CO_2 の熱プラズマ分解反応において添加ガスを加えて CO への転化率の影響を検討し、反応への添加ガスの化学的効果を調べた。
- (2) 反応系を変えない場合、すなわち $\text{C}-\text{O}$ 系では、 O_2 や CO を添加した結果、平衡論から推測された結果と変わりがなく、化学的効果は小さかった。
- (3) H_2 を添加し反応系を $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ 系にした場合、得られた CO への転化率はガス流量とともに1度大きく減少した後増加するという特性を示し、化学的効果がみられた。
- (4) CH_4 や C_2H_6 を添加しても H_2 添加と同様な傾向がみられた。これは CH_4 や C_2H_6 はただちに分解し系に存在する成分が H_2 添加の場合と同じになるためと考えられた。これは添加ガス流量を対酸素捕獲当量で整理することにより、各クエンチング管でガスの種類によらず1つの傾向を見せることから検証された。
- (5) 反応の数値解析の結果はどのガスを添加した場合も比較的よい一致がみられた。この解析により $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ 系での転化率の特性は系に存在する H のためと考えられた。
- (6) H_2 や CH_4 , C_2H_6 の添加は結果的にマイナスの効果であったが反応

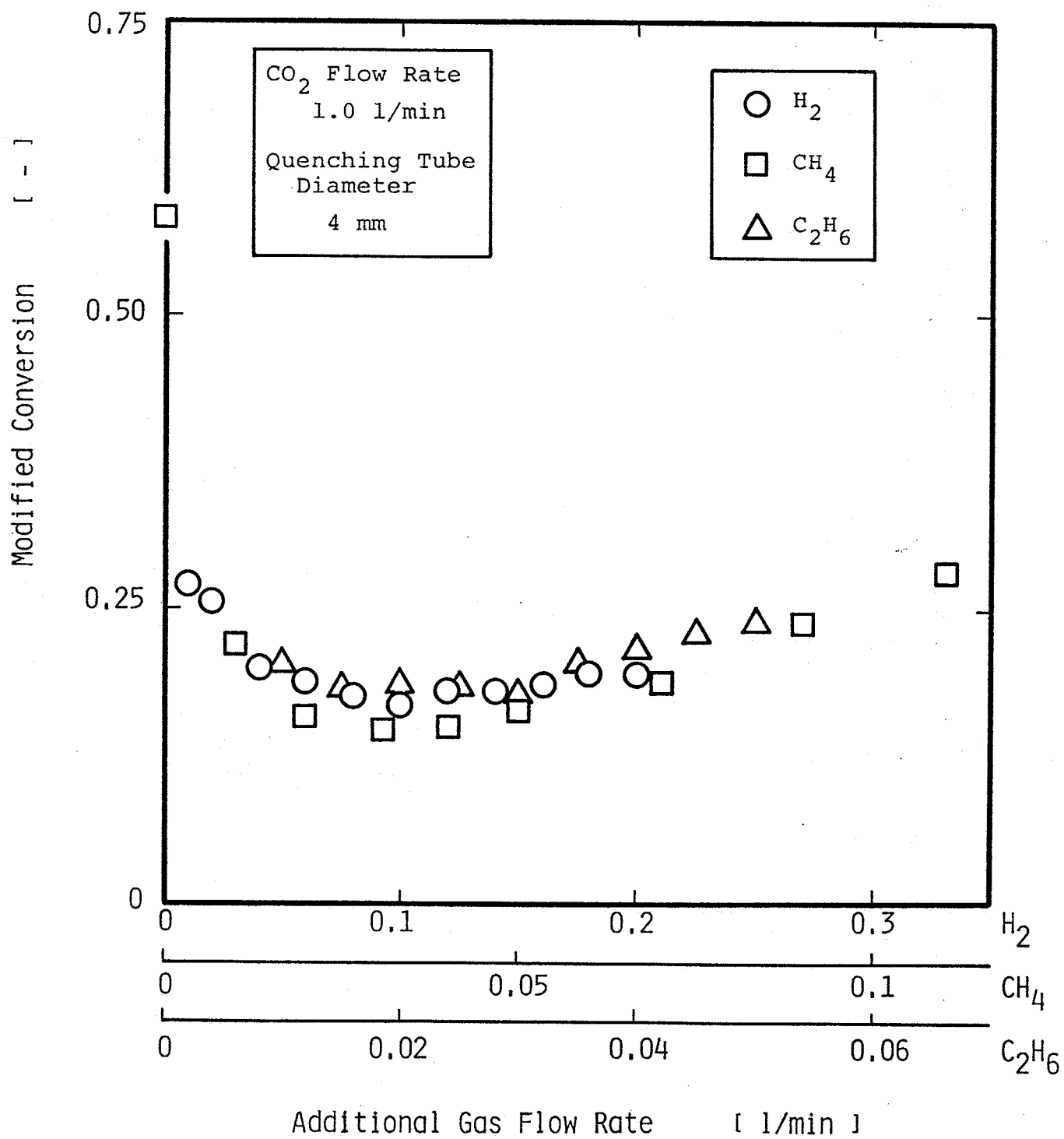


Fig.5-42 Comparison of additional gases; $D_q = 4\text{mm}$.

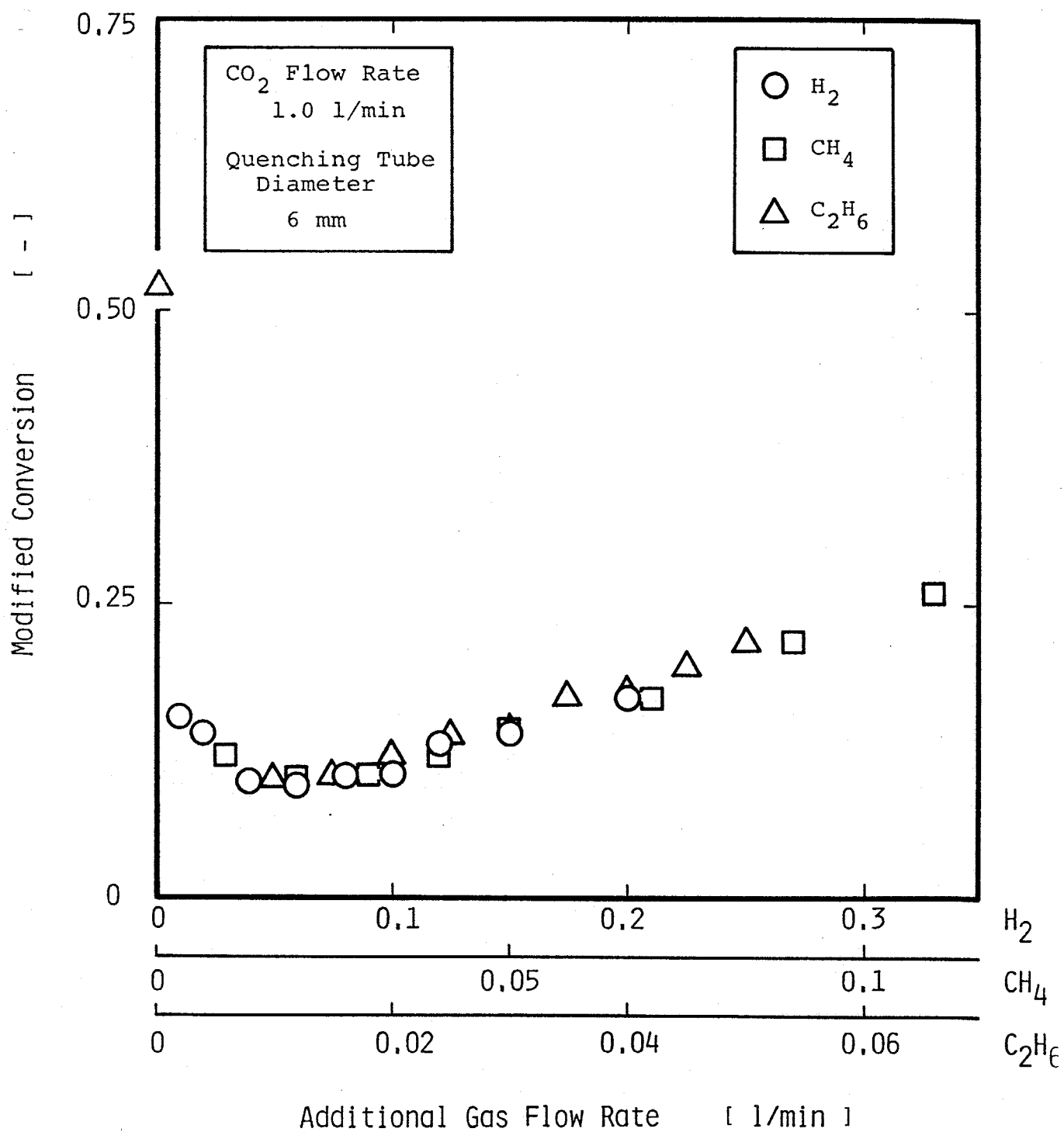


Fig.5-43 Comparison of additional gases; $D_q = 6\text{mm}$.

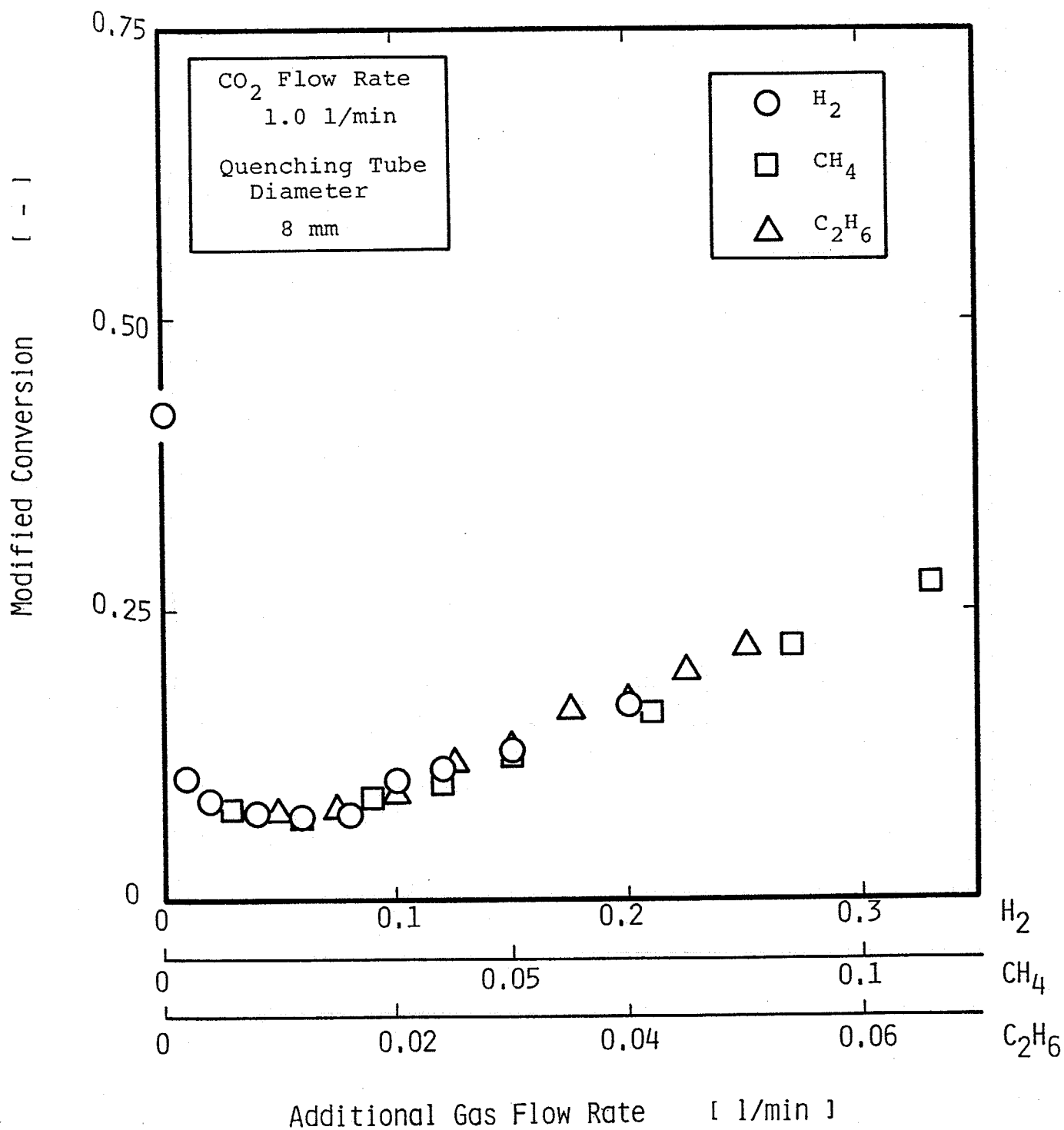


Fig.5-44 Comparison of additional gases; $D_q = 8\text{mm}$.

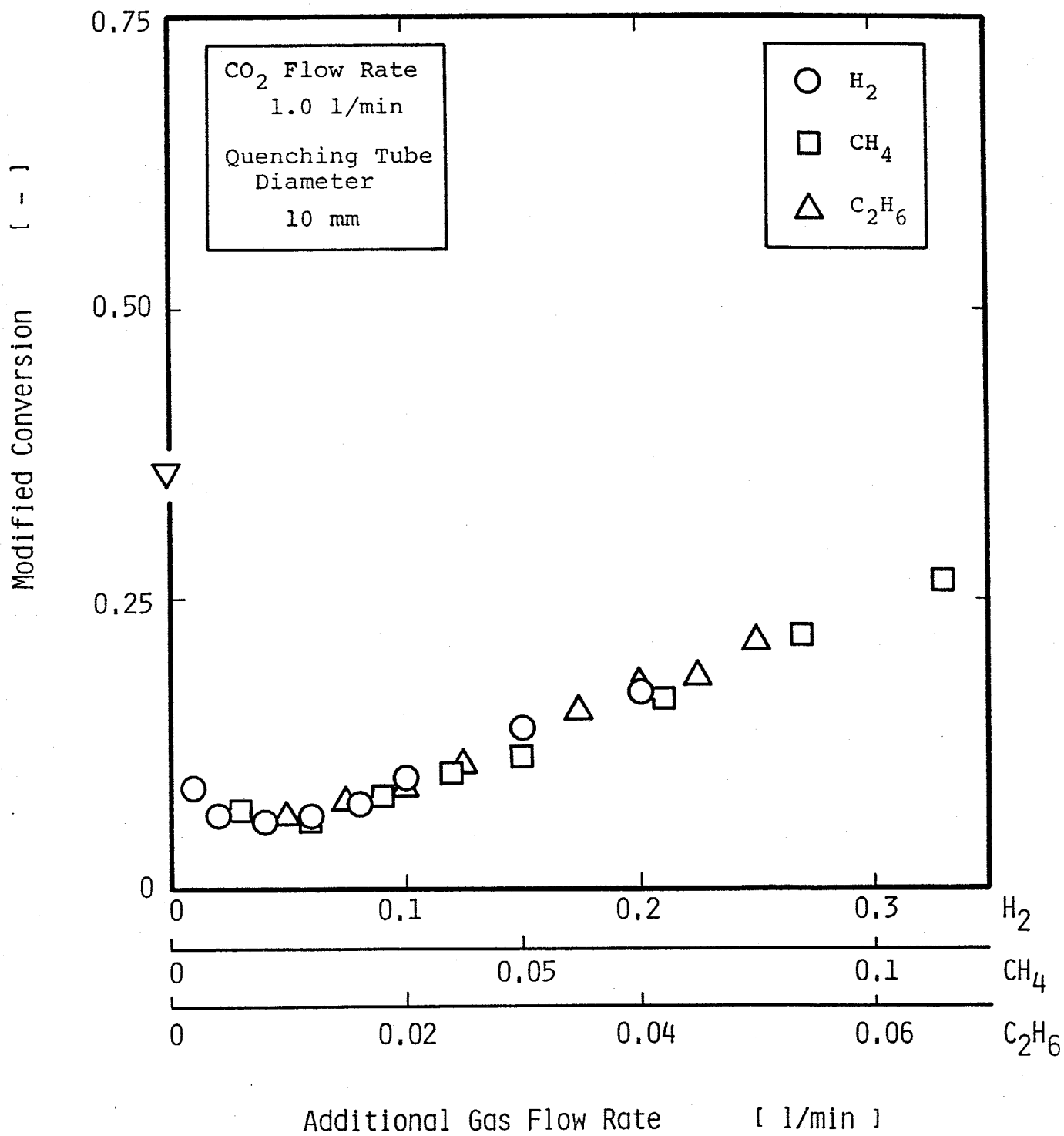


Fig.5-45 Comparison of additional gases; $D_q = 10\text{mm}$.

系に大きな影響を与えたという意味で反応の化学的制御が行われた。

(7) 熱的クエンチングの効果は添加ガスを加えても同じであった。

第6章 熱プラズマによる C_2H_2 の合成

この章では熱プラズマを用いて CH_4 を分解して C_2H_2 を合成する反応を行い、 CH_4 の流量や H_2 の添加による C_2H_2 への転化率の影響を検討した。また、応用例としてA重油の分解による C_2H_2 の合成反応も行い、 CH_4 の分解と比較した。

6. 1 平衡組成

反応系を概観するために平衡組成を算出した。 $C-H$ 系の場合には、固体炭素 $C(S)$ が生成するため次のようにして求めた。

生成物は、 $C, C_2, CH, CH_2, CH_3, CH_4, H, H_2, C_2H, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6, C(S)$, Arの14成分を考えた。各構成原子に対して、

$$\frac{C}{Ar} = \frac{F_{CH_4,0}}{F_{Ar,0}} \quad (6-1)$$

$$\frac{H}{Ar} = \frac{4F_{CH_4,0} + 2F_{H_2,0}}{F_{Ar,0}} \quad (6-2)$$

となり、各成分の分圧、全圧との関係は

$$C_2 = C + C \quad K_{p4} = \frac{P_C^2}{P_{C_2}} \quad (3-6)$$

$$CH = C + H \quad K_{p9} = \frac{P_C P_H}{P_{CH}} \quad (6-3)$$

$$CH_2 = C + 2H \quad K_{p10} = \frac{P_C P_H^2}{P_{CH_2}} \quad (6-4)$$

$$CH_3 = C + 3H \quad K_{p11} = \frac{P_C P_H^3}{P_{CH_3}} \quad (6-5)$$

$$\text{CH}_4 = \text{C} + 4\text{H} \quad K_{p12} = \frac{P_C P_H^4}{P_{\text{CH}_4}} \quad (6-6)$$

$$\text{H}_2 = \text{H} + \text{H} \quad K_{p13} = \frac{P_H^2}{P_{\text{H}_2}} \quad (6-7)$$

$$\text{C}_2\text{H} = 2\text{C} + \text{H} \quad K_{p14} = \frac{P_C^2 P_H}{P_{\text{C}_2\text{H}}} \quad (6-8)$$

$$\text{C}_2\text{H}_2 = 2\text{C} + 2\text{H} \quad K_{p15} = \frac{P_C^2 P_H^2}{P_{\text{C}_2\text{H}_2}} \quad (6-9)$$

$$\text{C}_2\text{H}_4 = 2\text{C} + 4\text{H} \quad K_{p16} = \frac{P_C^2 P_H^4}{P_{\text{C}_2\text{H}_4}} \quad (6-10)$$

$$\text{C}_2\text{H}_6 = 2\text{C} + 6\text{H} \quad K_{p17} = \frac{P_C^2 P_H^6}{P_{\text{C}_2\text{H}_6}} \quad (6-11)$$

$$P_{\text{Ar}} + P_C + P_{\text{C}_2} + P_{\text{CH}} + P_{\text{CH}_2} + P_{\text{CH}_3} + P_{\text{CH}_4} + P_{\text{H}} \\ + P_{\text{H}_2} + P_{\text{C}_2\text{H}} + P_{\text{C}_2\text{H}_2} + P_{\text{C}_2\text{H}_4} + P_{\text{C}_2\text{H}_6} = P \quad (6-12)$$

となる。そして、Cの分圧 P_C が P 以下であり、

$$\text{C(S)} = \text{C} \quad K_{p18} = P_C \quad (6-13)$$

で求められる値よりも大きくなる場合には固体炭素が存在しうるので、その場合はEq.(6-13)を含めて解くことになる。計算では固体炭素の体積は無視した。

固相が存在した場合、つまり Eq.(6-13)の速度が十分大きいと考えられる場合の結果を Fig.6-1に、固相が存在しない場合、つまり Eq.(6-13)の速度が遅いと考えられる場合の結果をFig.6-2に示す。どちらも C(S)が生成されていない温度域(3200K以上)は同じ結果である。これらの図より3500K付近で C_2H が最大となり、それ以上の温度になると系はCとHが主となる。C(S)が生成されない場合は温度が

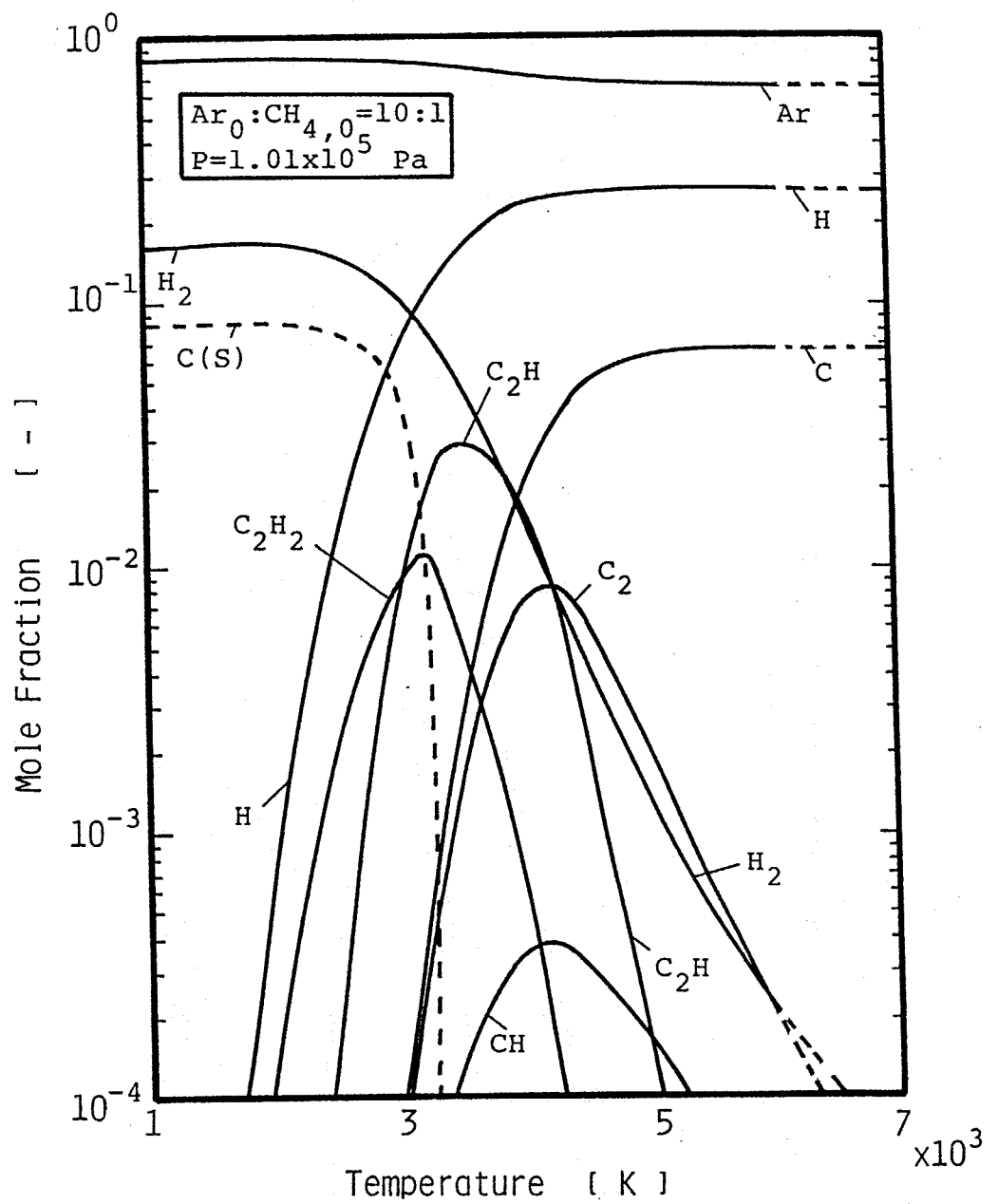


Fig.6-1 Thermal equilibrium for CH₄ with solid carbon formation.

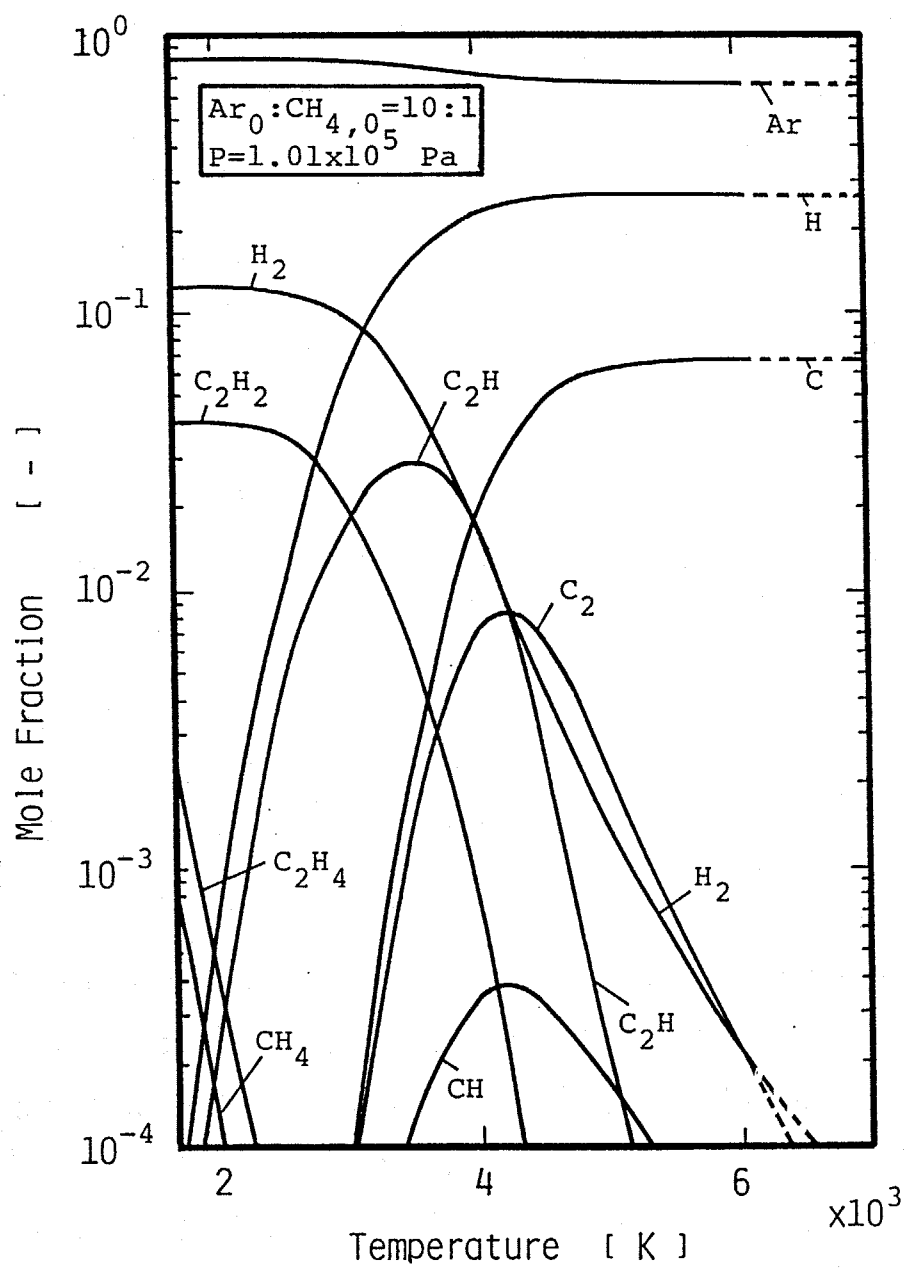


Fig.6-2 Thermal equilibrium for CH_4 without solid carbon formation.

下がるにつれて C_2H は C_2H_2 に変わり 1000K~2500K では C_2H_2 や H_2 が安定な化学種となる。一方、 $C(S)$ が生成される場合は C_2H_2 の最大は $C(S)$ の存在し始める温度であり、温度が下がると C_2H や C_2H_2 は急激に減少し、かわりに $C(S)$ や H_2 が系のほとんどを占める。 CH_2 , CH_3 , C_2H_6 は微量で図には表われていない。

C_2H_2 への転化率をCベースで

$$\theta_{C_2H_2} = \frac{2X_{C_2H_2}}{X_C + X_{CH} + X_{CH_2} + X_{CH_3} + X_{CH_4} + X_{C(S)} + 2(X_{C_2} + X_{C_2H} + X_{C_2H_2} + X_{C_2H_4} + X_{C_2H_6})} \quad (6-14)$$

と定義したときの平衡転化率を Figs. 6-3, 4 に示す。ここで $C(S)$ の存在しない平衡組成において C_2H は C_2H_2 の precursor と考えられるので、平衡転化率として

$$\theta_{C_2H_2 + C_2H} = \frac{2(X_{C_2H_2} + X_{C_2H})}{X_C + X_{CH} + X_{CH_2} + X_{CH_3} + X_{CH_4} + X_{C(S)} + 2(X_{C_2} + X_{C_2H} + X_{C_2H_2} + X_{C_2H_4} + X_{C_2H_6})} \quad (6-15)$$

で定義したときの平衡転化率も示す。Fig. 6-3 は CH_4 流量を変化させた場合の結果である。 C_2H_2 への転化率は固相が存在しなければ温度が下がるにつれて高くなり最終的に 100% 近くなる (点線)。しかし $C(S)$ が存在する場合は、転化率は存在し始める点 (3200K 付近) で減少し 0 に向かう (実線)。一方、 $C_2H_2 + C_2H$ の転化率は固相が存在し始める点ではほぼ 100% である (1点鎖線)。これは系に存在する C 成分はほとんど C_2H_2 や C_2H の形で存在していることを意味する。そして温度が下がると、固相が存在しなければその値を維持し、存在すると $\theta_{C_2H_2}$ と同じく 0 に向かう。 CH_4 の流量が違う場合でもこの傾向は一致している。流量が多いと転化率が高いのは単純にはいえないが、C と H がばらばらの状態であると考えると

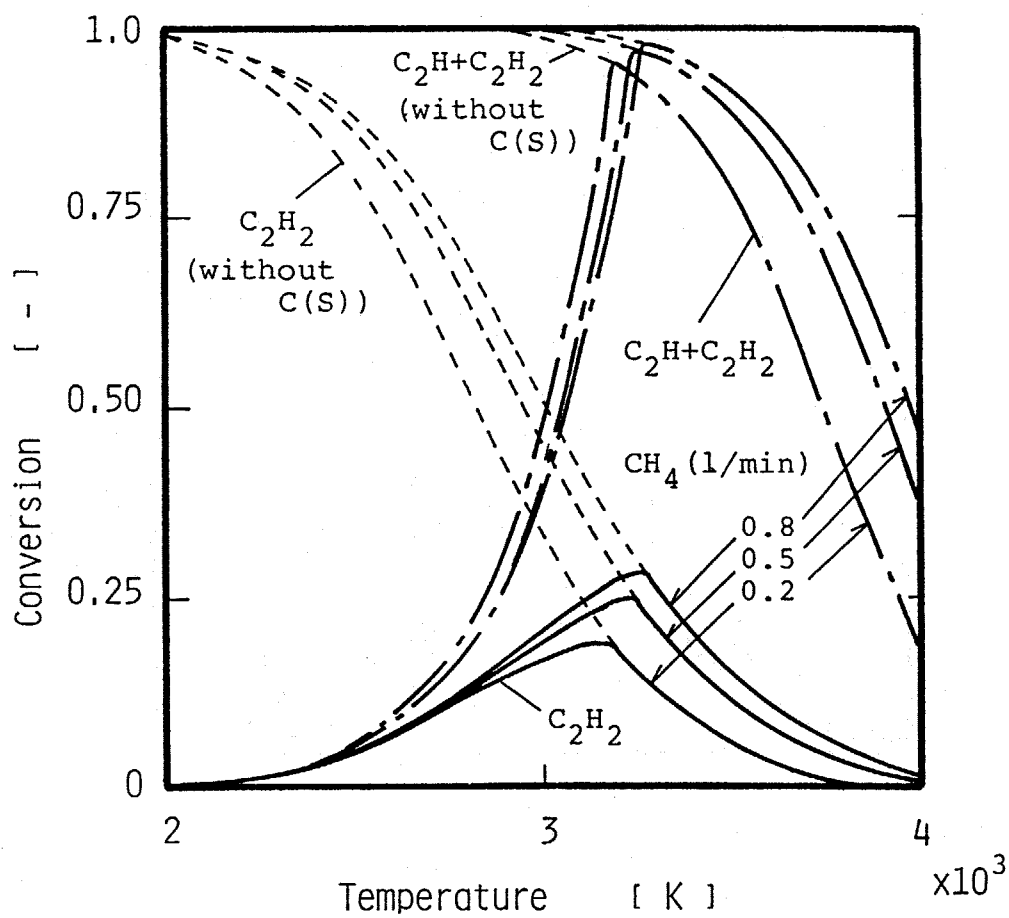


Fig.6-3 Thermal equilibrium conversions into C_2H_2 and $C_2H_2 + C_2H$ with CH_4 flow rate.

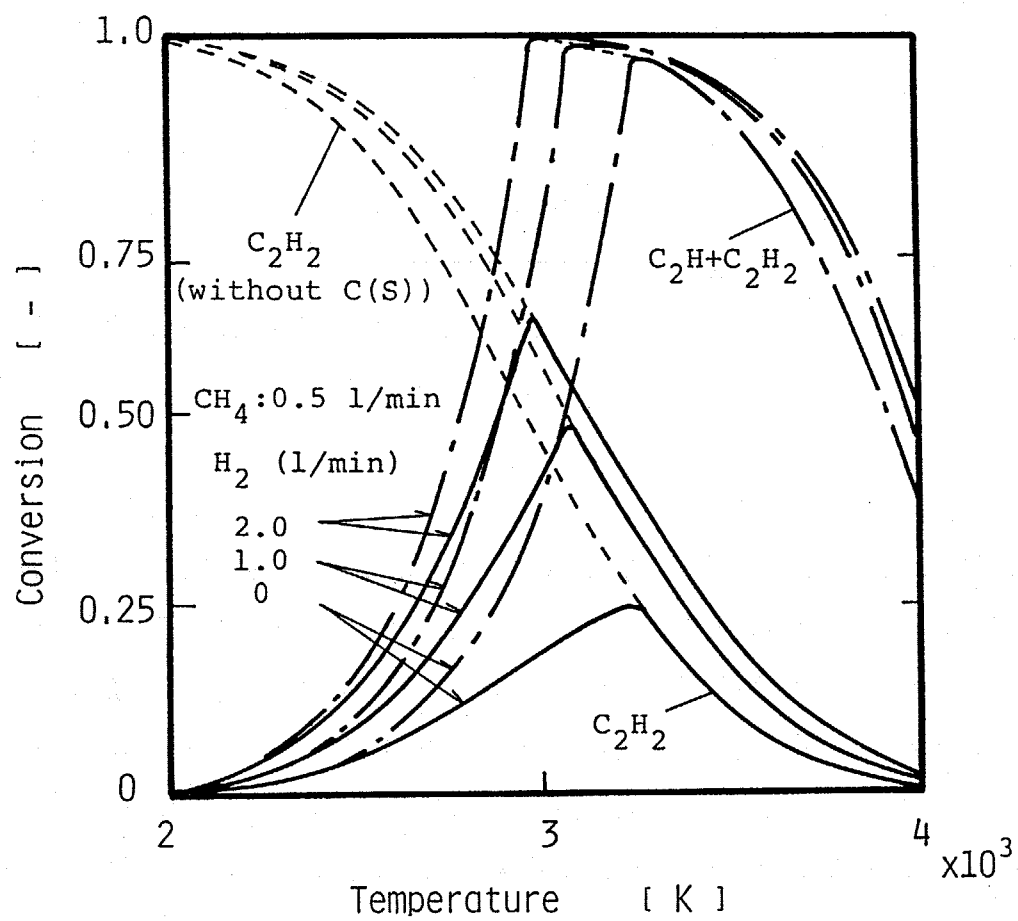


Fig.6-4 Thermal equilibrium conversions into C₂H₂ and C₂H₂+C₂H with H₂ flow rate.

$$C + H = \frac{1}{2}C_2H_2 \quad (6-16)$$

で表わされる反応を想定することにより、流量が多くなるにつれ C や H の分圧が高くなるために平衡が右に動くと考えれば説明がつく。ピークの位置は固体炭素の析出温度を示しており、各流量で異なっている (Fig.6-13 参照)。

H₂ を添加した場合の平衡転化率を Fig.6-4 に示す。全体的な傾向は変わらないが、H₂ を添加すると C₂H₂ の転化率が高くなり、また C(S) の析出温度も下がっている。これも H₂ を加えると H の分圧が高くなると考えれば Eq.(6-16) で説明される。

このように平衡組成からは固体炭素の析出速度が遅い場合には次に安定な C₂H₂ の合成が行われ、そして H₂ の添加によって C₂H₂ の転化率を上げることができると推測される。

6. 2 実験結果

Table 6-1 に実験条件を示す。この実験ではクエンチング管は 4mm と 8mm の 2 種類を用いて実験した。また、すすのサンプリングは、冷却管をはずしてガスに同伴してきた粒子を直接捕集したもの、反応管に付着したもの、冷却管に付着したものの 3 種類で行った。

Figs.6-5,6 に生成物の結果を示す。縦軸は供給した CH₄ に対する生成した成分のモル比である。実験において生成ガスはほとんどが H₂ や C₂H₂ であり、CH₄, C₂H₆, C₂H₄ などごく微量検出されたが測定誤差範囲内の生成量であった。すすについては後述する元素分析によりほとんど C より構成されており、C(S) の量は検出した H₂, C₂H₂ より算出できることになる。Fig.6-5 より CH₄ の流量に対して C, C₂H₂, H₂ の生成量はほぼ一定の値であり、これは CH₄ の流量によって分解の程度が変わっていないことを示す。したがって、流量が多いほど多くの C₂H₂ が生成されていることになる。Fig.6-6 は H₂ を添加した場合の結果であるが、H₂ の添加量が増えると生成した C₂H₂ が増え

Table 6-1 Experimental conditions
(CH₄ decomposition)

Ar jet gas flow rate	10 l/min (7.4×10^{-3} mol/s)
CH ₄ flow rate	0.2-0.8 l/min ($1.5-6.0 \times 10^{-4}$ mol/s)
H ₂ flow rate	0-2.0 l/min ($0.-1.5 \times 10^{-3}$ mol/s)
Reacting tube length	50 mm
inner diameter	8 mm
Quenching tube length	400 mm
inner diameter	4,8 mm

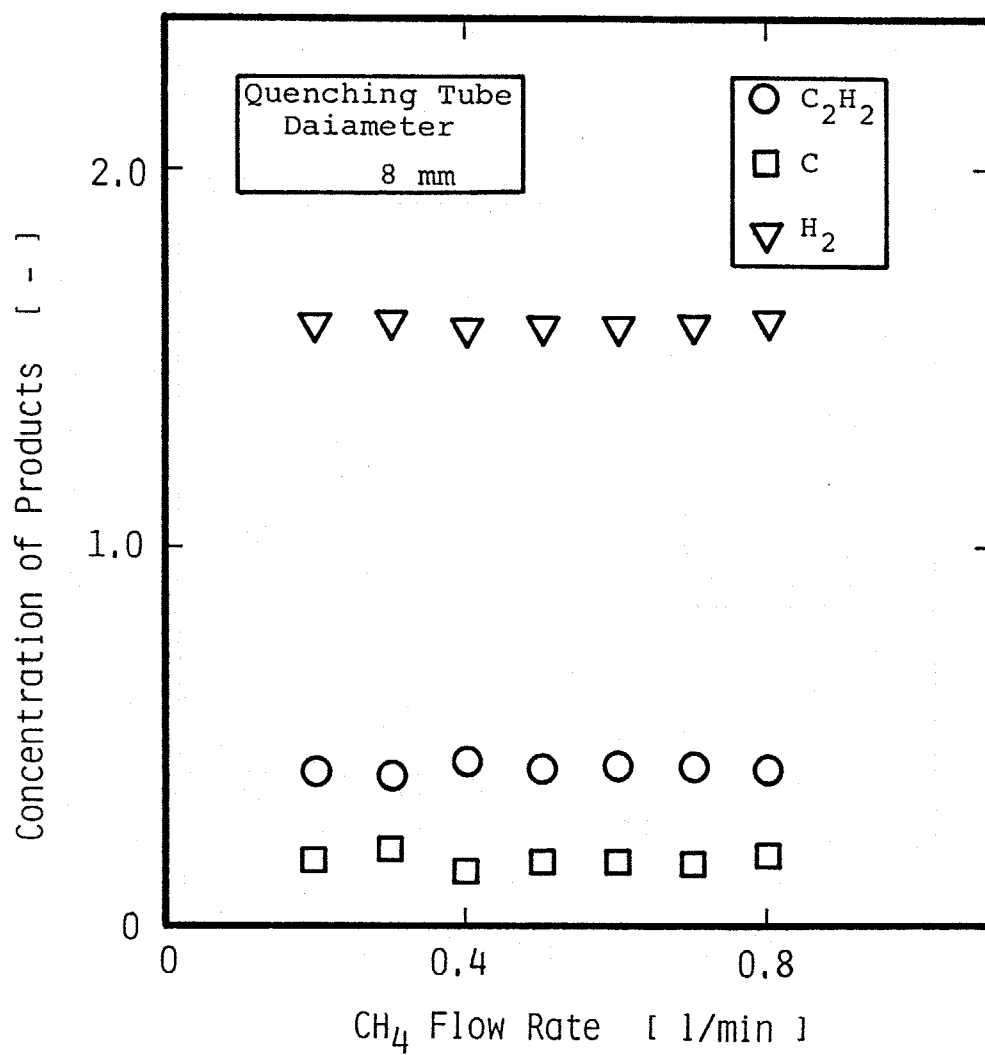


Fig.6-5 Concentrations of products with CH_4 flow rate.

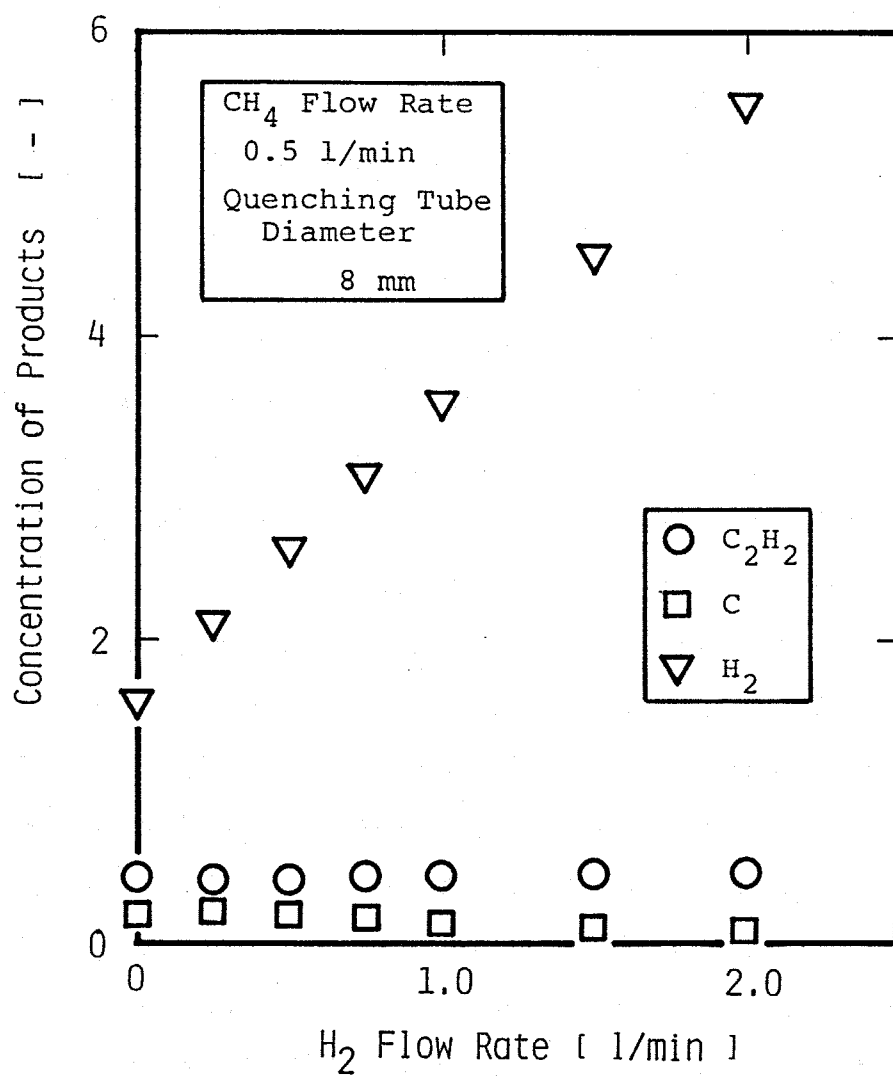


Fig.6-6 Concentrations of products with H₂ flow rate.

C(s)が減少していることがわかる。

Eq.(6-14)で定義した C_2H_2 への転化率で結果を整理した図がFigs. 6-7, 8である。Fig.6-5 からわかるように CH_4 流量に対して転化率の変化はあまりない (Fig.6-7)。またクエンチング管の差、つまり熱的クエンチングの差もあまりはつきりしていない。そして、実験での転化率は約2500~2600K のC(S)が存在しない場合の C_2H_2 への平衡転化率に等しいことがわかる。なお、C(S)の存在する場合の C_2H_2 への平衡転化率はこれほど高い値を持たない (Fig.6-3)。

H_2 を添加した場合 (Fig.6-8)には H_2 の添加量とともに転化率は増加している。この場合も熱的クエンチングの差は小さいことがわかる。また、値は約2400~2600Kの C_2H_2 への平衡転化率の値に等しく、 CH_4 のみの実験結果と大きな違いはない。

次に生成したすすの分析結果について説明する。Fig.6-9 は冷却管に付着したすすの SEM写真である。非常に細かい粒子からできていることがわかる。Fig.6-10はガスに同伴されてきた粒子の TEM写真である。SEM 写真同様に非常に細かい粒子で構成されており、この写真により粒子の半径はおよそ 10~100nmぐらいであることがわかる。次にX線回折の結果を示す。Fig.6-11は CH_4 のみ、Fig.6-12は H_2 を添加した場合の結果であるがどちらもはつきりとしたピークがなくアモルファス状と予想される。Table 6-2 は元素分析の結果である。 H_2 を添加させても、サンプルの場所によっても大きな違いはなく、ほとんどCからできていることがわかる。なお、Tableで総和が100%にならないのは酸素が含まれているのと測定誤差のためである。

以上、実験結果について説明したが、 C_2H_2 の転化率が比較的高いのはC(S)の生成が律速で、そのかわりに安定である C_2H_2 が生成されるためと考えられる。また、 CH_4 分解において H_2 の添加は C_2H_2 の転化率を上昇させるのに十分効果があったといえる。

6. 3 平衡組成からの推算

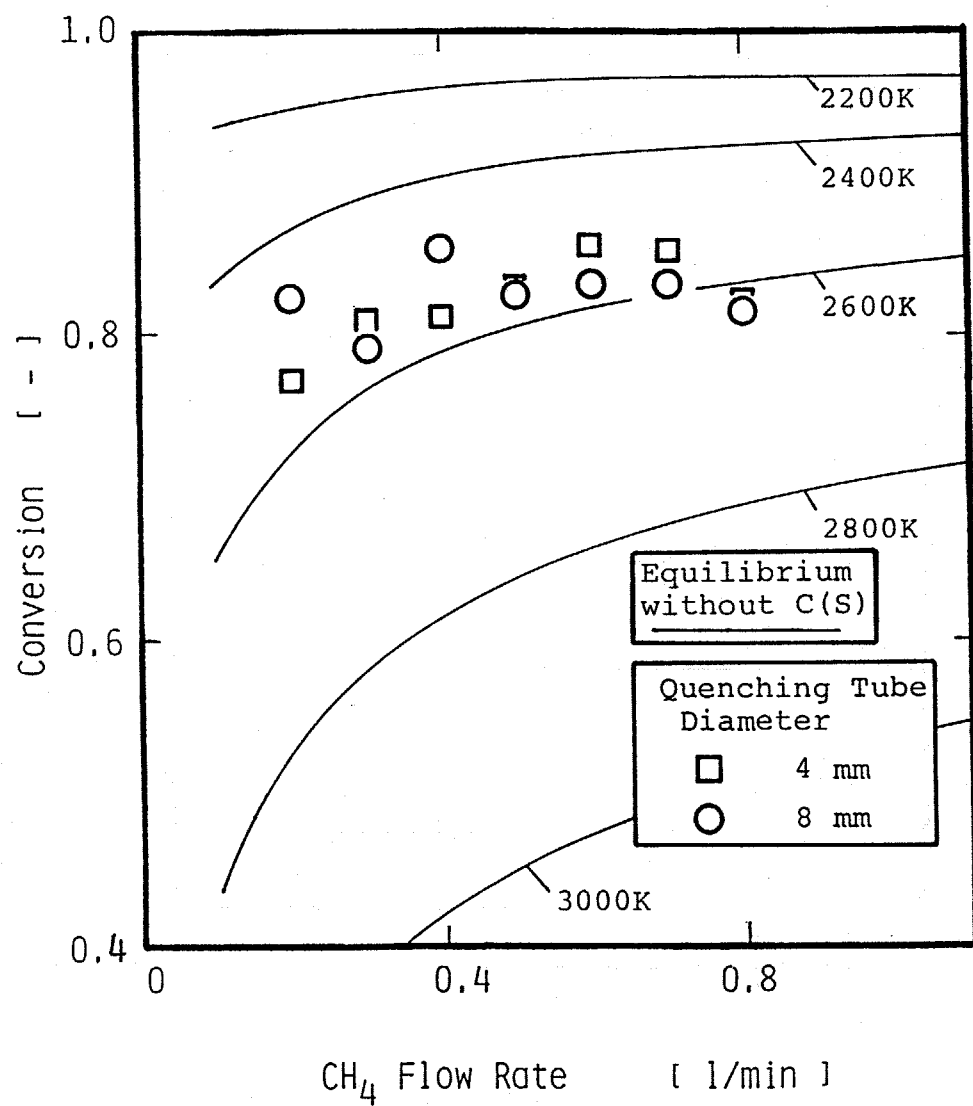


Fig.6-7 Experimental results of conversions into C_2H_2 with CH_4 flow rate.

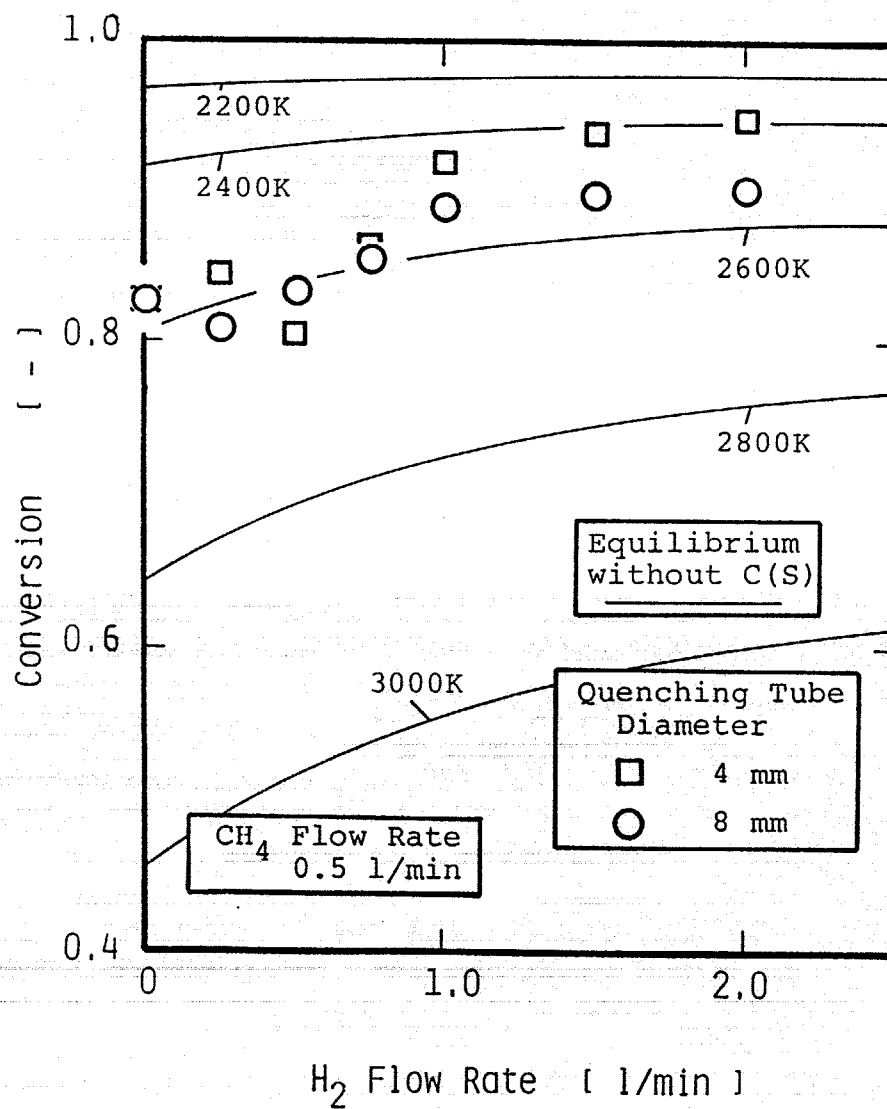
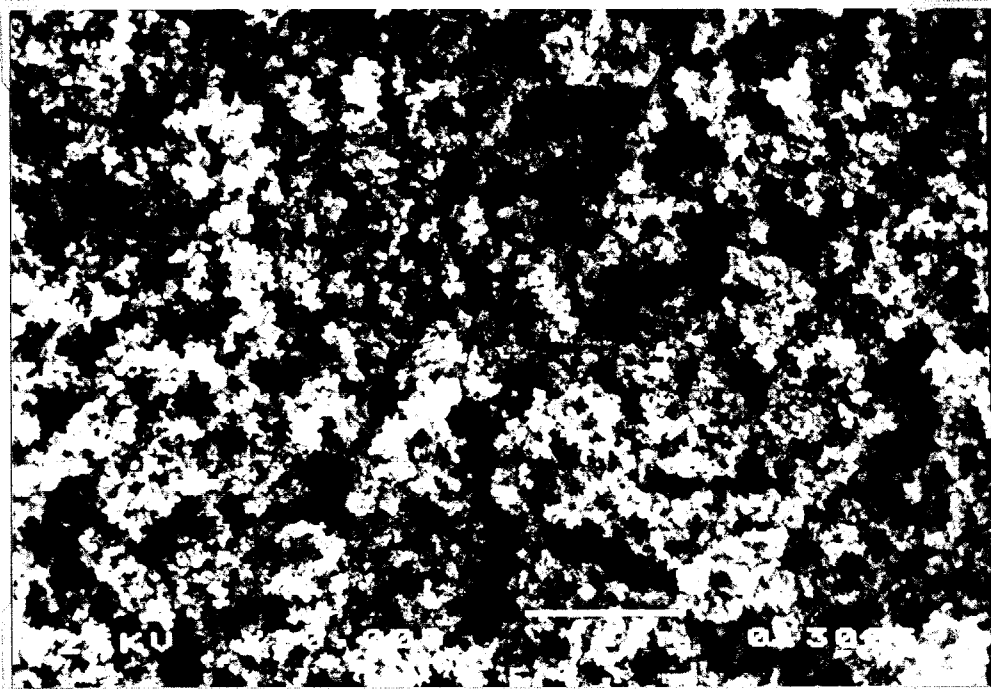
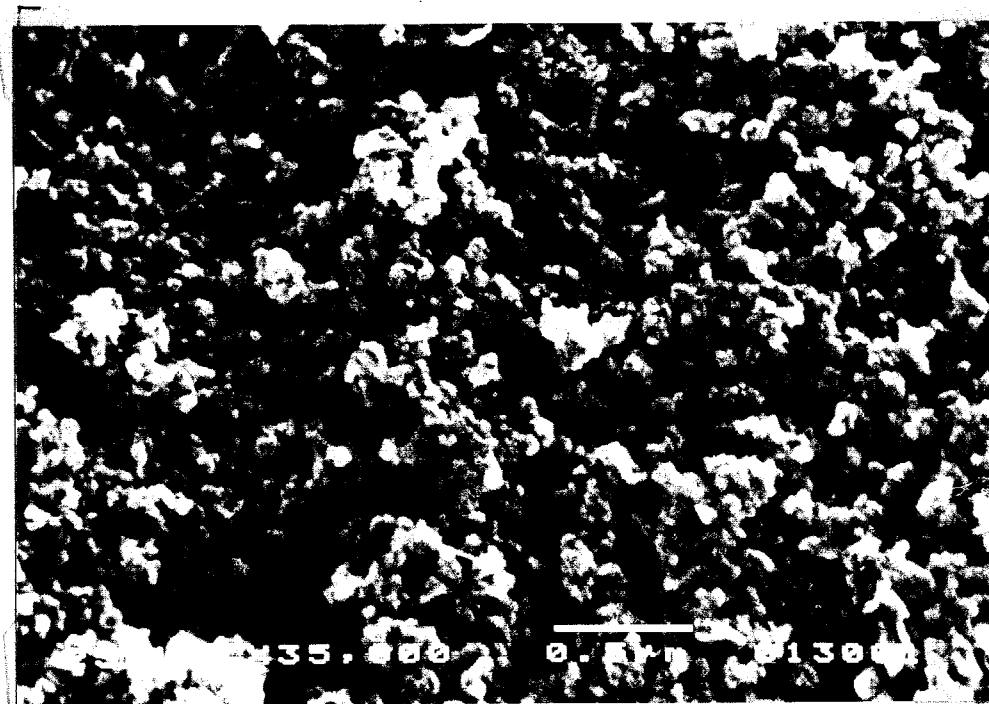


Fig.6-8 Experimental results of conversions into C₂H₂ with H₂ flow rate.



(a)

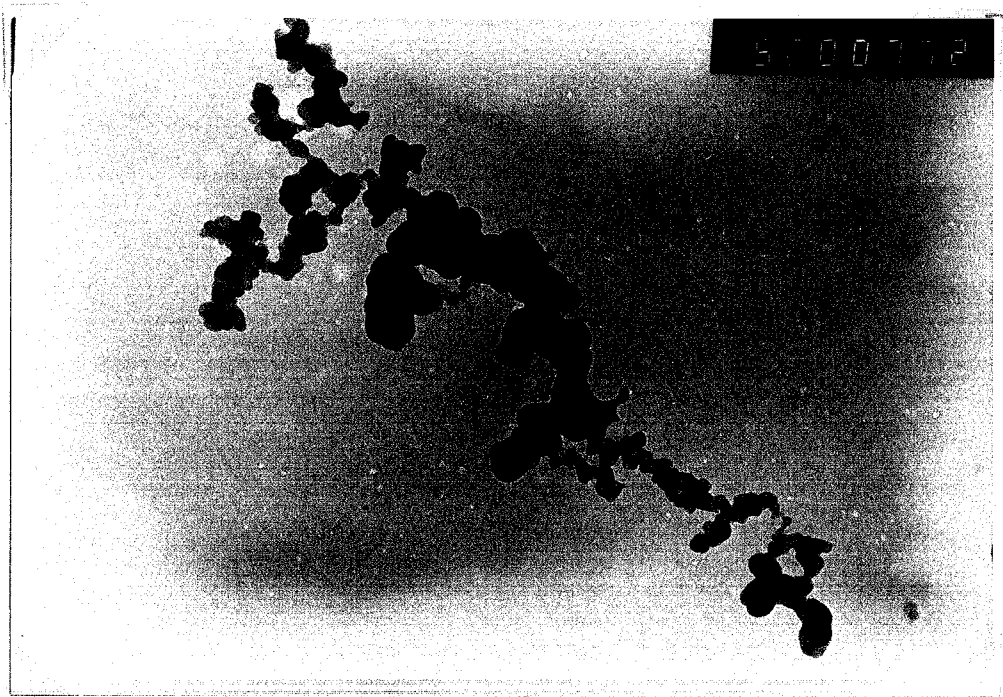
1000nm



(b)

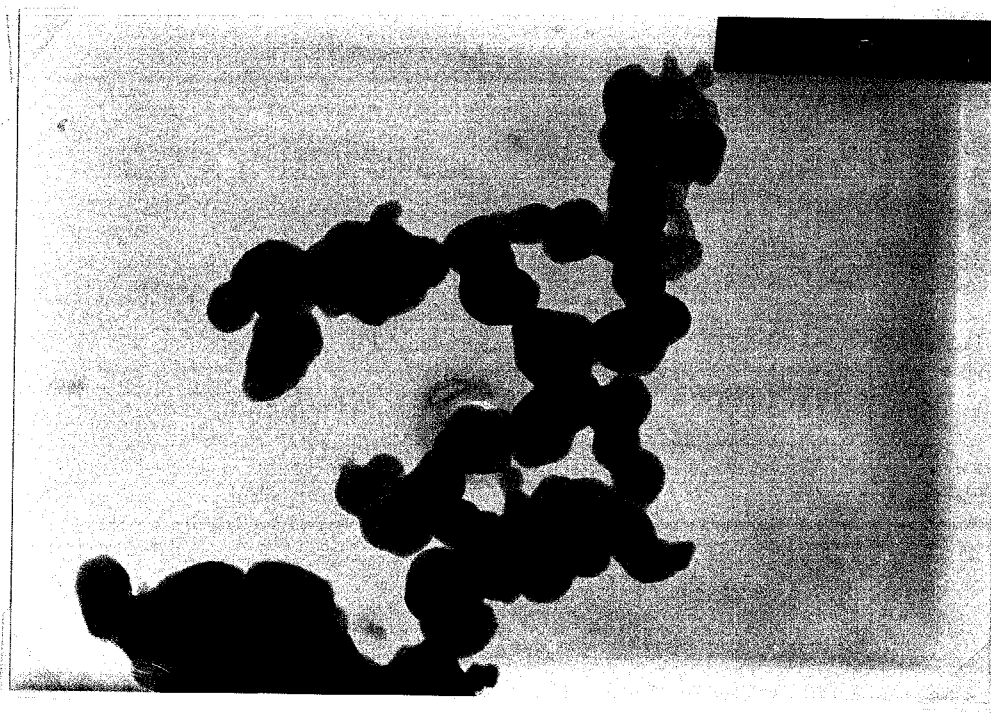
500nm

Fig.6-9 SEM micrographs of soot at quenching tube wall; CH₄ flow rate = 0.5 l/min.



(a)

400nm



(b)

250nm

Fig.6-10 TEM micrographs of soot entrained with reactant gas; CH_4 flow rate = 0.5 l/min.

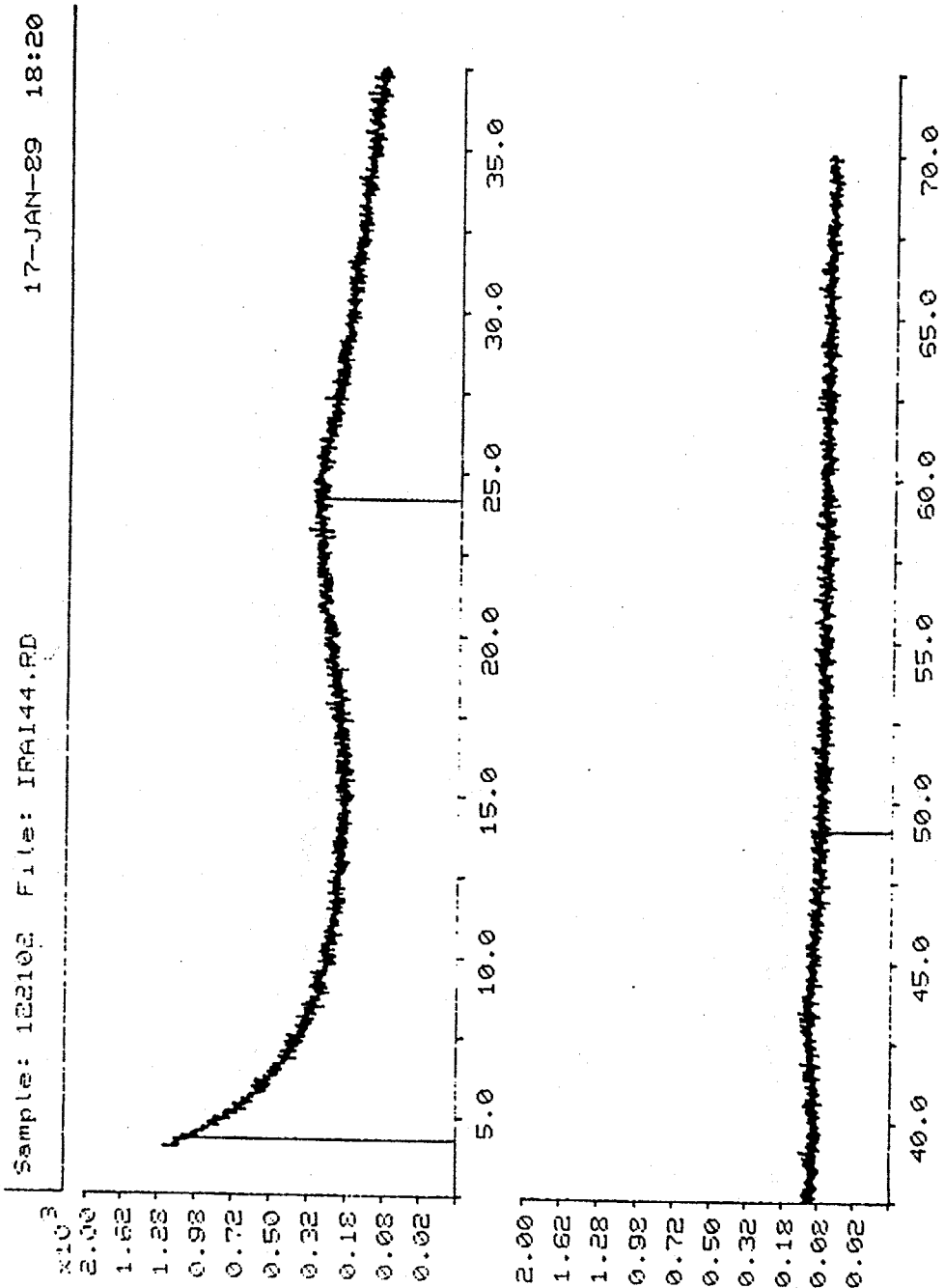


Fig.6-11 X-ray diffraction pattern of soot at
quenching tube wall;
 CH_4 flow rate = 0.5 l/min.

Sample: H2-123-402 File: IRA134.RD 1-JUN-89 20:30

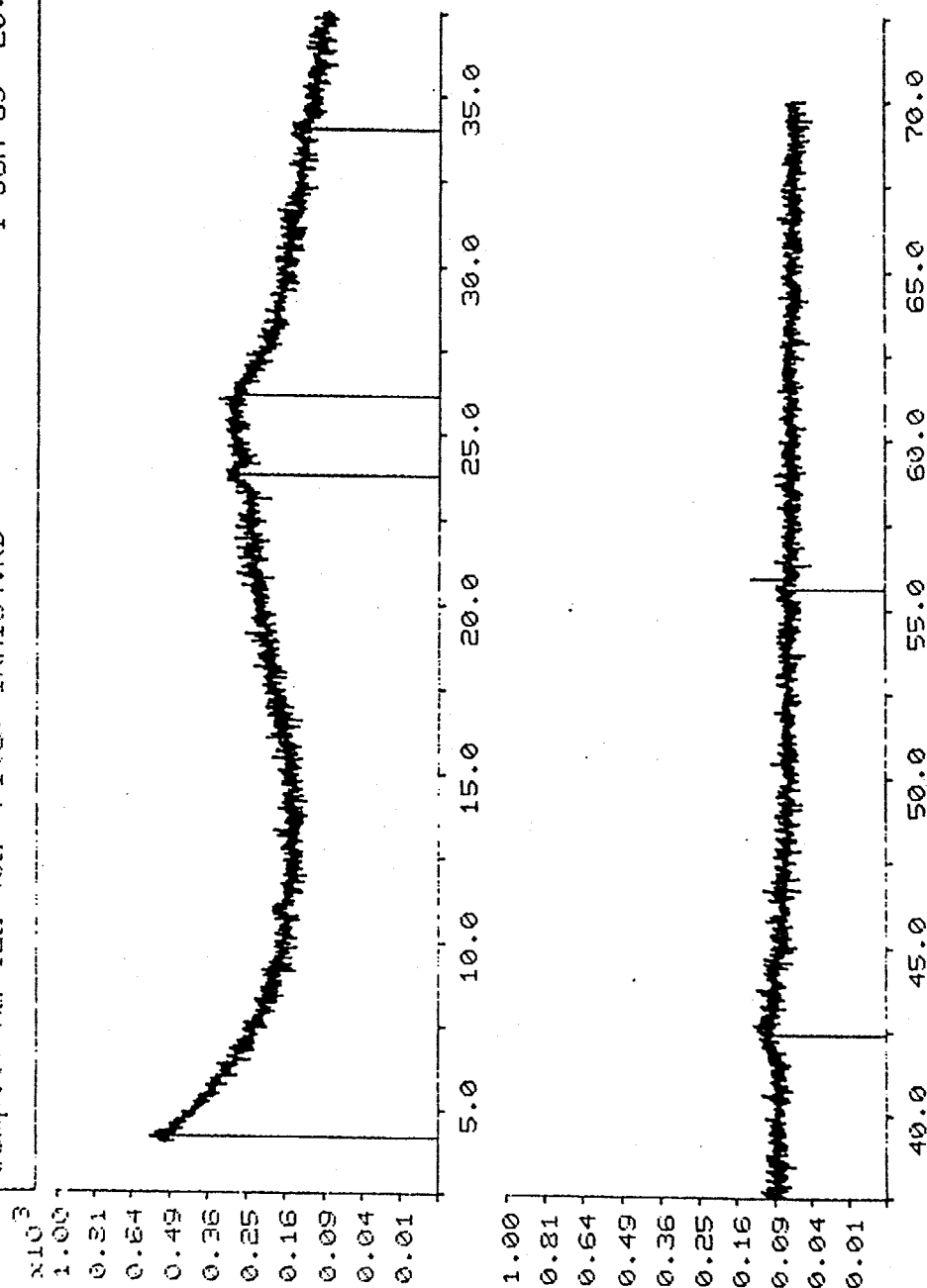
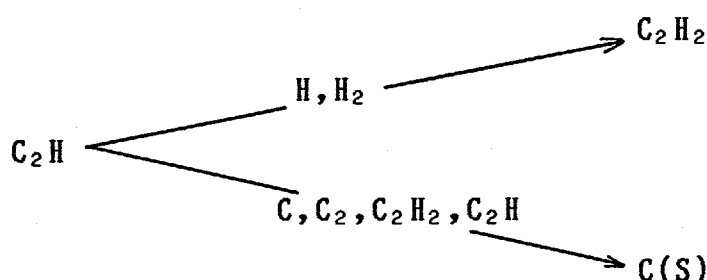


Fig.6-12 X-ray diffraction patterns of soot at quenching tube wall;
CH₄ flow rate = 0.5 l/min,
H₂ flow rate = 1.0 l/min.

Table 6-2 Results of elementary analysis of soot
in CH₄ decomposition

D _q (mm)	CH ₄ (l/min)	H ₂ (l/min)	Position	Results(wt.%)			
				C	H	N	Ash
8	0.5	0	entrain.	96.44	0.44	0.12	0.64
			R.Tube	94.34	0.67	0.00	0.32
			Q.Tube	96.16	1.39	0.00	0.00
8	0.5	1.0	entrain.	99.60	-0.48	0.00	0.60
			R.Tube	97.47	0.38	0.00	3.07
			Q.Tube	97.93	-0.21	0.00	1.76

6.1節で述べたようにC-H系において約3500K付近では C_2H_2 , H_2 , H , C_2H が主であった。そしてFigs.6-3,4からC(S)析出温度付近では系のC成分は C_2H_2 や C_2H として存在していた。そして、C(S)が存在する場合には C_2H_2 転化率は0、そうでなければ100%となった。そこで、この反応系では C_2H がkey specieであると考え、 C_2H がC(S)へ変化するのか C_2H_2 へ変化するかで最終生成物の組成が決定されるとして次のようなモデルを立てた。



このモデルでは、 C_2H が H や H_2 と反応すると C_2H_2 になり、 C , C_2 , C_2H_2 , C_2H と反応すると固体炭素になると考える^{*1}。両者の反応速度は同じとすると割合は濃度だけに依存するので、最終の C_2H_2 は

$$X_{C_2H_2} = X_{C_2H_2,e} + \frac{X_{H,e} + X_{H_2,e} - X_{C_2H_2,e}}{X_{C_2H_2,e} + 2 \cdot X_{C_2H,e} + X_{H,e} + X_{H_2,e} + X_{C,e} + X_{C_2,e}} \quad (6-17)$$

となる。分子に C_2H_2 の分率が引かれているのは C_2H が C_2H_2 と反応してC(S)が生成し C_2H_2 がなくなるためであり、分母の C_2H の項が2倍されているのは C_2H 同士が反応した場合には2つの C_2H がなくなるためである。ここでC(S)が析出しない温度では平衡組成をとっていると仮定して、平衡濃度の温度はC(S)析出温度を用いた。これはこの温度以下ではじめてC(S)が安定となるためである。

Fig.6-13にC(S)の析出温度を示す。 CH_4 の流量が多くなると析出

*1 CH , CH_2 などは平衡組成で微量のため無視した。

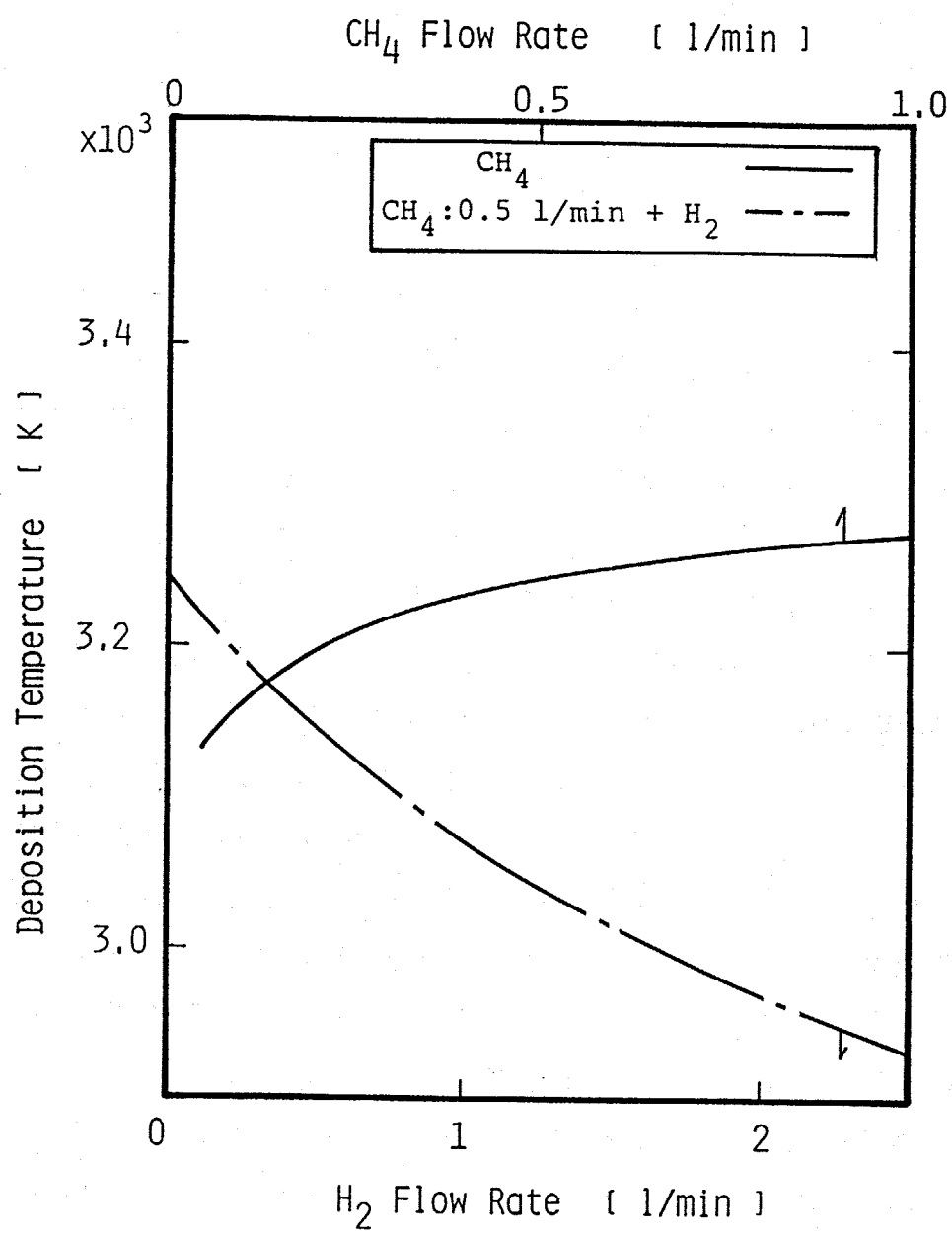


Fig.6-13 Deposition temperature with gas flow rate.

温度は高くなり、 H_2 を加えると低くなる。これは、 CH_4 が多くなるとCの分圧が高くなり、 H_2 を加えると低くなるためである。これらの温度の平衡組成を用いてEq.(6-17)で表わされる推算を行った結果をFigs.6-14,15に示す。推算結果は CH_4 の流量によってあまり変化せず、 H_2 の添加によって上昇しており、実験結果の傾向を説明していることがわかる。

このような簡単な推算によって結果の傾向の説明ができた。

6. 4 1次元数値計算

第3章で述べた(1-D)での反応の数値計算を行い、 C_2H_2 合成の機構について検討した。計算にはC(S)の生成、成長機構も考慮し、この機構に関しては Jensen⁵⁴⁾の提案したモデルを参考にした。以下にこれらについて説明する。

モデルや基礎式はすべて3.3.1.と同様である。系に存在する成分としては、C, C_2 , CH, CH_2 , CH_3 , CH_4 , H, H_2 , C_2H , C_2H_2 , C(S), Ar の12成分である。考慮した気相での反応とその速度定数を Table 6-3に示す。気相反応の取り扱いについては、3.3.2.と同じであるので、ここではC(S)の生成、成長機構についてのみ説明する。

C(S)粒子の粒径を近似的に Table 6-4に示すようにクラス分けをする。したがって、生成する炭素粒子はこれらのいずれかのクラスに属することになる。そしてこれらの粒子の生成機構は Table 6-5に示す機構で行われる。まず、最小の粒子 P_0 は核となる C_2 分子にGで表わされる成長化学種C, C_2 , C_2H が反応することにより生成される。ただし、この生成は C_2 のガス分圧がその温度におけるC(s)との平衡圧より低い場合には行われないと仮定した。次に P_j の粒子が P_{j+1} の粒子に成長する場合は2通りある。1つ目は成長化学種Gが P_j の粒子と反応して P_{j+1} になる場合である。2つ目は P_j の粒子に P_i の粒子が衝突して付着し P_{j+1} が生成する場合である。

粒子の成長を

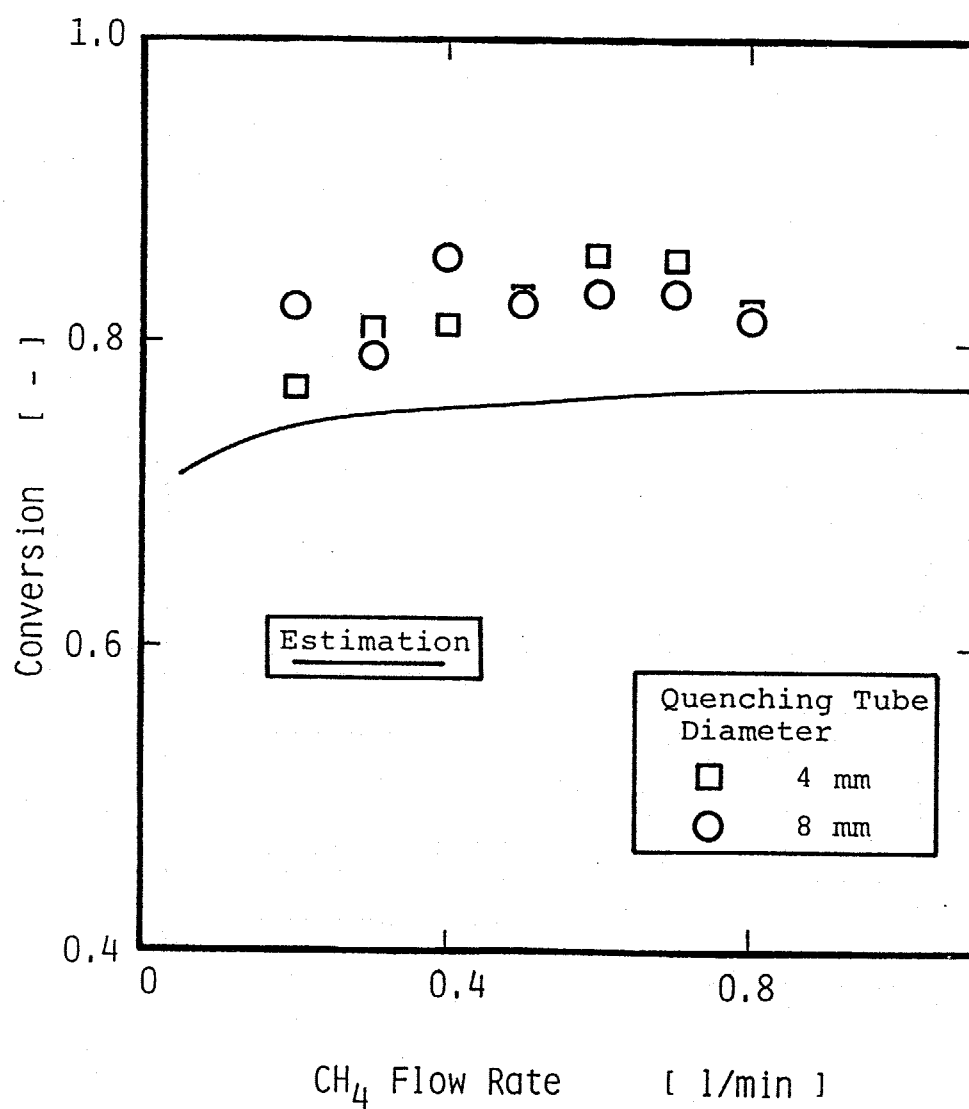


Fig.6-14 Estimated and experimental results of conversions into C₂H₂ with CH₄ flow rate.

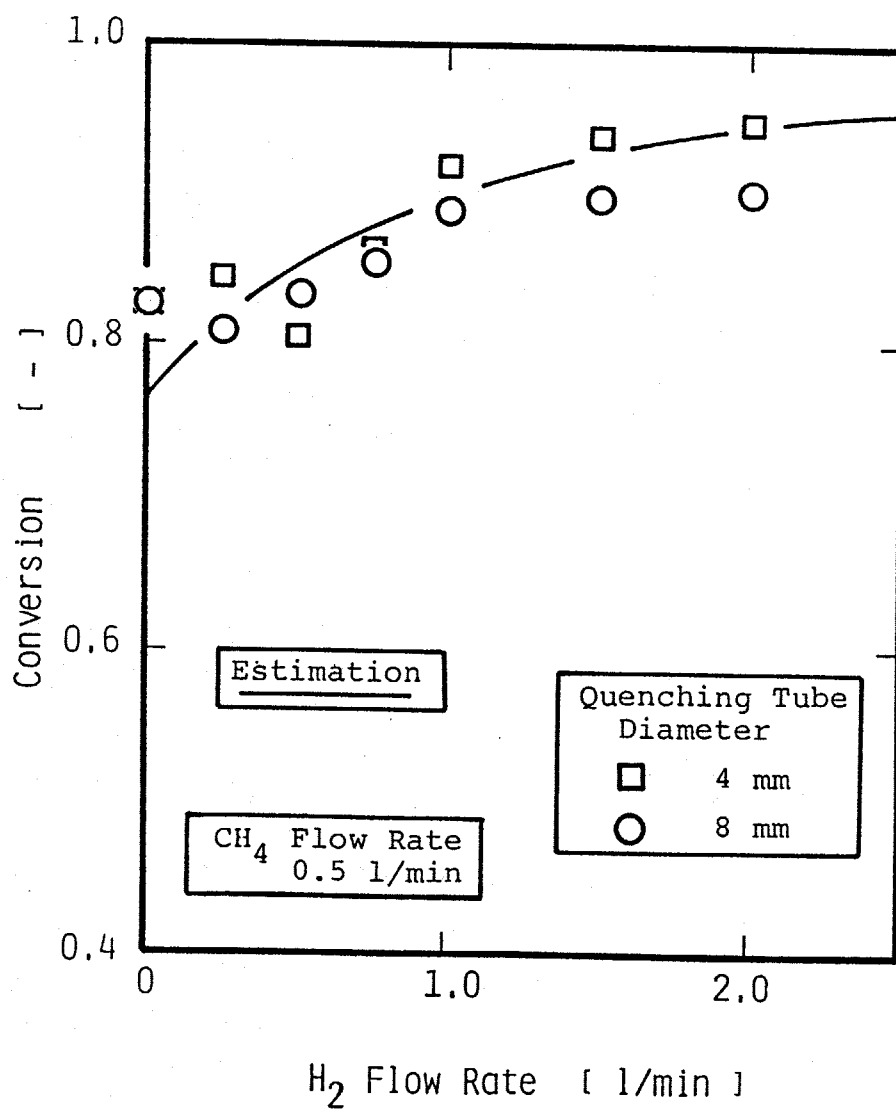


Fig.6-15 Estimated and experimental results of conversions into C_2H_2 with H_2 flow rate.

Table 6-3 Kinetics for CH₄ decomposition^a
 <Gas Phase Reactions>

(R14)	H ₂ + M = H + H + M	
	k _{14r} = 3.24x10 ⁶ T ^{-1.2}	65,85)
(R17)	CH ₄ + M = CH ₃ + H + M	
	k _{17f} = 1x10 ¹¹ exp(-368000/RT)	89,90)
(R20)	CH ₄ + H = CH ₃ + H ₂	
	k _{20f} = 2.2x10 ⁻² T ³ exp(-35800/RT)	89,93)
(R21)	CH ₃ + H = CH ₂ + H ₂	
	k _{21f} = 9x10 ⁷ exp(-63100/RT)	89,94)
(R33)	CH ₃ + M = CH ₂ + H + M	
	k _{33f} = 1.9x10 ¹⁰ exp(-383000/RT)	89,99)
(R34)	CH ₂ + H = CH + H ₂	
	k _{34f} = 7.3x10 ¹¹ T ^{-1.56}	89)
(R35)	CH ₂ + CH = C ₂ H ₂ + H	
	k _{35f} = 4.0x10 ⁷	89,100)
(R36)	CH ₂ + CH ₂ = C ₂ H ₂ + H ₂	
	k _{36f} = 3.2x10 ⁷	89,100)
(R37)	CH + H = C + H ₂	
	k _{37f} = 1.5x10 ⁸	89)
(R38)	C + CH ₄ = CH + CH ₃	
	k _{38f} = 5.0x10 ⁷ exp(-100000/RT)	89)
(R39)	C + CH ₃ = C ₂ H ₂ + H	
	k _{39f} = 5.0x10 ⁷	89)
(R40)	C + CH ₂ = C ₂ H + H	
	k _{40f} = 5.0x10 ⁷	89)
(R41)	C ₂ + M = C + C + M	
	k _{41r} = 3.98x10 ⁻⁹ T ³ exp(108000/RT)	101)
(R42)	C ₂ H ₂ + M = C ₂ H + H + M	
	k _{42f} = 3.6x10 ¹⁰ exp(-445000/RT)	102)
(R43)	C ₂ H ₂ + H = C ₂ H + H ₂	
	k _{43f} = 7.7x10 ⁸ exp(-109000/RT)	102)

Table 6-3 Continued.

(R44) $C_2H + H = C_2 + H_2$		
$k_{44f} = 6.0 \times 10^7 \exp(-75200/RT)$	54)	
(R45) $C_2H + M = C_2 + H + M$		
$k_{45f} = 3.0 \times 10^9 \exp(-476000/RT)$	102)	

^aUnits: J, mol, m⁻³, s, K

Table 6-4 Characteristics of discrete particle size classes

Class	No. of C Atoms n_i	Particle Radius(nm) $r_{p,i}$
A	4	0.2
B	23	0.38
C	360	0.95
D	5080	2.3
E	7.80×10^4	5.7
F	1.44×10^6	15.0
G	1.32×10^7	32.0
H	1.06×10^8	63.0
I	1.47×10^9	150.0
J	2.32×10^{10}	380.0

Table 6-5 Kinetics for CH₄ decomposition^b
 <Particle Formations>

1. Initial growth

$$\begin{aligned} N_i + \beta G &= P_A (+ \beta H) & N_i = C_2, G = C, C_2, C_2H \\ \beta &= (n_A - n_{Ni})/n_G \\ k_{ig} &= 1.0 \times 10^{-18} \end{aligned}$$

2. Growth

$$\begin{aligned} P_j + \beta G &= P_{j+1} (+ \beta H) & G = C, C_2, C_2H \\ \beta &= (n_{j+1} - n_j)/n_G \\ \gamma &= 1 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

3. Coagulation

$$\begin{aligned} P_j + \beta P_i &= P_{j+1} \\ \beta &= (n_{j+1} - n_j)/n_i \\ \gamma &= 1 \end{aligned}$$

^bUnits: J, m⁻³, s, K

$$P_j + \beta P_i = P_{j+1} \quad (6-18)$$

$$\beta = (n_{j+1} - n_j) / n_i \quad (6-19)$$

のように考えると粒子に関する保存式は気相反応と同じように取り扱うことができ、

$$\frac{dP_i}{dt} = -f_{ij} P_i P_j \quad (6-20)$$

$$\frac{dP_j}{dt} = -f_{ij} P_i P_j / \beta \quad (6-21)$$

$$\frac{dP_{j+1}}{dt} = f_{ij} P_i P_j / \beta \quad (6-22)$$

となる。ここで f_{ij} は凝集速度定数であり、Jensen⁵⁴⁾の提案したモデルと同様に、この値は2つの粒子の衝突速度と固着確率 γ より

$$f_{ij} = \gamma (Nk_B T \bar{v} / 2)^{0.5} [(r_{p,i}^3 + r_{p,j}^3)(r_{p,i} + r_{p,j})^4 r_{p,i}^{-3} r_{p,j}^{-3}]^{0.5} \quad (6-23)$$

で表わせると仮定した。

一例をあげるとクラスDの粒子に関しては次のような生成、消失がある。生成には

$$P_c + \beta G = P_D$$

$$P_c + 1180P_A = P_D$$

$$P_c + 205P_B = P_D$$

$$P_c + 13P_C = P_D$$

であり、消失は

$$P_D + \beta G = P_E$$

$$P_D + 18230P_A = P_E$$

$$P_D + 3170P_B = P_E$$

$$P_D + 203P_C = P_E$$

$$P_D + 14P_D = P_E$$

$$P_E + 268P_D = P_F$$

$$P_F + 2315P_D = P_G$$

$$P_G + 18268P_D = P_H$$

$$P_H + 268504P_D = P_I$$

$$P_I + 4277559P_D = P_J$$

となる。

以上のように計算を行うが、このとき固着確率 γ と初期成長速度 k_{i0} の明かな値はわからないので、実験値に合うようにこれらの値を変化させた。その値も Table 6-5 に示す。

物性値に関しては 3.3.3. と同様に算出した。また、 $C(S)$ の体積は無視した。計算条件、手順などはすべて前出したものと同様である。計算での刻み幅 Δx は $5 \times 10^{-4} \sim 0.002 \text{ mm}$ である。

軸方向の生成物分布を Figs. 6-16, 17 に示す。 CH_4 のみの場合 (Fig. 6-16) では CH_4 はすぐに分解され、 H_2 や C_2H_2 が生成されるが、高温で分解されて C, H, C_2H になる。また、約 10 mm で $C(S)$ の生成が始まる。 H は徐々に H_2 や C_2H_2 に変化していく。そして 100 mm 以降では系はあまり変化がない。なお、図に表われていない成分はほとんど 0 であった。 H_2 を添加した場合 (Fig. 6-17) は傾向は変わらないが、 C や C_2 の生成量が少なく、そのかわりに C_2H_2 や C_2H が生成されている。そして、核となる C_2 の生成量が減るために $C(S)$ の量が少なくなると思われる。またこれらの図より、反応初期では系の C 成分は C_2H_2 や C_2H の形で存在し、 C_2H が減るにつれて C_2H_2 や $C(S)$ が増加しており、6.3 節の平衡組成からの推算法でのモデルと対応している。

温度と転化率 ($\theta_{C_2H_2}$) の軸方向変化を Figs. 6-18, 19 に示す。 Fig. 6-18 は CH_4 のみの場合であるが、転化率は反応管入口直後、急激に

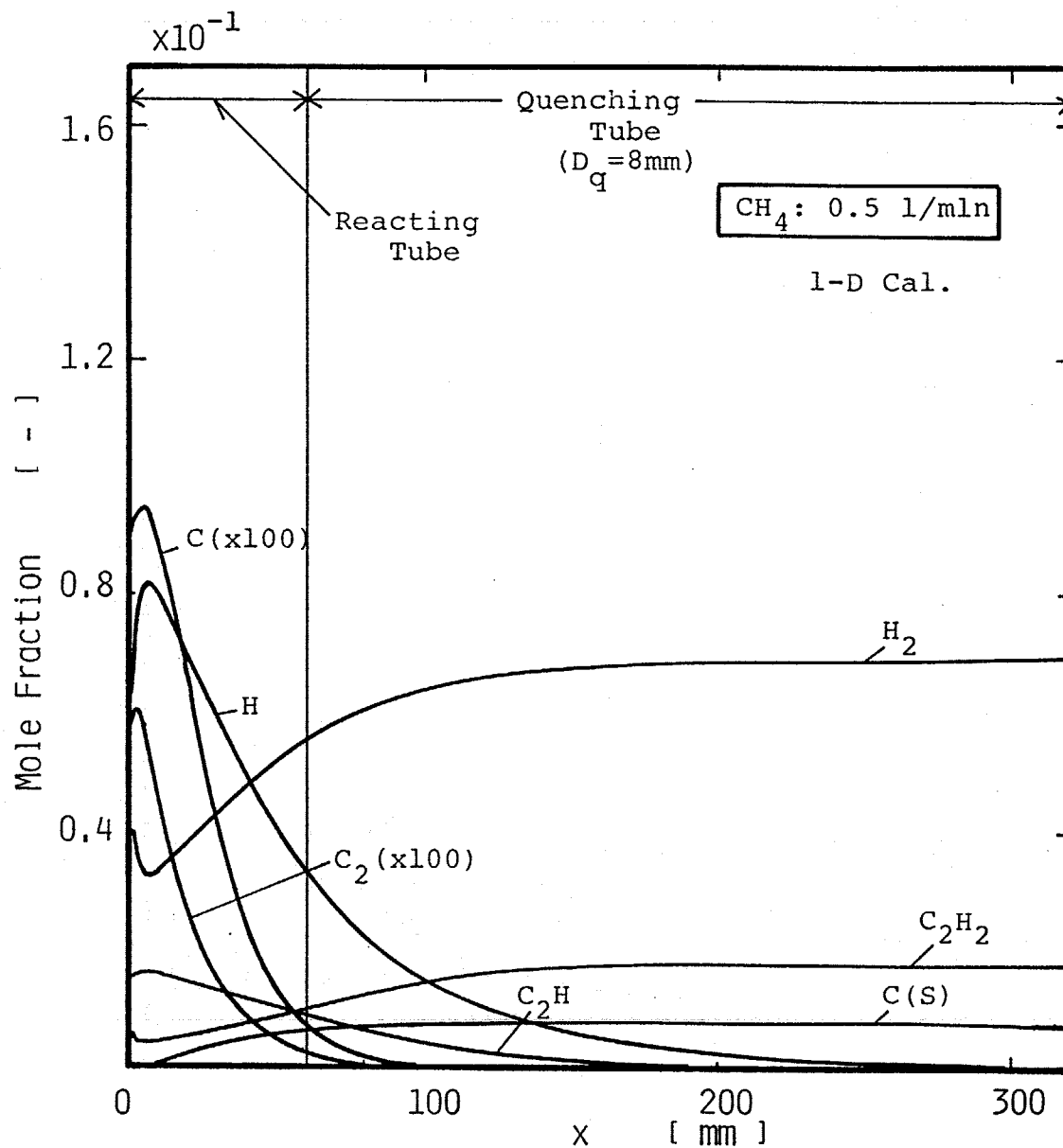


Fig.6-16 Calculated profiles of mole fractions;
 CH_4 flow rate = 0.5 l/min.

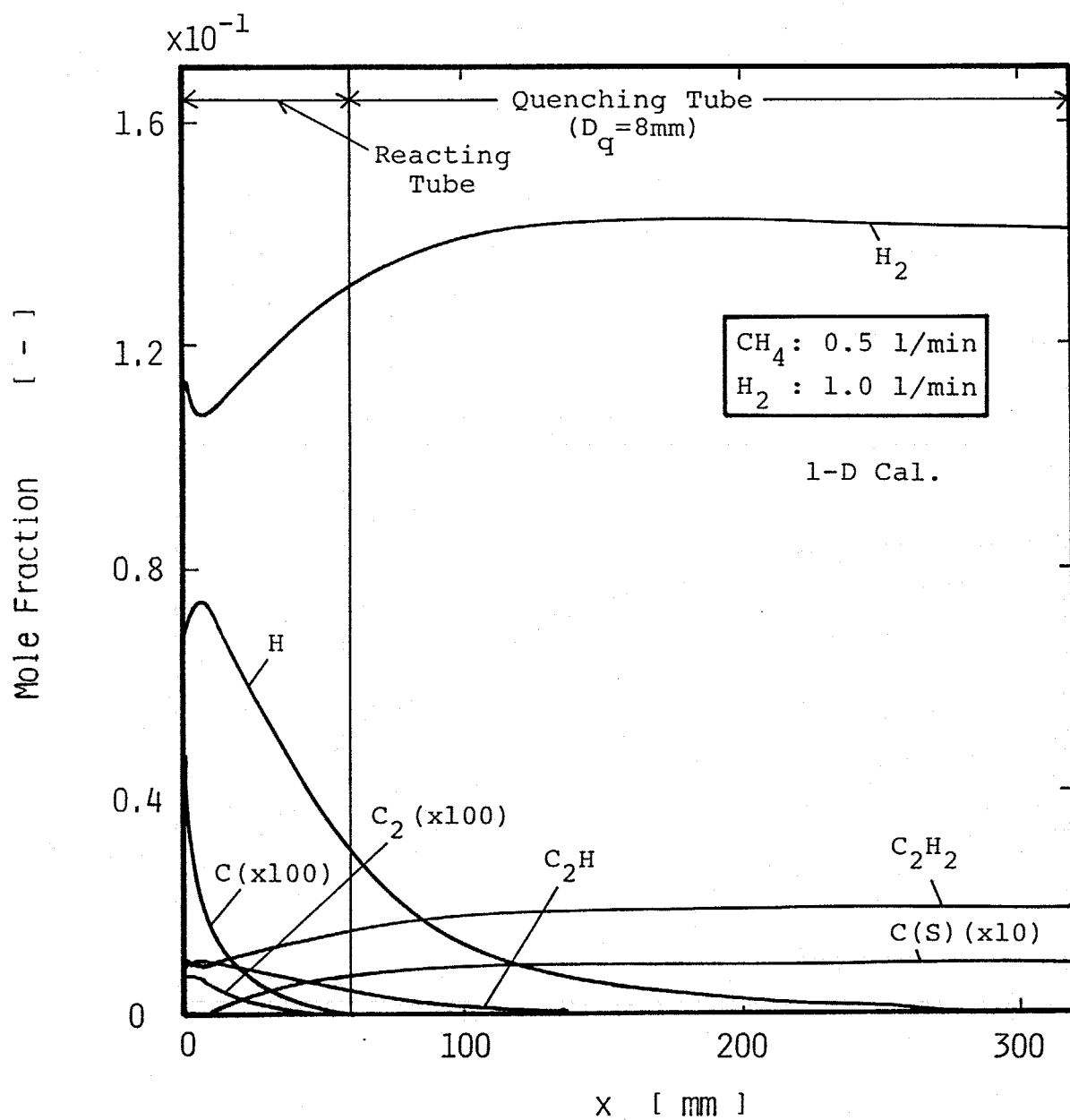


Fig.6-17 Calculated profiles of mole fractions;
 H₂ flow rate = 1.0 l/min.

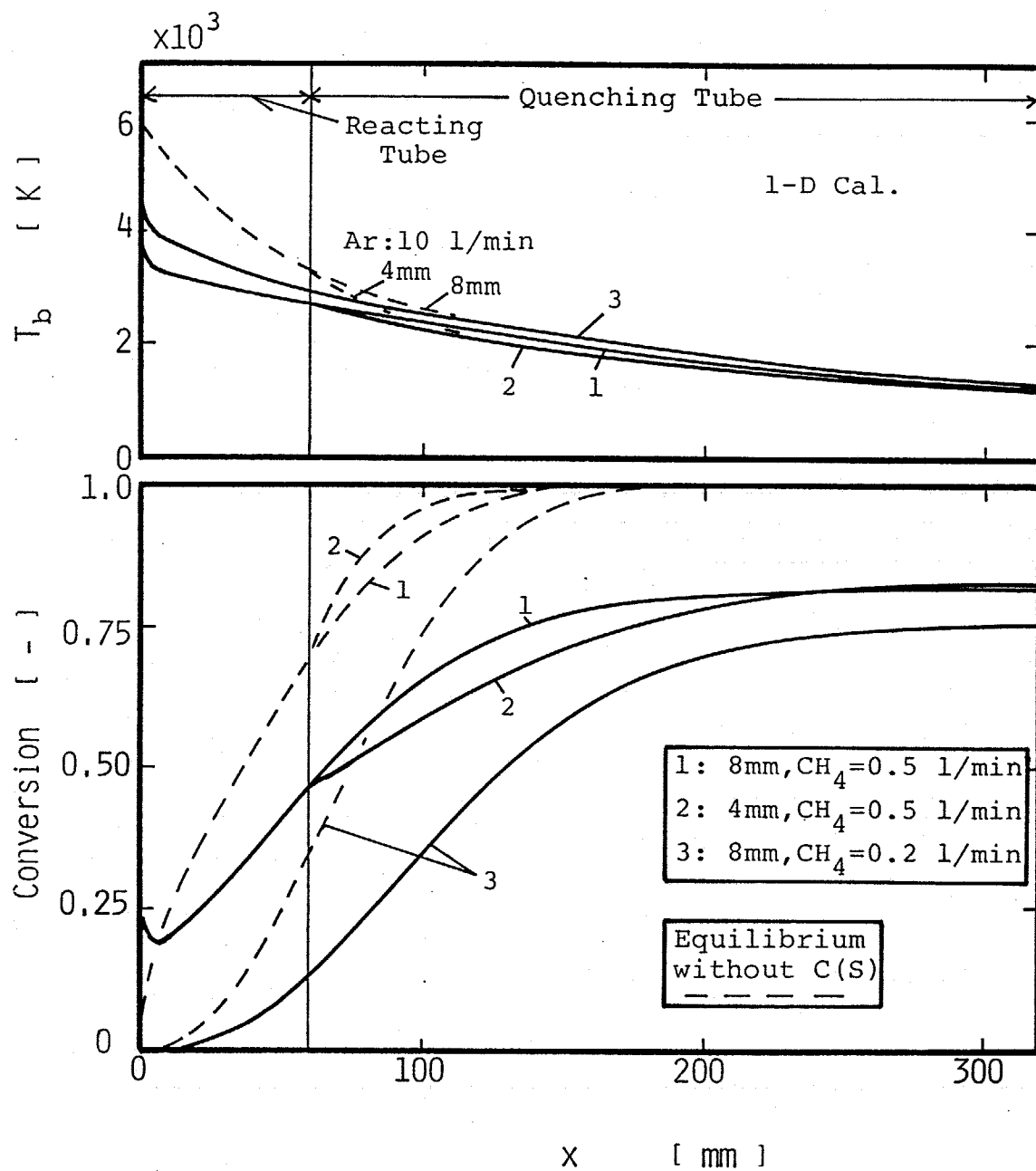


Fig.6-18 Calculated profiles of conversions into C_2H_2 and temperature; CH_4 flow rate = 0.5 l/min.

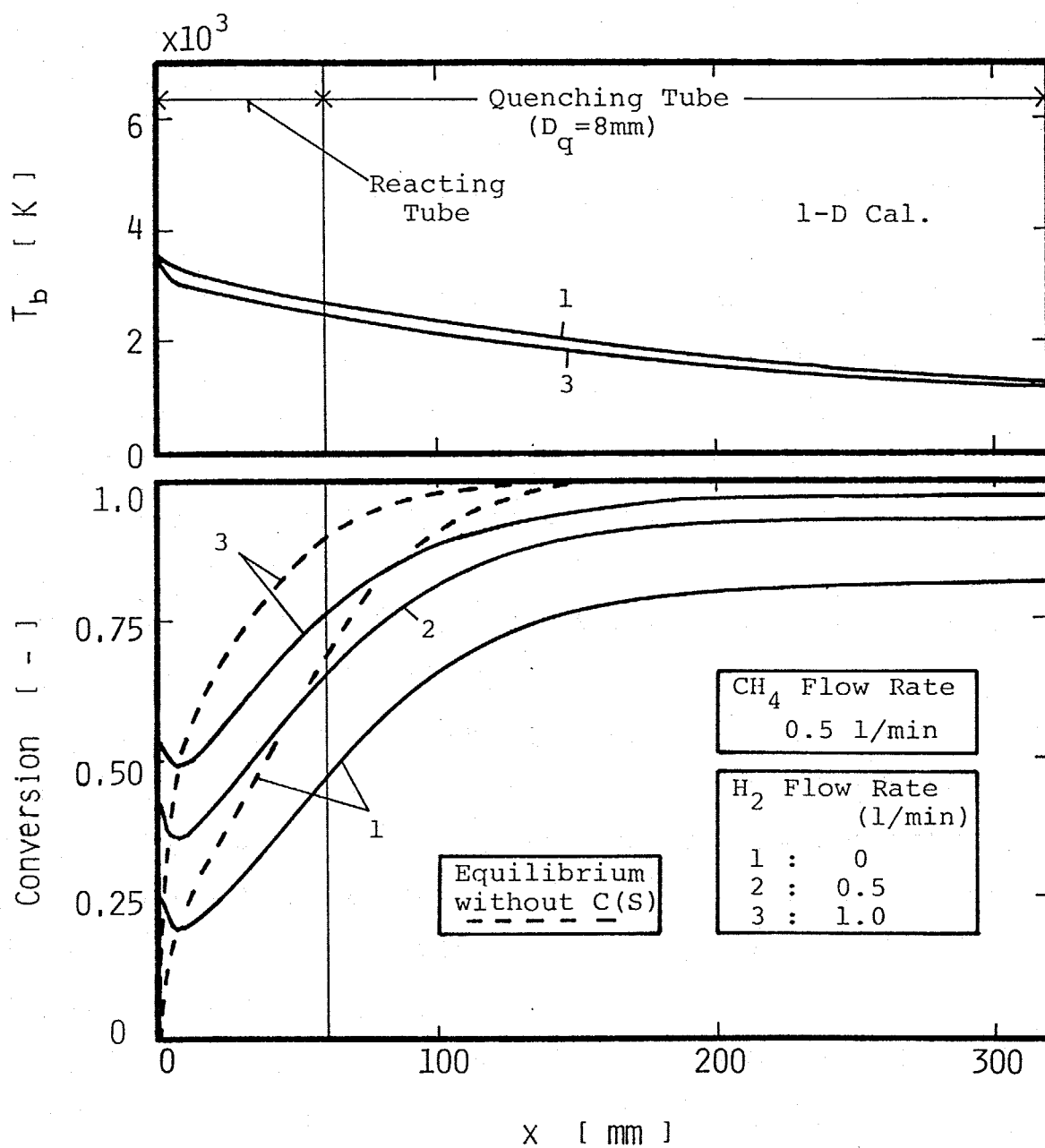


Fig.6-19 Calculated profiles of conversions into C_2H_2 and temperature; H_2 flow rate = 1.0 l/min.

上昇するが高温で C_2H_2 が分解するために1度下がりその後増加する。クエンチング管の差はクエンチング管入口付近でみられるが、最終的には一致している。これは $C(S)$ はほとんど反応管で生成されるためと思われる。つまり、クエンチング管内で新しい炭素粒子の生成や成長化学種 G による成長はあまり行われないうちに、反応管出口で存在するほとんどの C_2H はより安定な C_2H_2 に変化するが、冷却速度の違いによってこの変化の速度は違うため、軸方向の位置で差がみられるものの最終的には同じになると考えられる。

温度については、 CH_4 の分解によって大きく温度が下がっていることがわかる。平衡組成との関係は傾向は似ているが一致はしていない。これは点線は $C(S)$ が存在しない場合のものである。また逆に $C(S)$ が存在する場合には、 C_2H_2 への平衡転化率はFig. 6-3 でみられたように高い値を持たないので、これとも一致しないことは明かであろう。

H_2 を添加した場合(Fig.6-19)は反応初期での転化率が高く、 H_2 による化学的な効果がみられている。

CH_4 流量に対する実験と計算の比較を Fig.6-20に示す。流量の多いところでの違いの原因の1つとして、第4章で述べたように C_2H_2 や C_2H は高温で分解してしまうために1次元モデルの解析では無理があることが考えられる。 H_2 の添加流量に対する実験と計算の比較がFig.6-21である。値は多少異なるが H_2 の増加にともない転化率が上昇している傾向は一致している。

次に生成した粒子の粒径分布の結果について説明する。Fig.6-22より生成した粒子が凝集して大きくなっていく様子がわかる。クエンチング管が4mmの場合(Fig.6-23)、 CH_4 の流量が違う場合(Fig.6-24)、 H_2 を添加した場合(Fig.6-25)のどの場合もそれほど大きな違いはない。

Fig.6-26にクエンチング管出口での粒子の分布を示す。滞留時間が短い $D_q=4mm$ では粒径が小さい傾向があり、 H_2 を加えた場合にも核である C_2 の生成が少ないために粒径が小さい傾向がある。この結果

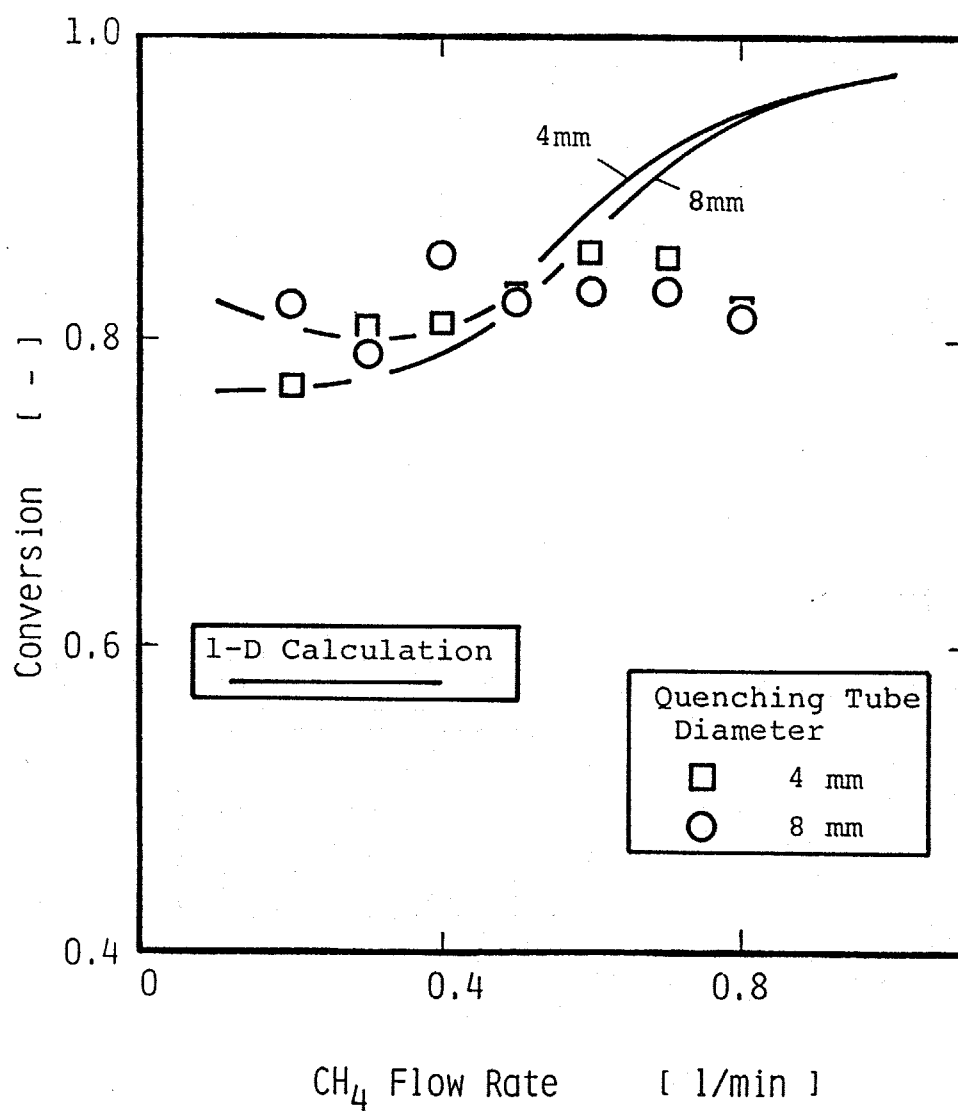


Fig.6-20 Calculated and experimental results of conversions into C₂H₂ with CH₄ flow rate.

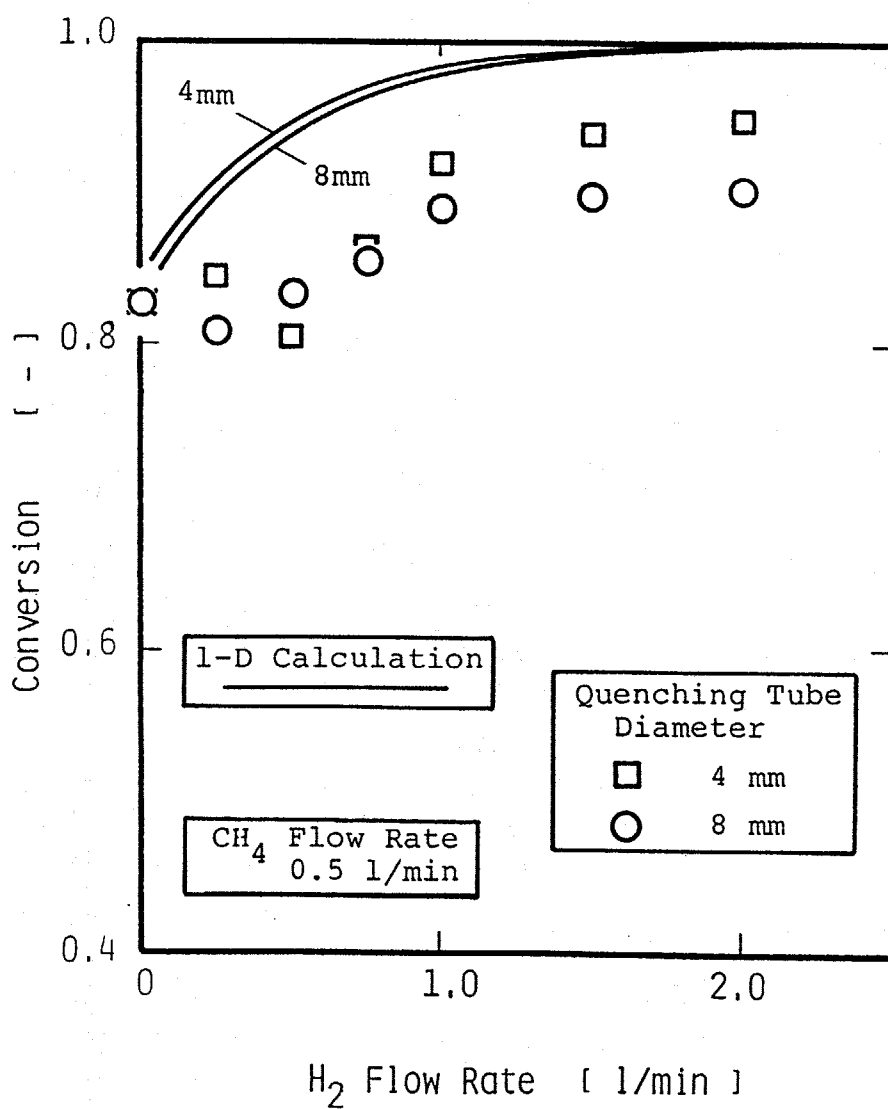


Fig.6-21 Calculated and experimental results of conversions into C₂H₂ with H₂ flow rate.

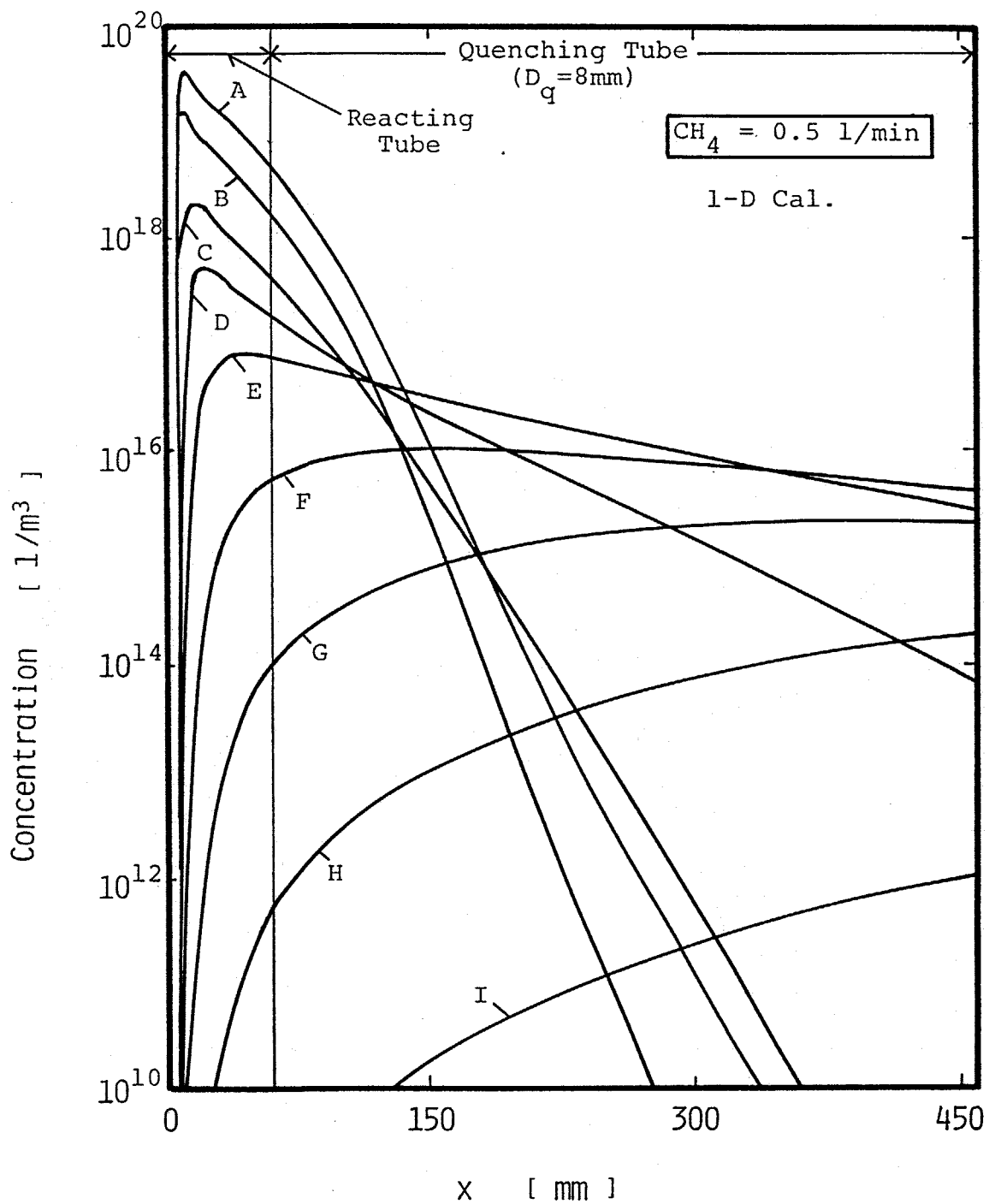


Fig.6-22 Concentration profiles of particle classes;
CH₄ flow rate = 0.5 l/min, D_q = 8 mm.

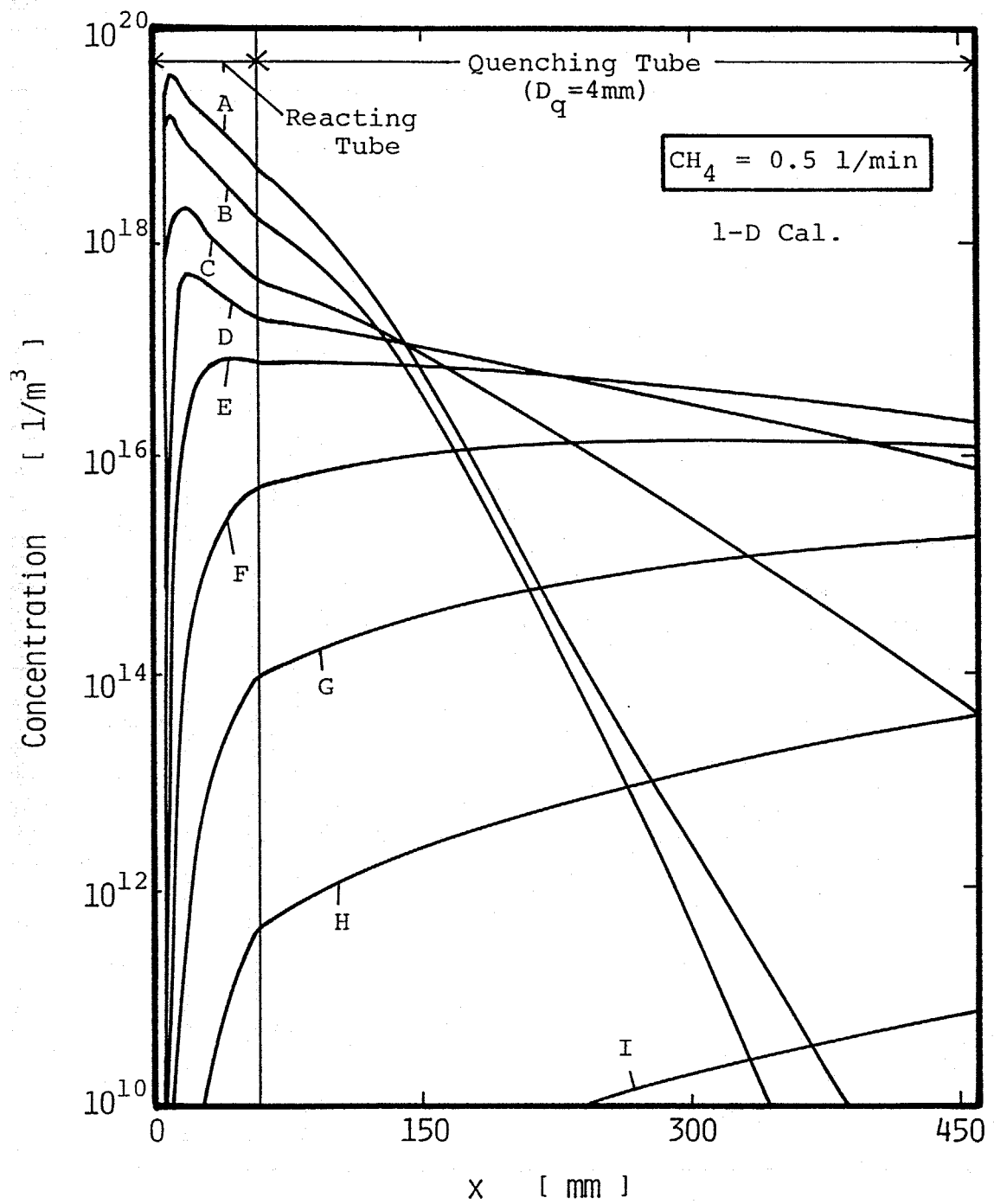


Fig.6-23 Concentration profiles of particle classes;
CH₄ flow rate = 0.5 l/min, D_q = 4 mm.

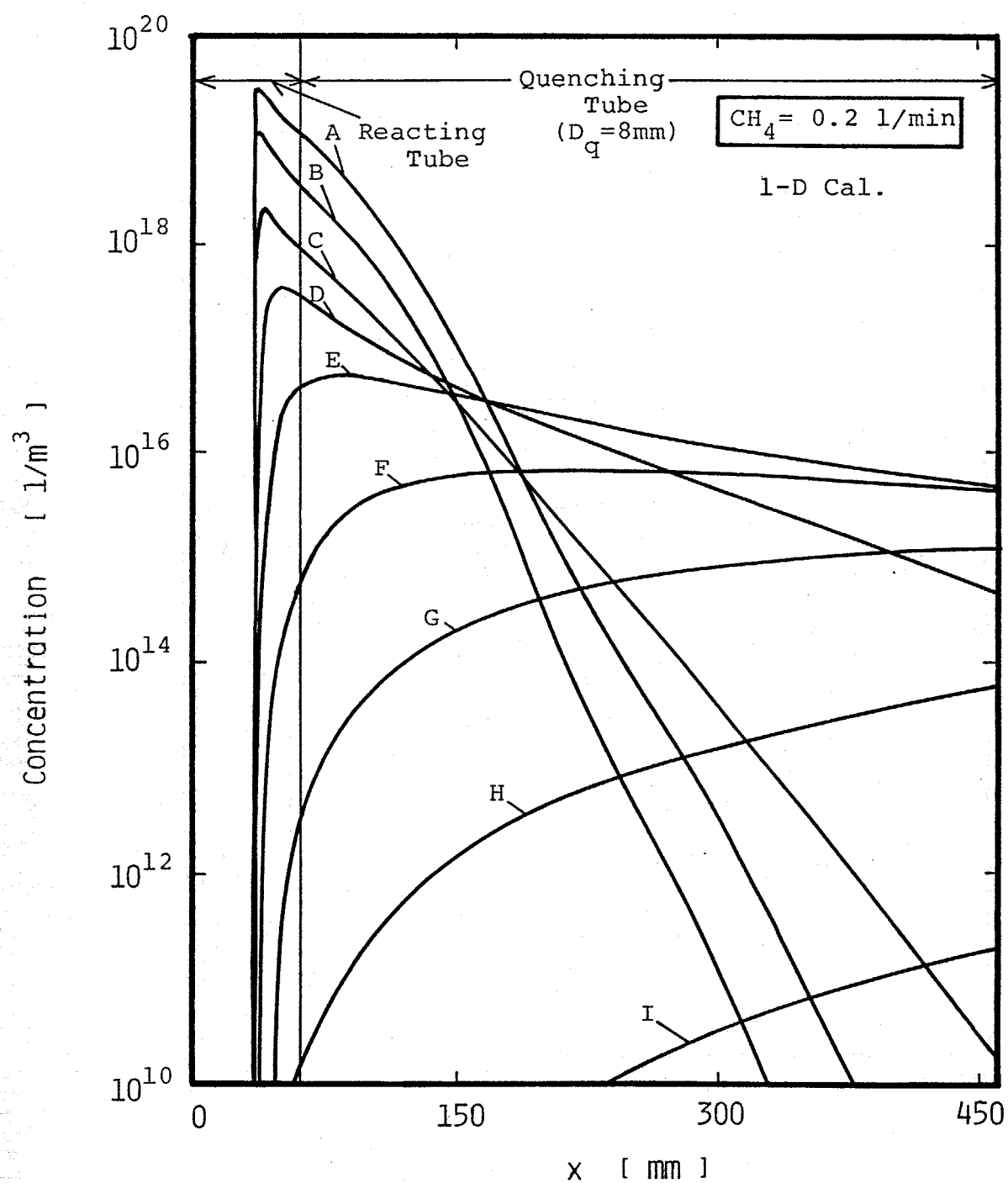


Fig.6-24 Concentration profiles of particle classes;
CH₄ flow rate = 0.2 l/min, D_q = 8 mm.

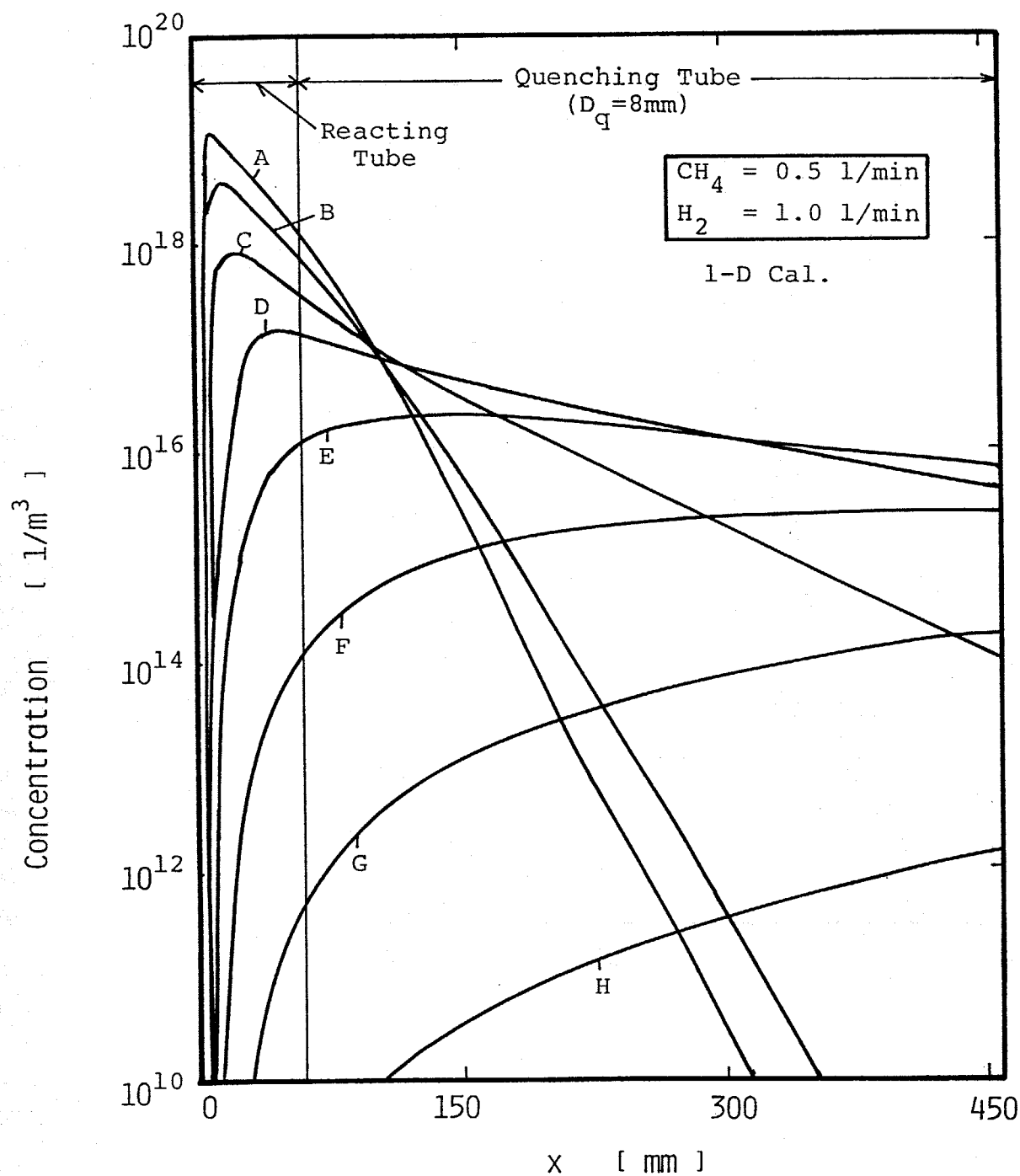


Fig.6-25 Concentration profiles of particle classes;
H₂ flow rate = 1.0 l/min, D_q = 8 mm.

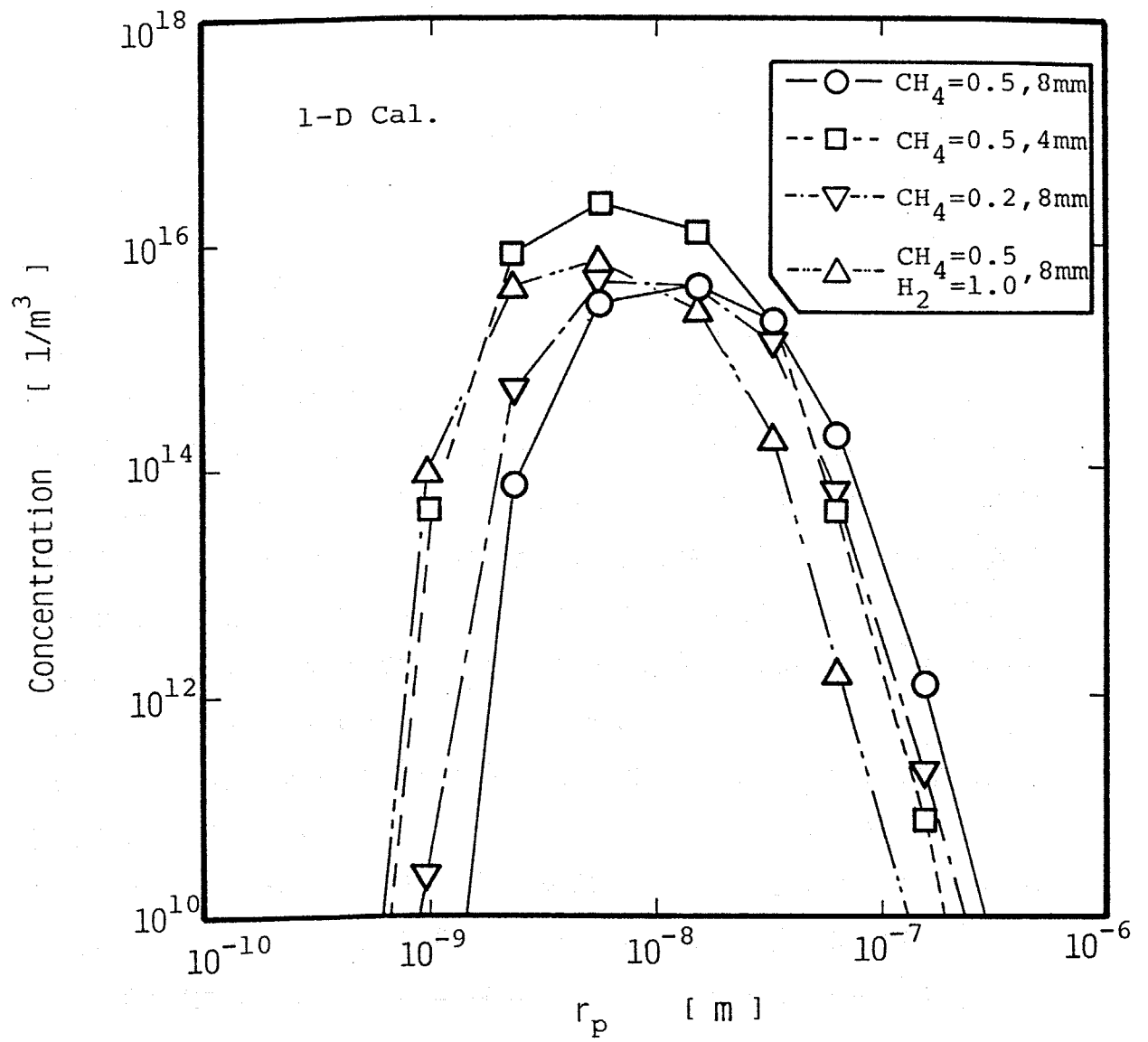


Fig.6-26 Distributions of particle classes.

から、冷却速度をさらに速めたり、 H_2 の供給量をさらに増加させると、粒径はより小さくなると予想され、粒径への物理的、化学的制御が行われると考えられる。ところで、この計算条件の範囲ではどの場合も粒子の半径は1~100nmぐらいの分布で約10nmのものが多い。これはSEM写真やTEM写真でみられた結果と一致している。

このように、 CH_4 分解による C_2H_2 合成反応の(1-D)解析結果は実験結果とのよい一致はみられないが粒径や傾向が一致しており、反応機構の解析にはある程度有効であるといえる。

6. 5 重油分解

ここでは重油の分解によって C_2H_2 の合成を行った結果について述べる。重油の成分はほとんどCとHであり、熱プラズマのような高温では結合がばらばらになってすべてCとHになれば CH_4 の分解と同様に取り扱いができると予想される。そして重油の軽質化、有効利用が望まれているなかで、この実用化の可能性も検討するため、実験を行った。実験には取り扱いのしやすい、また硫黄分の少ないA重油を用いた。この物性値をTable 6-6に示す。これよりA重油はほとんどCとHからできていることがわかる。

Fig.6-27 にA重油を用いたときの平衡転化率を示す。傾向は CH_4 の場合と同じである。

実験条件をTable 6-7に示す。なお、CとHの比率より重油 0.39 ml/min、 H_2 0.5 l/minで CH_4 0.5 l/minとほぼ同じ条件になる。

Fig.6-28に結果を示す。縦軸は重油中のCの量に対する生成した各成分のモル比である。これも CH_4 分解で H_2 を添加した場合と同様な傾向がみられている。なお、クエンチング管出口では液状のものはみられず重油は完全に分解されているものと考えられた。また、 CH_4 等のごく微量生成していた。

転化率($\theta_{C_2H_2}$)をFig.6-29に示す。 H_2 流量の増加とともに転化率は上昇し、これは CH_4 の場合と同じである。違う点は重油の供給量が少ないと転化率が高いことと、転化率が約2800~3000Kでの平衡

Table 6-6 Properties of A-heavy oil

Elementary analysis (wt.%)	C :	87.0
	H :	12.6
	N :	0.4
Average molecular weight		226
Specific gravity		0.8667

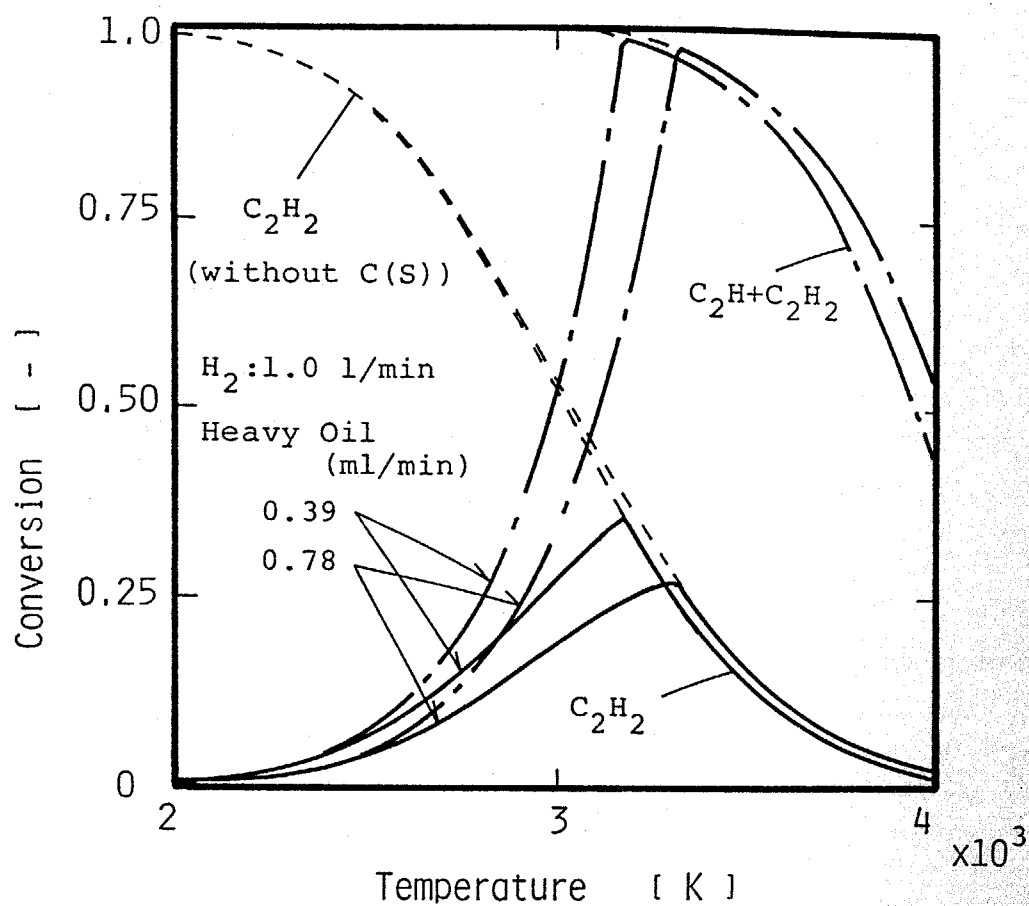


Fig.6-27 Thermal equilibrium conversions into C_2H_2 and $C_2H_2 + C_2H$ with heavy oil flow rate.

Table 6-7 Experimental conditions
(heavy oil decomposition)

Ar jet gas flow rate	10 l/min (7.4×10^{-3} mol/s)
A-heavy oil feed rate	0.39, 0.78 ml/min
H ₂ flow rate	0-2.0 l/min ($0.-1.5 \times 10^{-3}$ mol/s)
Reacting tube length	50 mm
inner diameter	8 mm
Quenching tube length	400 mm
inner diameter	4,8 mm

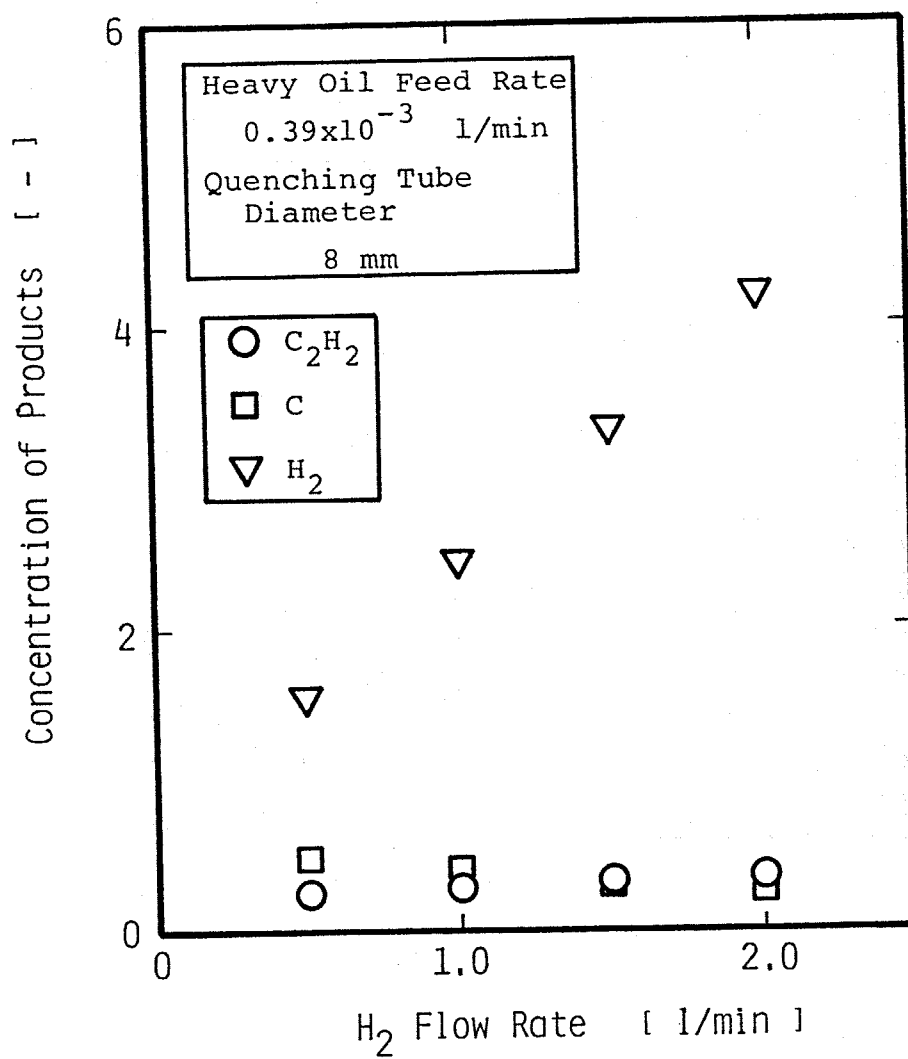


Fig.6-28 Concentrations of products with heavy oil feed rate.

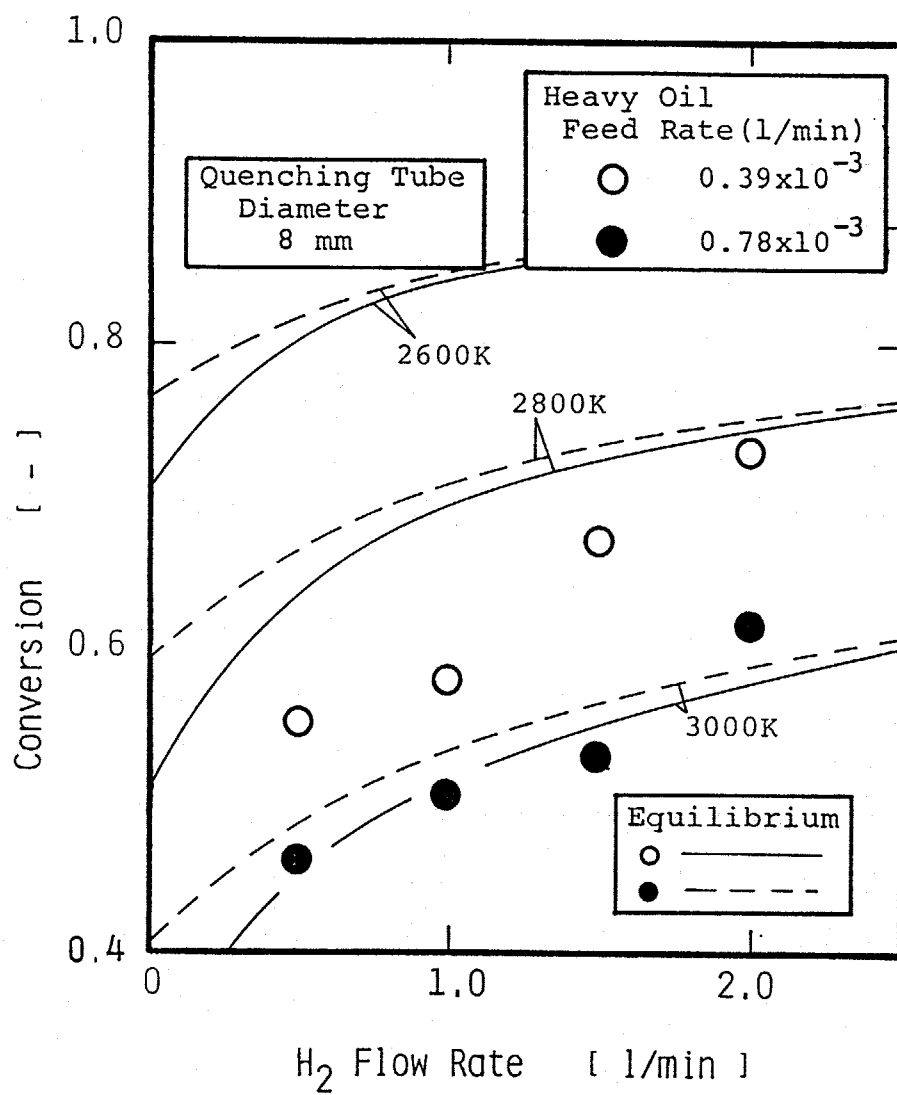


Fig.6-29 Experimental results of conversions into C₂H₂ with heavy oil feed rate.

転化率の値に等しく、 CH_4 の分解よりも C_2H_2 の生成量が少なくかわりに $\text{C}(\text{S})$ が多く生成していることである。

すすのSEM写真をFig.6-30に示す。 CH_4 の場合と違いはみられない。X線回折結果(Fig.6-31)もはっきりとしたピークはみられず CH_4 の場合同様にアモルファス状と推測される。Table 6-8 は元素分析の結果であるがほとんどCでできている。このようにすすの分析では CH_4 の分解で生成したすすと大きな違いはみられなかった。

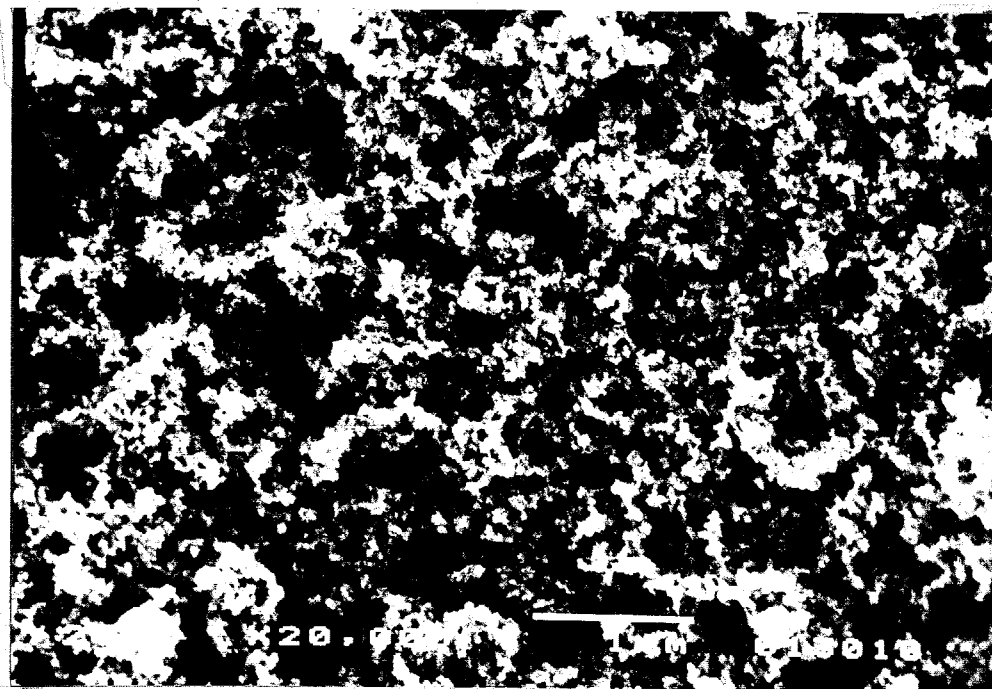
次に 6.3節で述べた平衡組成からの推算を行った。 $\text{C}(\text{S})$ の析出温度をFig.6-32に、結果をFig.6-33に示す。図を見ると傾向は一致しているが推算値は実験値よりも高い。これより、重油の分解は CH_4 の分解と違うことが推測される。しかし、すすの分析より生成したすすは同一と考えられ、また実験において、重油の供給口に重油の噴霧燃焼でみられるカーボンフラワー¹⁰³⁾に似たものが生成しており、これらから、重油が反応管壁を伝わってよく混合されなかったり、また重油の分解エネルギーが大きいのでプラズマの温度を下げ重油すべてが分解しきれず、重油の一部は別なルートで炭素が生成され、残りの部分は CH_4 の分解と同じ機構で分解が行われていることが考えられる。したがって、混合をよくしたり、供給エネルギーを増加することによってさらに転化率があげられると予想される。

このように重油の分解によって C_2H_2 を生成することができた。実用化については、効率との関連もあるが H_2 熱プラズマの利用などでさらに効率を上げられると考えられるので、十分可能性があると思われる。

6. 6 要約

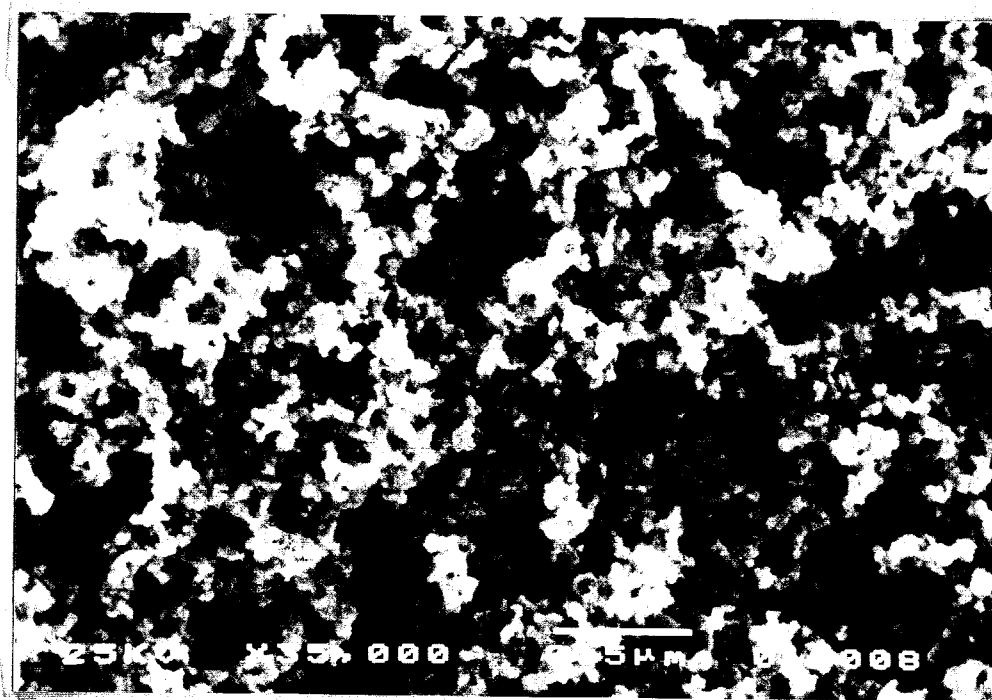
以下に本章の内容を要約する。

- (1) CH_4 の熱プラズマ分解を行い C_2H_2 を合成し、 H_2 添加による転化率の影響を検討した。
- (2) H_2 の添加により C_2H_2 への転化率は上昇し、 $\text{C}(\text{S})$ を減少させ、添



(a)

1000nm



(b)

500nm

Fig.6-30 SEM micrographs of soot at quenching tube wall; heavy oil feed rate = 0.39 ml/min, H_2 flow rate = 1.0 l/min.

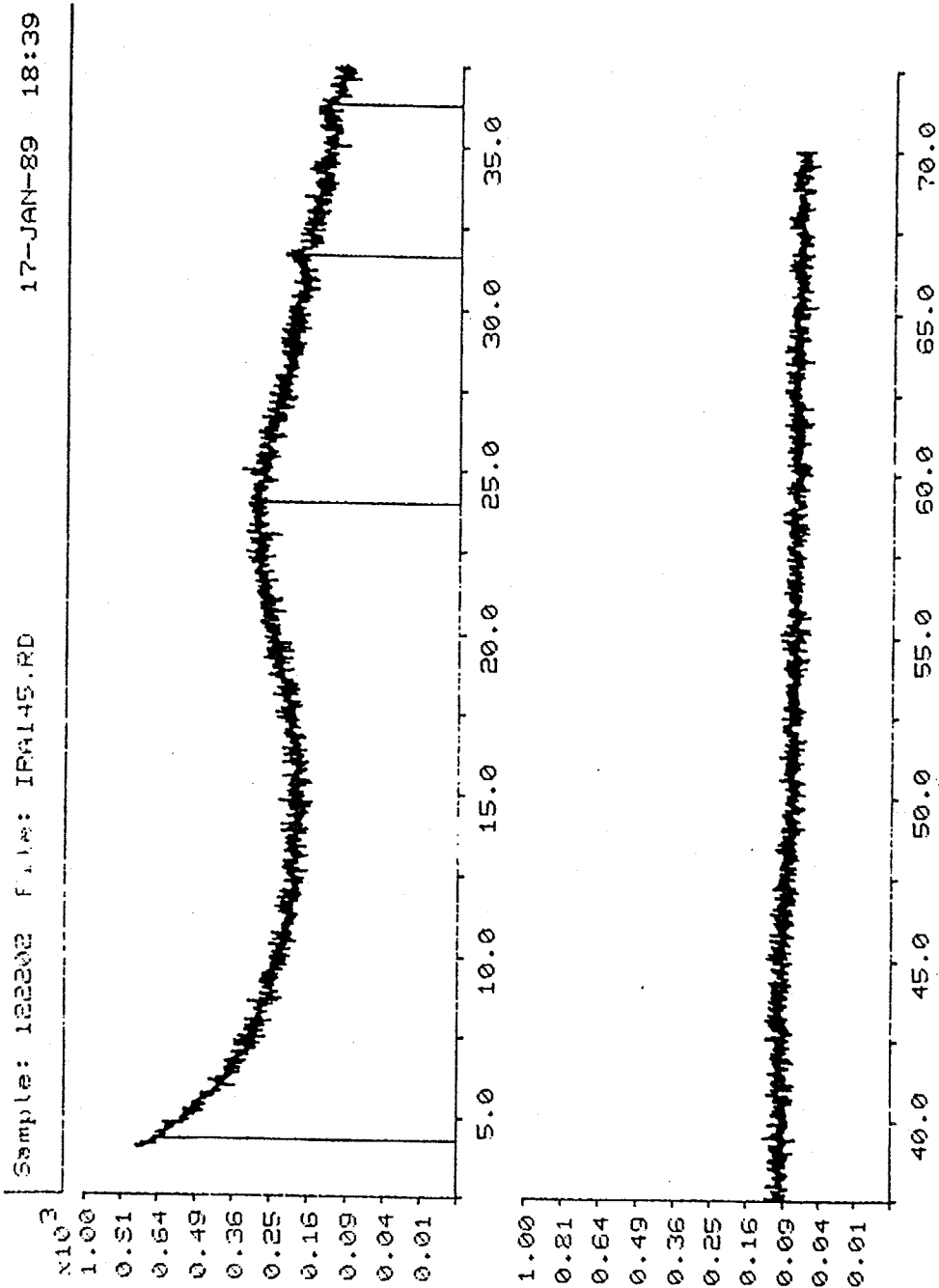


Fig.6-31 X-ray diffraction pattern of soot at quenching tube wall;
heavy oil feed rate = 0.39 ml/min,
 H_2 flow rate = 1.0 l/min.

Table 6-8 Results of elementary analysis of soot
in heavy oil decomposition

D _g (mm)	H.V. (ml/min)	H ₂ (l/min)	Position	Results(wt.%)			
				C	H	N	Ash
8	0.39	1.0	entrain.	97.85	0.10	0.00	0.00
			R.Tube	98.66	0.24	0.00	0.00
			Q.Tube	96.11	0.78	0.00	5.60

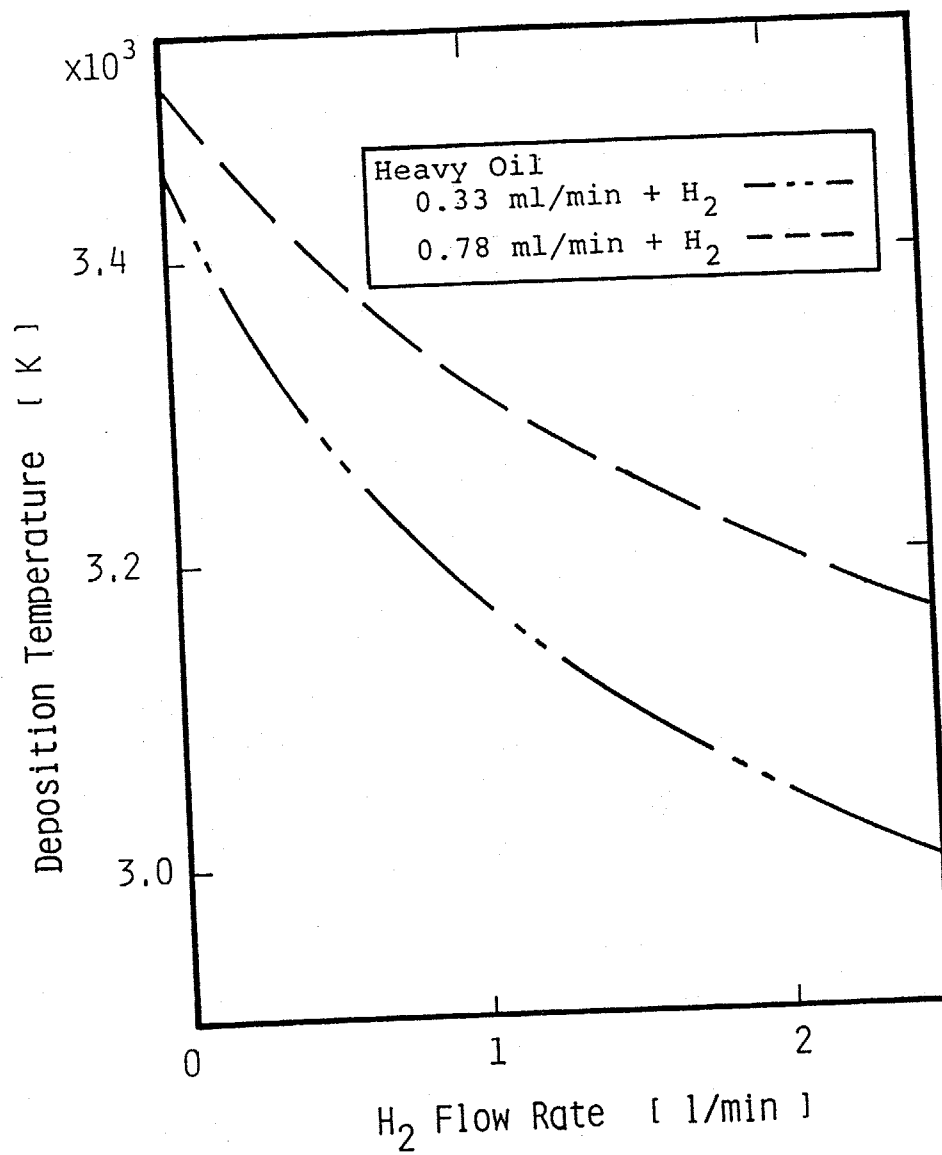


Fig.6-32 Deposition temperature with H₂ flow rate.

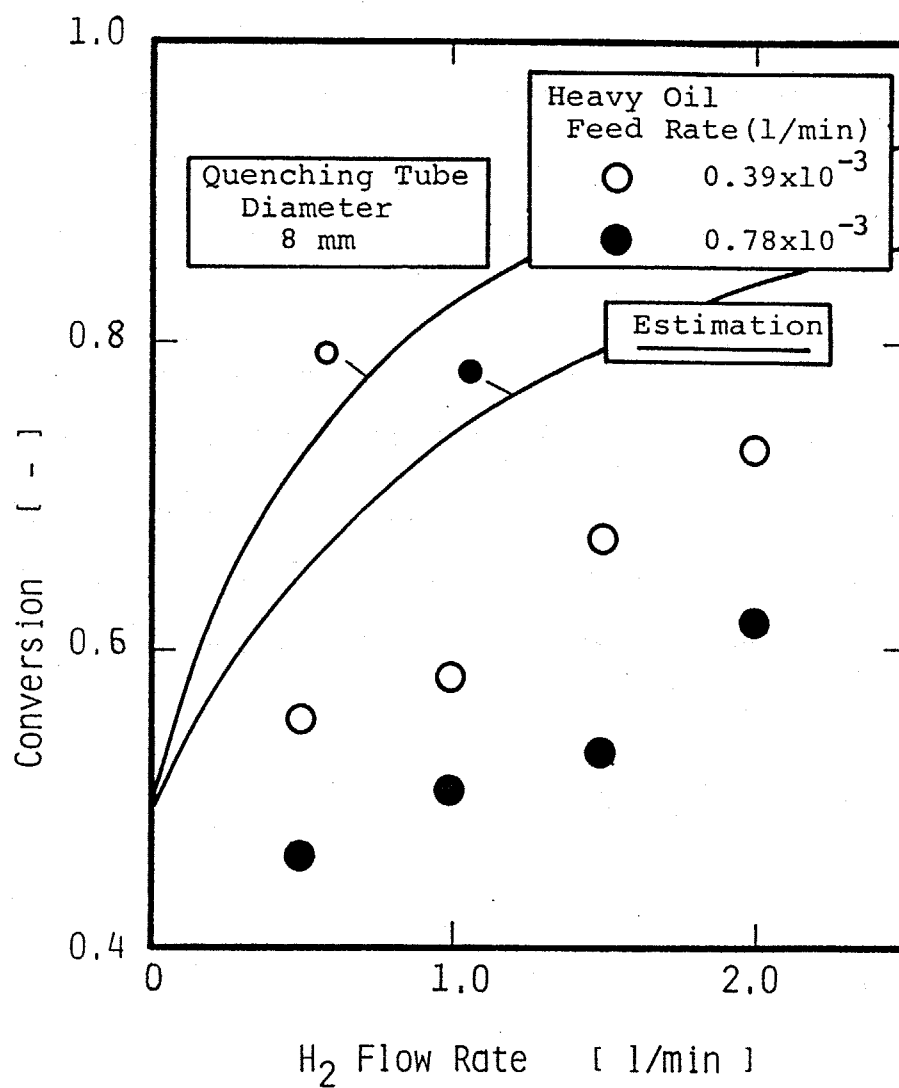


Fig.6-33 Estimated and experimental results of conversions into C_2H_2 with heavy oil feed rate.

加による化学的効果がみられ、反応の化学的制御が行われた。
また、熱的クエンチングの違いは小さかった。

- (3) $C(S)$ の生成を考慮にいたした反応の1次元数値解析を行い、その結果、転化率は実験値とよい一致はみられなかったものの傾向や粒径は一致し、 H_2 を添加することで転化率が上昇するのは核となる C_2 が減少するためと考えられた。また、熱的クエンチングの差がみられないのは、 $C(S)$ の生成量は反応管内で決定されるためと考えられた。
- (4) この解析により粒径分布も物理的、化学的制御を受けると考えられた。
- (5) C_2H をこの反応系の重要な化学種(key Specie)であると考え、簡単なモデルを立て実験結果を説明することができた。
- (6) 重油を分解した結果、 C_2H_2 が生成され、また、すすの分析によって少なくとも重油の一部は CH_4 と同様な機構で反応していると推測され、この方法の実用化の可能性を示唆した。

<PART 3>

クエンチング過程

この部では熱プラズマプロセスで重要な過程の一つであるクエンチング過程について考察した。まず、熱的クエンチング過程を評価する方法として、クエンチング温度を用いた推算法を提案した（第7章）。そして、熱的クエンチングより効果が大きいと考えられる化学的クエンチングについてその考え方を述べる（第8章）。

第7章 クエンチング温度による推算法

この章では熱プラズマプロセスでの熱的クエンチング過程に注目し、そこで行われる反応と冷却の速度より決まるクエンチング温度により転化率を推算する方法について説明する。前述した(1-D)や(2-D)の計算は非常に大変であり、計算はすべて大型コンピュータによって行うことが必要である。したがって、もう少し簡単にパーソナルコンピュータでも処理できるような評価法としてこの方法を提案する。この方法は、冷却速度を代表させるものとして冷却時定数 τ_c 、反応速度を代表させるものとして反応時定数 τ_r を求め、これらの2つの時定数よりクエンチング温度を求めて転化率を推算するものである。以下に詳細を述べる。

7. 1 冷却時定数 τ_c 。

冷却時定数 τ_c の算出は以下のように行った。クエンチング管内でのエネルギーバランスは

$$-\dot{m}C_{p,b}dT_b = \pi D\alpha(T_b - T_w)dx \quad (7-1)$$

これより

$$\frac{dT_b}{dx} = -(T_b - T_w) \frac{\pi D\alpha}{\dot{m}C_{p,b}} \quad (7-2)$$

ここで

$$u_b = \frac{dx}{dt} \quad (7-3)$$

であるからEq.(7-2)は

$$\frac{dT_b}{dt} = -(T_b - T_w) \frac{\pi D \alpha u_b}{\dot{m} C_{p,b}} \quad (7-4)$$

となる。また、

$$\alpha = Nu \cdot k / D \quad (7-5)$$

$$\dot{m} = \frac{\pi}{4} D^2 \rho_b u_b \quad (7-6)$$

を用いて Eq.(7-4) は

$$\frac{dT_b}{dt} = -(T_b - T_w) \frac{4Nu \cdot k}{\rho_b C_{p,b} D^2} \quad (7-7)$$

と変形できるので、したがって冷却時定数 τ_c は

$$\tau_c = \frac{\rho_b C_{p,b} D^2}{4Nu \cdot k} \quad (7-8)$$

で求められる。この時定数の算出に用いる物性値の計算は3.3.3.で説明した方法と同じである。またNu数は層流、管壁温度一定のときの値である3.65を用いた。

7. 2 反応時定数 τ_r

本研究では熱プラズマ管内流中のガス反応に注目しているので、反応時定数は以下に示すように反応速度を求めるときに用いられる緩和法^{104,105)}を参考にして求めた。ここではC-O系を例にとって説明する。

今、 $T=T_1$ で平衡状態にあると仮定する。そして $T_2=T_1+\Delta T$ ($\Delta T \ll T_1$) だけ温度が変化したとすると系は T_2 での平衡へ向い、その速度から反応時定数を求める。Table 3-2における反応を考えるとCO₂に関して

$$\begin{aligned} \frac{d(C_{CO_2,e} + \Delta_{CO_2})}{dt} = & \\ & -k_{1f}C_{M,e}(C_{CO_2,e} + \Delta_{CO_2}) + k_{1r}C_{M,e}(C_{CO,e} + \Delta_{CO})(C_{O,e} + \Delta_O) \\ & -k_{2f}(C_{CO_2,e} + \Delta_{CO_2})(C_{O,e} + \Delta_O) + k_{2r}(C_{CO,e} + \Delta_{CO})(C_{O_2,e} + \Delta_{O_2}) \end{aligned} \quad (7-9)$$

となる。ここで2次の微小項は省略し、また平衡状態の仮定から

$$k_{1f}C_{M,e}C_{CO_2,e} = k_{1r}C_{M,e}C_{CO,e}C_{O,e} \quad (7-10)$$

$$k_{2f}C_{CO_2,e}C_{O,e} = k_{2r}C_{CO,e}C_{O_2,e} \quad (7-11)$$

$$\frac{dC_{CO_2,e}}{dt} = 0 \quad (7-12)$$

より、Eq.(7-9)は

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta_{CO_2}}{dt} = & [-k_{1f}C_{M,e} - k_{2f}C_{O,e}]\Delta_{CO_2} + [k_{1r}C_{M,e}C_{O,e} + k_{2r}C_{O_2,e}]\Delta_{CO} \\ & + [k_{1r}C_{CO,e}C_{M,e} - k_{2f}C_{CO_2,e}]\Delta_O + [k_{2r}C_{CO,e}]\Delta_{O_2} \end{aligned} \quad (7-13)$$

となる。同様にしてOに関して

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta_O}{dt} = & [k_{1f}C_{M,e} - k_{2f}C_{O,e}]\Delta_{CO_2} + [-k_{1r}C_{M,e}C_{O,e} + k_{2r}C_{O_2,e}]\Delta_{CO} \\ & + [-k_{1r}C_{M,e}C_{CO,e} - k_{2f}C_{CO_2,e} - 4k_{3f}C_{M,e}C_{O,e}]\Delta_O \\ & + [k_{2r}C_{CO,e} + 2k_{3f}C_{M,e}]\Delta_{O_2} \end{aligned} \quad (7-14)$$

で与えられる。COや Oに関して与えられるが、変化量に対する保存条件より

$$\frac{\Delta_{CO_2} + \Delta_{CO}}{\Delta_{Ar}} = \frac{F_{CO_2,0} + F_{CO,0}}{F_{Ar,0}} \quad (7-15)$$

$$\frac{2\Delta_{CO_2} + \Delta_{CO} + \Delta_O + \Delta_{O_2}}{\Delta_{Ar}} = \frac{2F_{CO_2, g} + 2F_{O_2, g}}{F_{Ar, g}} \quad (7-16)$$

$$\Delta_{Ar} + \Delta_{CO_2} + \Delta_{CO} + \Delta_O + \Delta_{O_2} = 0 \quad (7-17)$$

となり、この関係式を解くことによって Δ_{CO} や Δ_{O_2} は

$$\Delta_{CO} = b_{11}\Delta_{CO_2} + b_{12}\Delta_O \quad (7-18)$$

$$\Delta_{O_2} = b_{21}\Delta_{CO_2} + b_{22}\Delta_O \quad (7-19)$$

$$b_{11} = - \frac{2F_{Ar, g} + 2F_{CO_2, g} + 2F_{O_2, g}}{2F_{Ar, g} + 3F_{CO_2, g} + F_{CO, g} + 2F_{O_2, g}} \quad (7-20)$$

$$b_{12} = - \frac{F_{CO_2, g} + F_{CO, g}}{2F_{Ar, g} + 3F_{CO_2, g} + F_{CO, g} + 2F_{O_2, g}} \quad (7-21)$$

$$b_{21} = - \frac{F_{Ar, g} + F_{CO_2, g} + F_{CO, g}}{2F_{Ar, g} + 3F_{CO_2, g} + F_{CO, g} + 2F_{O_2, g}} \quad (7-22)$$

$$b_{22} = - \frac{F_{Ar, g} + 2F_{CO_2, g} + 2F_{CO, g}}{2F_{Ar, g} + 3F_{CO_2, g} + F_{CO, g} + 2F_{O_2, g}} \quad (7-23)$$

のように Δ_{CO_2}, Δ_O で表わすことができる。したがって、Eqs.(7-13, 14)は

$$\frac{d\Delta_{CO_2}}{dt} = - a_{11}\Delta_{CO_2} - a_{12}\Delta_O \quad (7-24)$$

$$\frac{d\Delta_O}{dt} = - a_{21}\Delta_{CO_2} - a_{22}\Delta_O \quad (7-25)$$

となる。ここで、係数 a_{ij} は

$$a_{11} = -[-k_{1r}C_{M, e} - k_{2r}C_{O, e} + b_{11}(k_{1r}C_{M, e}C_{O, e} + k_{2r}C_{O_2, e}) + b_{21}k_{2r}C_{CO, e}] \quad (7-26)$$

$$a_{12} = -[k_{1r}C_{C0,e}C_{M,e} - k_{2f}C_{C02,e} + b_{12}(k_{1r}C_{M,e}C_{O,e} + k_{2r}C_{O2,e}) + b_{22}k_{2r}C_{C0,e}] \quad (7-27)$$

$$a_{21} = -[k_{1f}C_{M,e} - k_{2f}C_{O,e} + b_{11}(-k_{1r}C_{M,e}C_{O,e} + K_{2r}C_{O2,e}) + b_{21}(k_{2r}C_{C0,e} + 2k_{3f}C_{M,e})] \quad (7-28)$$

$$a_{22} = -[-k_{1r}C_{M,e}C_{C0,e} - k_{2f}C_{C02,e} - 4k_{3r}C_{M,e}C_{O,e} + b_{12}(-k_{1r}C_{M,e}C_{O,e} + K_{2r}C_{O2,e}) + b_{22}(k_{2r}C_{C0,e} + 2k_{3f}C_{M,e})] \quad (7-29)$$

である。この2元一階微分方程式の解は2つの実根を $1/\tau_1$, $1/\tau_2$ とすると

$$\Delta_{C02} = A_{11}\exp(-\frac{t}{\tau_1}) + A_{12}\exp(-\frac{t}{\tau_2}) \quad (7-30)$$

$$\Delta_0 = A_{21}\exp(-\frac{t}{\tau_1}) + A_{22}\exp(-\frac{t}{\tau_2}) \quad (7-31)$$

となり、各濃度について2つの緩和時間を持つ減衰振動の式として表わされる。この2つの実根は係数の行列式

$$A = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} \quad (7-32)$$

の固有値となり、つまりAの固有方程式

$$\begin{vmatrix} a_{11} - \tau^{-1} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} - \tau^{-1} \end{vmatrix} = 0 \quad (7-33)$$

の2つの実根として与えられる。一方、 A_{ij} に関してはEq.(7-32)の行列の個々の固有値に対する固有ベクトルと、与えた温度差 ΔT によって決まる初期濃度差から求められる。

このようにC-O系では2つの時定数を有する減衰振動の式として表わすことができたので、反応時定数は与えた初期濃度差の $1/e$ になるまでの時間として求めた。したがって、反応時定数は存在する成分すべてに一つずつ求められることになる。

N-O系やC-O-H系についてはAppendixを参照されたい。

7. 3 クエンチング温度の算出

このように冷却速度を代表させるものとして冷却時定数 τ_c 、反応速度を代表させるものとして反応時定数 τ_r を算出した。ここで、 $\tau_c \gg \tau_r$ の状態では反応速度が冷却速度より速いので、反応系の温度が時間とともに低下しても系の組成はその時の系の温度の平衡組成をとるであろう。一方、 $\tau_c \ll \tau_r$ であるなら、反応速度が冷却速度に比べて遅いので、温度が下がっても組成は変化することができず、したがって組成が凍結されたままになる。また、 $\tau_c \approx \tau_r$ の場合は両者の速度とも無視できない状態となり、温度が下がってもその低下した時の温度の平衡組成にはならないが、反応速度がある値を持つためその組成は凍結されないと考えられる。そこで τ_c/τ_r の値がどのくらいで組成が凍結されるかを検討するために、次のような理想的な不可逆1次反応を考えた。



この反応で反応速度を

$$k_c = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (7-34)$$

とすると、1次反応の仮定から反応時定数はこの速度定数の逆数で与えられる。ここで初期温度 $T_{i,0}$ より壁温 T_w まで τ_c のスピードで冷却した場合の1秒後の組成を計算した¹⁾。

結果をFig.7-1に示す。横軸は反応(R-c)の活性化エネルギー、縦軸は τ_c/τ_r である。そして、転化率は

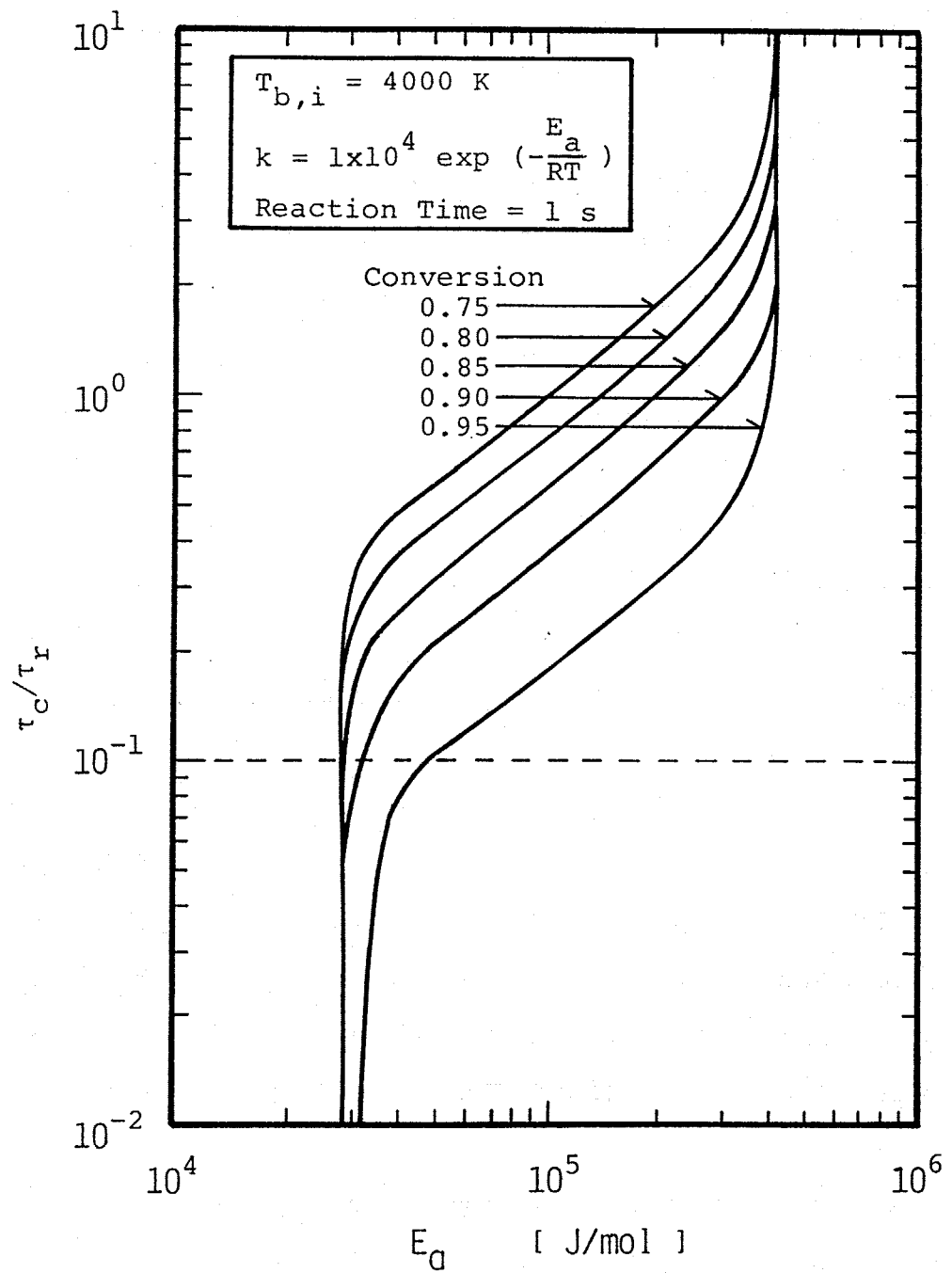


Fig.7-1 Variations of τ_c/τ_r with activation energy.

$$\theta_x = \frac{X_x}{X_{x,0}} \quad (7-35)$$

と定義した。つまり θ_x が大きいほど組成が凍結されていることになる。この図より反応の凍結度は反応の活性化エネルギーに大きく依存していることがわかる。たとえば活性化エネルギーが 10^5 J/mol の場合、85%の凍結を必要とするなら $\tau_c = 0.5 \tau_r$ の冷却速度で冷却すればよいことを示す。そして活性化エネルギーが $4 \times 10^5 \text{ J/mol}$ 以上であればどんなに遅い速度で冷却しても組成は凍結されており、これは初期温度において反応が遅いことを意味する。逆に $3 \times 10^4 \text{ J/mol}$ 以下ではどんなに速く冷却しても組成は凍結されず、これは壁温で反応速度が大きいことを示す。これに属する反応としてはラジカルの消滅反応があてはまるであろう。

さて、この図で点線で示した $\tau_c = 0.1 \tau_r$ 、つまり $10 \tau_c = \tau_r$ となる場合をみると $3 \times 10^4 \text{ J/mol}$ 以上の反応に関してはほとんど凍結状態にある。そこでこの基準を用いてクエンチング温度の算出を行った。つまり、各温度での平衡状態での τ_r 、 τ_c を求め、 τ_r が τ_c の10倍の値と等しくなった温度をクエンチング温度と定義した。

7. 4 推算結果

クエンチング温度というのはこの温度以上では反応速度が優位であり系は平衡状態、この温度以下では冷却速度が優位で凍結状態と考えられるので、最終の転化率がこの温度での平衡転化率に等しくなると考えられる。推算において、反応時定数 τ_r を求める際に与

*1 反応時間を 1ms や 100s とした場合形は変わらずに多少右や左にシフトするだけであった。そこで、反応時間 1s は τ_r よりも十分大きい値として決めた。A の値は τ_r が実際の反応時定数の値と同じぐらいになるように、また初期温度についても、実験でのクエンチング管入口温度よりも十分高い値として選んだ。

えた温度差は $\Delta T=5K$ とした。なお、 $\Delta T=2K$ で計算した結果も違いは0.5%以下であり、温度差の妥当性がいえるであろう。また、系に存在する成分数だけ τ_r が得られるが、転化率として注目しているのは CO_2 (または CO)や NO であるので τ_r は、 $C-O$ 系や $C-O-H$ 系では CO_2 の τ_r 、 $N-O$ 系では NO の τ_r を反応時定数とした。

7.4.1. CO_2 分解

Fig.7-2に CO_2 分解の場合の τ_r と $\tau_c \times 10$ の結果を示す。 τ_c は温度に対して大きな変化はしないが τ_r は変化が激しい。これは反応速度定数が温度の指数関数であるためである。また、 τ_c は CO_2 の流量の影響をほとんど受けていないのは Ar の流量が多いためであろう。図では τ_c を10倍してあるので τ_r との交点の温度がクエンチング温度となる。この温度での平衡転化率を最終の転化率として求め、実験値と比較したものがFig.7-3である。クエンチング管径が小さい4mmの場合と流量の多いところで違いはみられるが、その他では比較的一致している。この違いについて考えられる原因の1つは、実験でクエンチング管入口での温度がクエンチング温度より低くなっている可能性があることである。これは、(1-D)の計算で、 $D_0=6mm$ 、 $CO_2=1.5\text{ l/min}$ ではクエンチング管入口温度が2500KぐらいであるがFig.7-2でクエンチング温度は2800Kぐらいであり、また $D_0=4mm$ 、 $CO_2=0.5\text{ l/min}$ ではクエンチング管入口温度は2800Kぐらいであるが、クエンチング温度は約3200Kであることからいえる。

7.4.2. NO 合成

Fig.7-4に NO 合成の場合の τ_r と $\tau_c \times 10$ を示す。 τ_c は温度に対して変化がないが τ_r は大きな変化がみられる。約3200Kで τ_r が急激に小さくなっているのは、この温度付近で NO の平衡濃度が極大を示し、ここでは NO の濃度変化が非常に小さくなるためと考えられる。図から交点が3つ存在し、したがってクエンチング温度が3つ求められるが、一番低いものをクエンチング温度とした。これは高い方を考えるとその温度以降で反応速度が無視できない状態があり、組

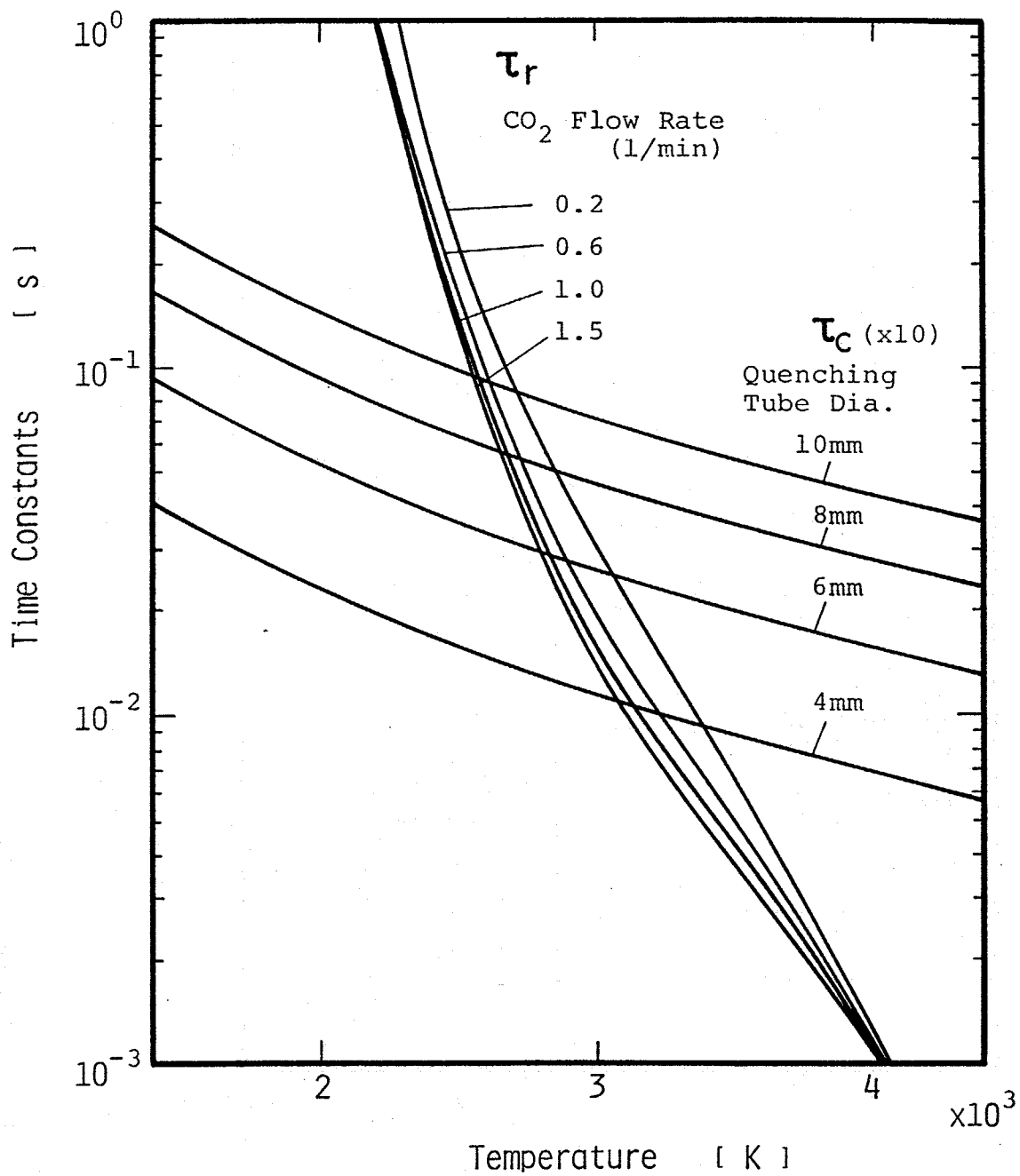


Fig.7-2 Reaction-rate and cooling-rate time constants for CO₂ decomposition.

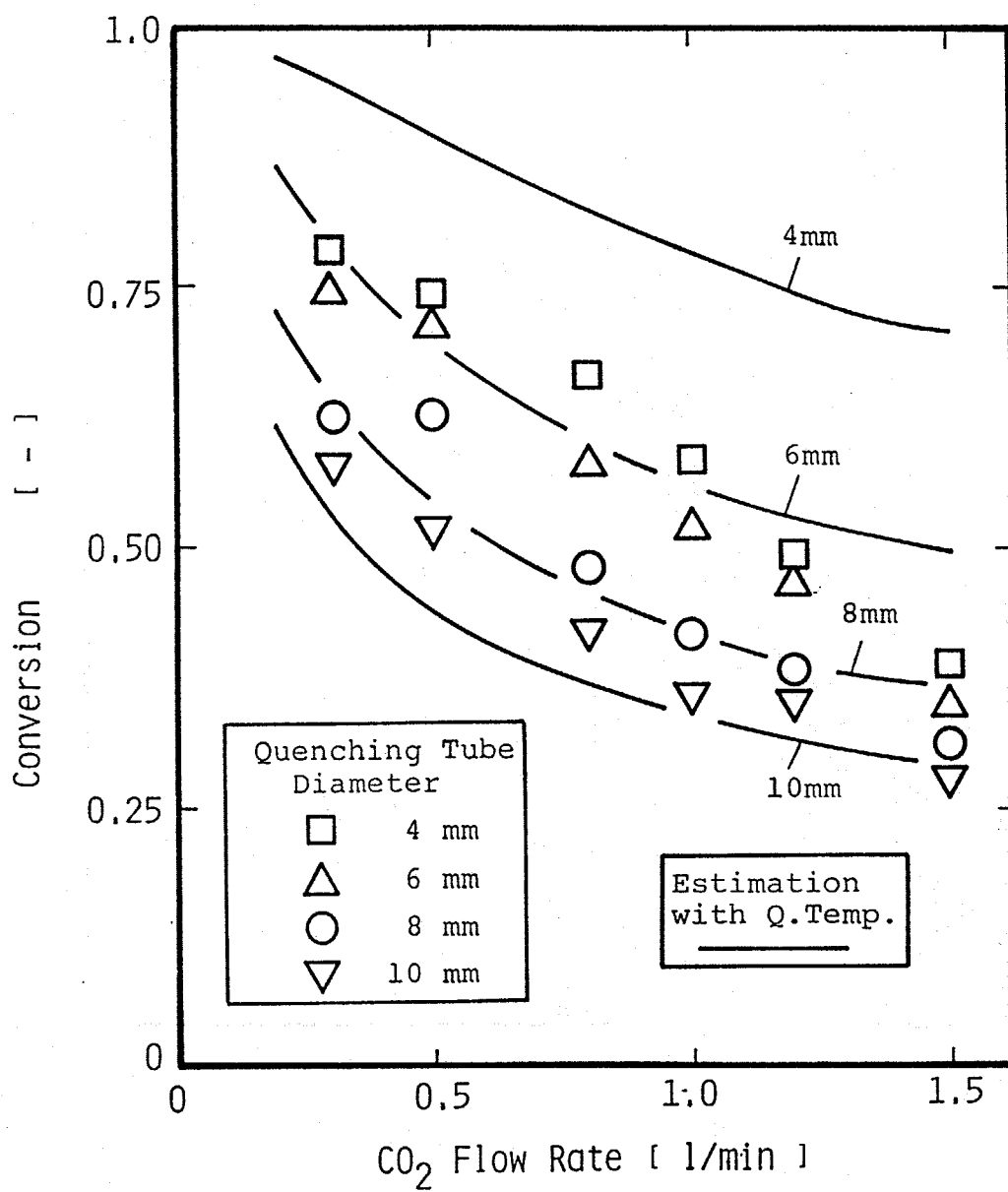


Fig.7-3 Estimated and experimental results of conversions with CO₂ flow rate.

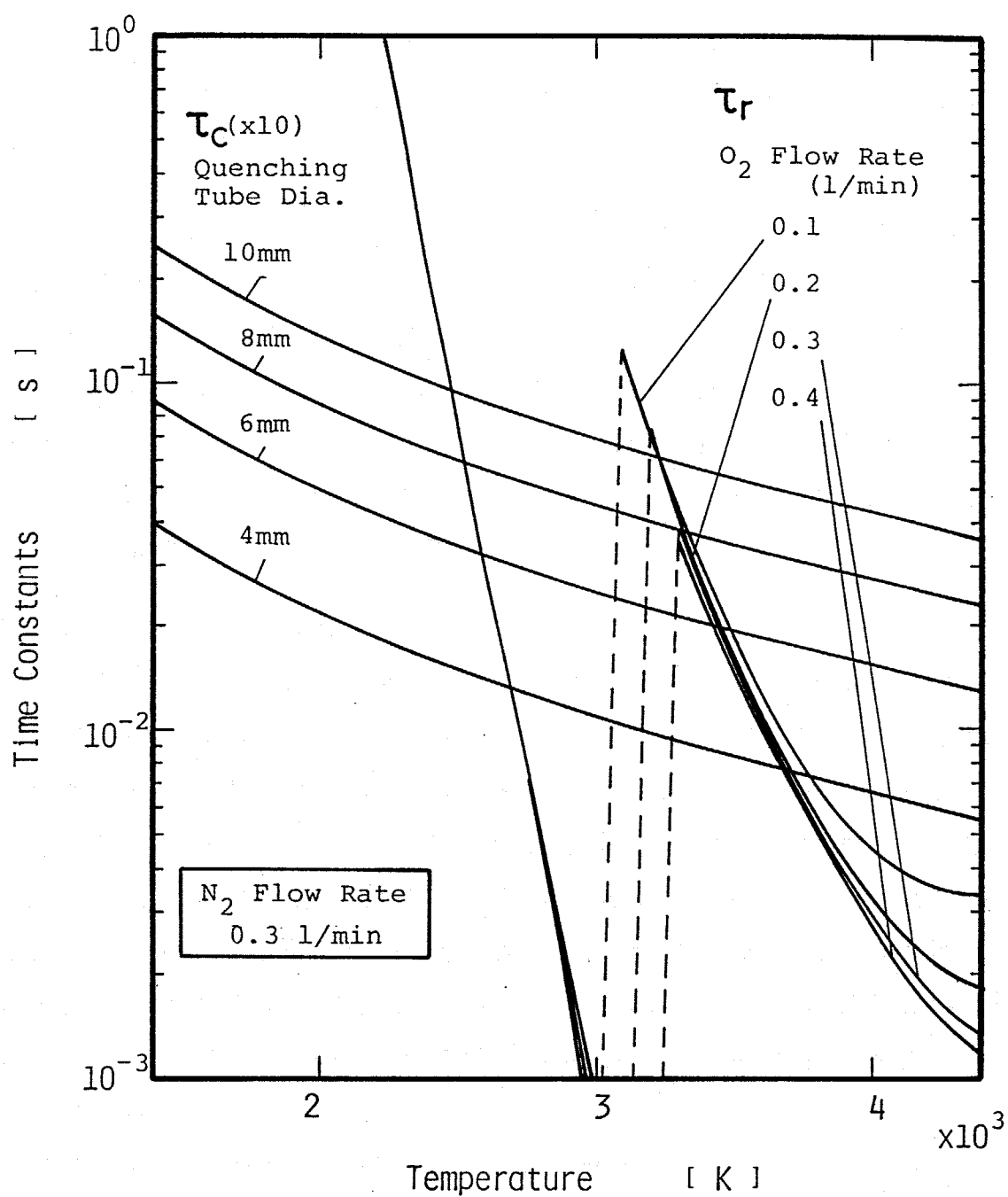


Fig.7-4 Reaction-rate and cooling-rate time constants for NO synthesis.

成が凍結しなくなると考えられるためである。

実験値との比較をFig.7-5に示す。NO合成の場合、第4章において(1-D)の解析は不十分であり、これよりも大まかな推算であるにもかかわらず推算結果は実験値の傾向を説明していることがわかる。

7.4.3. O_2 , CO添加

Figs.7-6,7に CO_2 分解における O_2 添加の場合、Figs7-8,9にCO添加の場合のそれぞれ τ_r , $\tau_c \times 10$ と実験値との比較を示す。 τ_r はどちらの場合もガスの添加量が少ないために違いがはっきりしない。実験値との比較においては、 CO_2 の分解でみられたように管径が小さい場合に違いがみられるが、その他は比較的一致していることがわかる。この理由の一つとしてもクエンチング管入口温度が低いことが考えられる。

7.4.4. H_2 , CH_4 , C_2H_6 添加

Fig.7-10に CO_2 分解における H_2 添加の場合の τ_r , $\tau_c \times 10$ を示す。 τ_c は CO_2 の分解同様に H_2 の流量によって影響を受けていない。これは添加した H_2 の量が少ないためである。 τ_r は H_2 を添加すると大きく変化しカーブが極値を持っている。これは H_2 の添加によって生成したOH基によるCOの酸化速度が上がり、また、 H_2 の添加においての2000K付近の平衡組成ではCO濃度が一定の値を維持しているためと思われる。この場合も交点が3つあり、クエンチング温度が3つ求められるが、NO合成の場合と同様な理由から一番低い温度をクエンチング温度とした。

実験値との比較をFig.7-11に示す。流量が少ないところでは τ_r のカーブが極値をもたずクエンチング温度が高いので転化率は高いが、極値を持つと急激にクエンチング温度が下がるために不連続となっている。結果は転化率の急激な減少やその後の増加といった特性を示しており、比較的よい一致がみられている。

Figs.7-12,13は CO_2 分解における CH_4 添加の場合、Figs.7-14,15は C_2H_6 添加の場合である。 H_2 添加と反応系は同じであるので、得られ

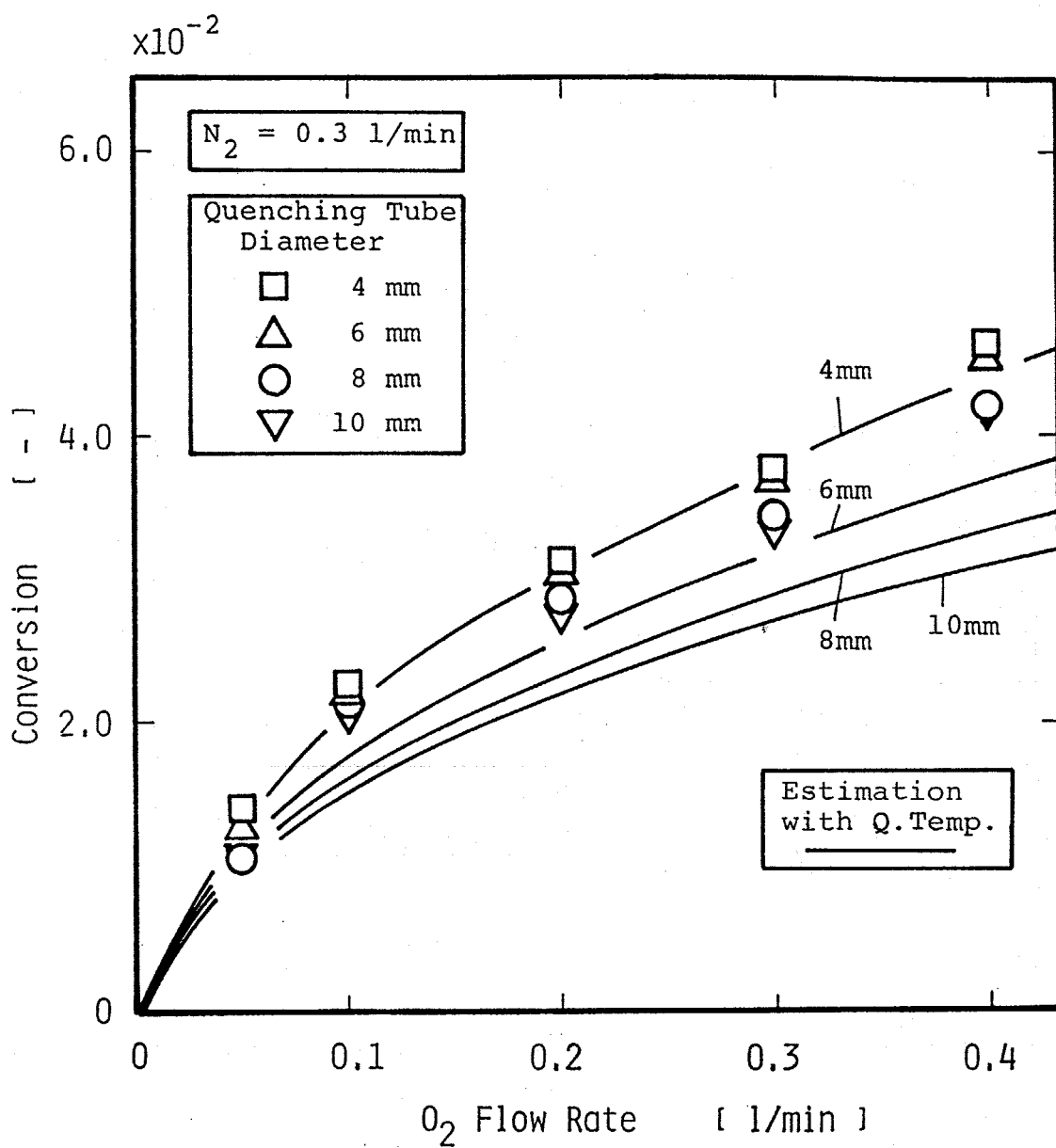


Fig.7-5 Estimated and experimental results of conversions with O₂ flow rate.

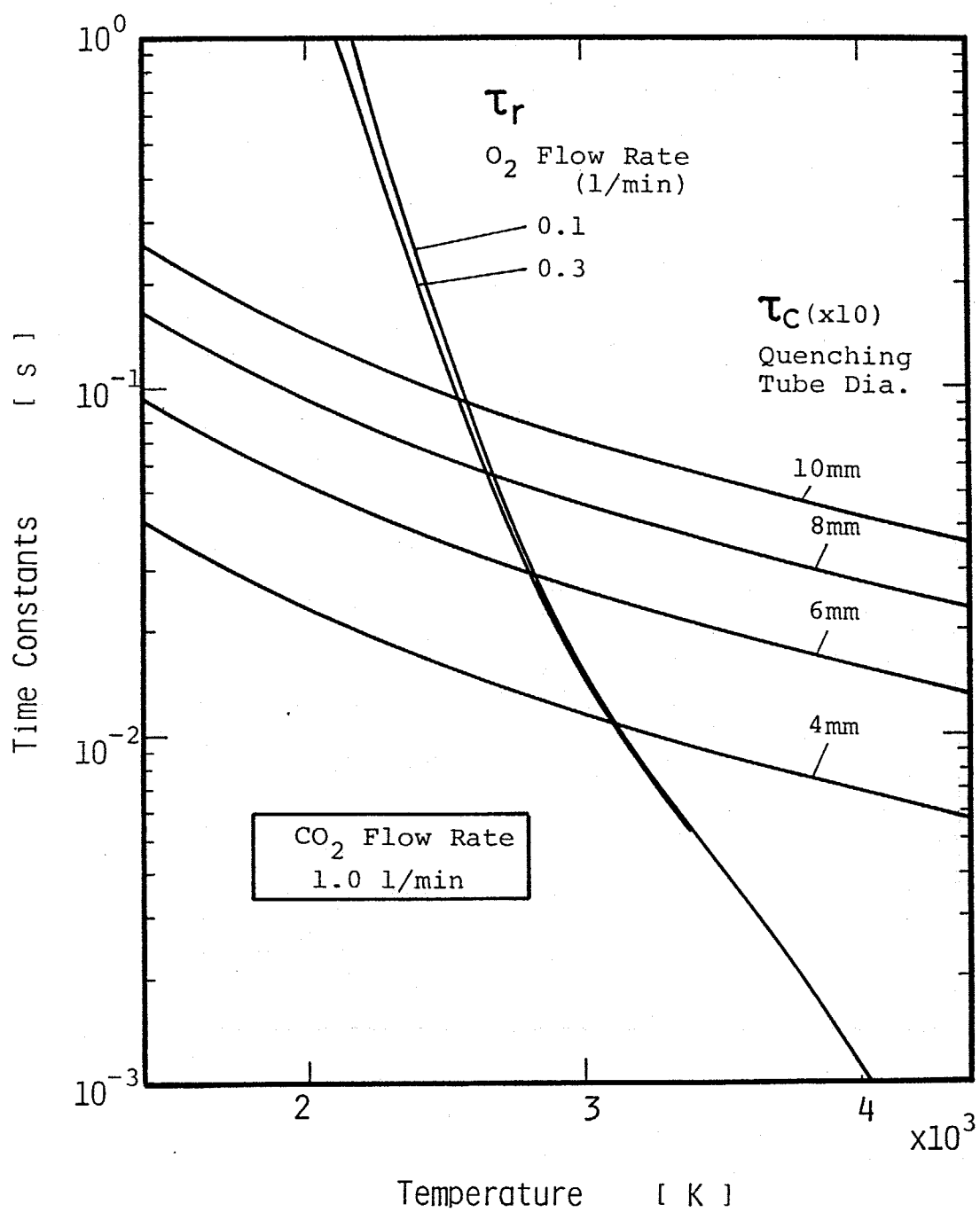


Fig.7-6 Reaction-rate and cooling-rate time constants for O_2 addition.

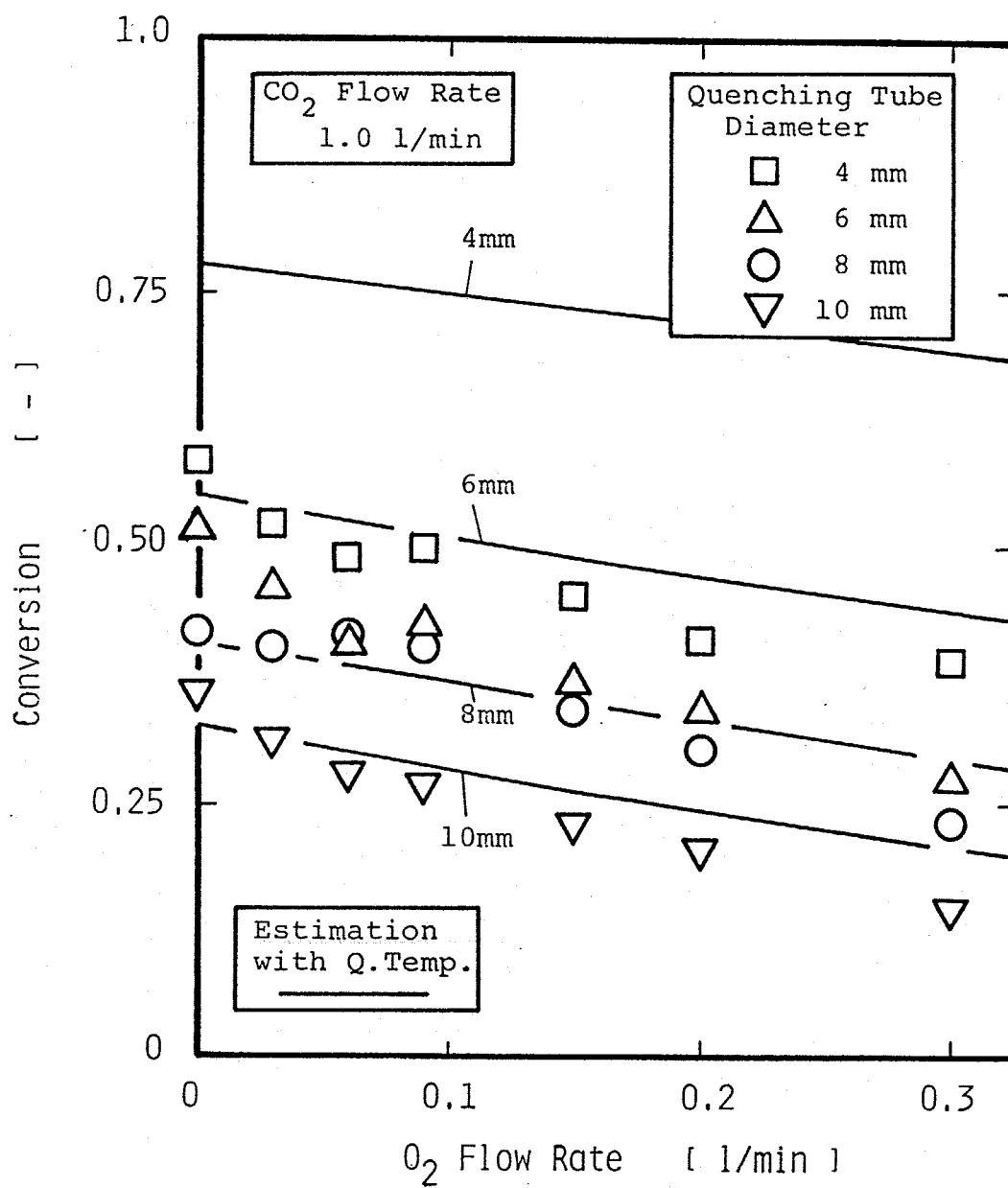


Fig.7-7 Estimated and experimental results of conversions with O₂ flow rate.

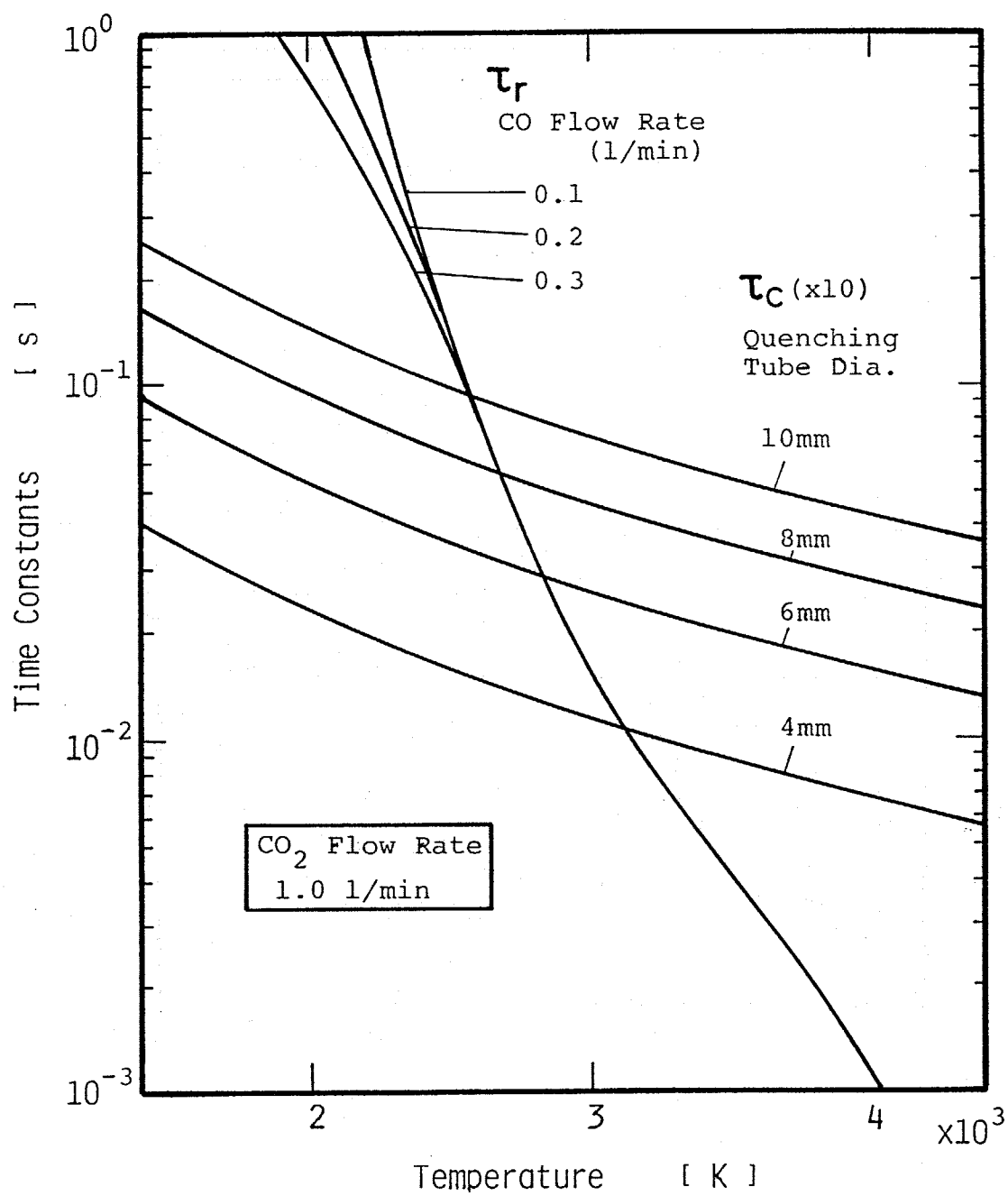


Fig.7-8 Reaction-rate and cooling-rate time constants for CO addition.

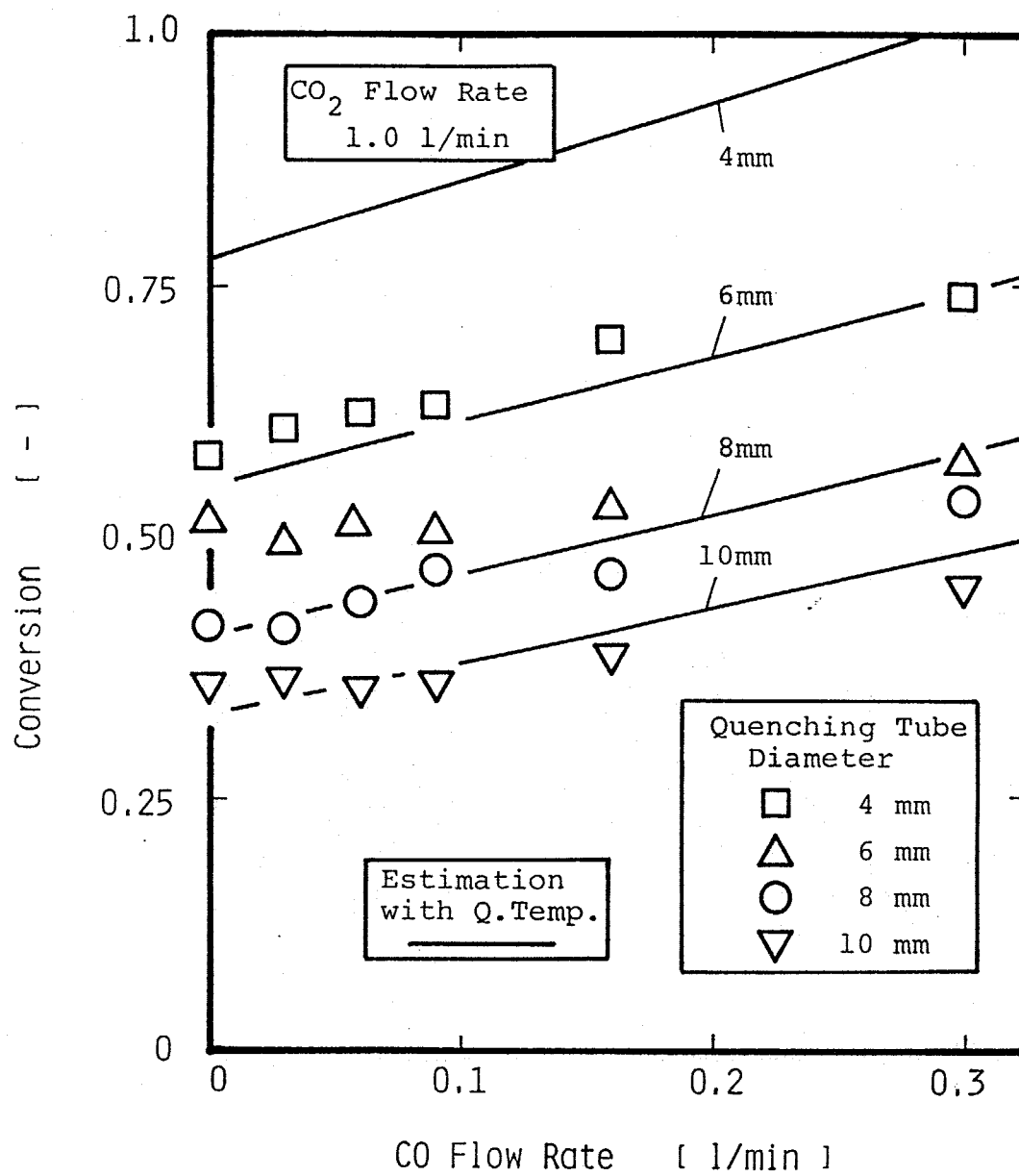


Fig.7-9 Estimated and experimental results of conversions with CO flow rate.

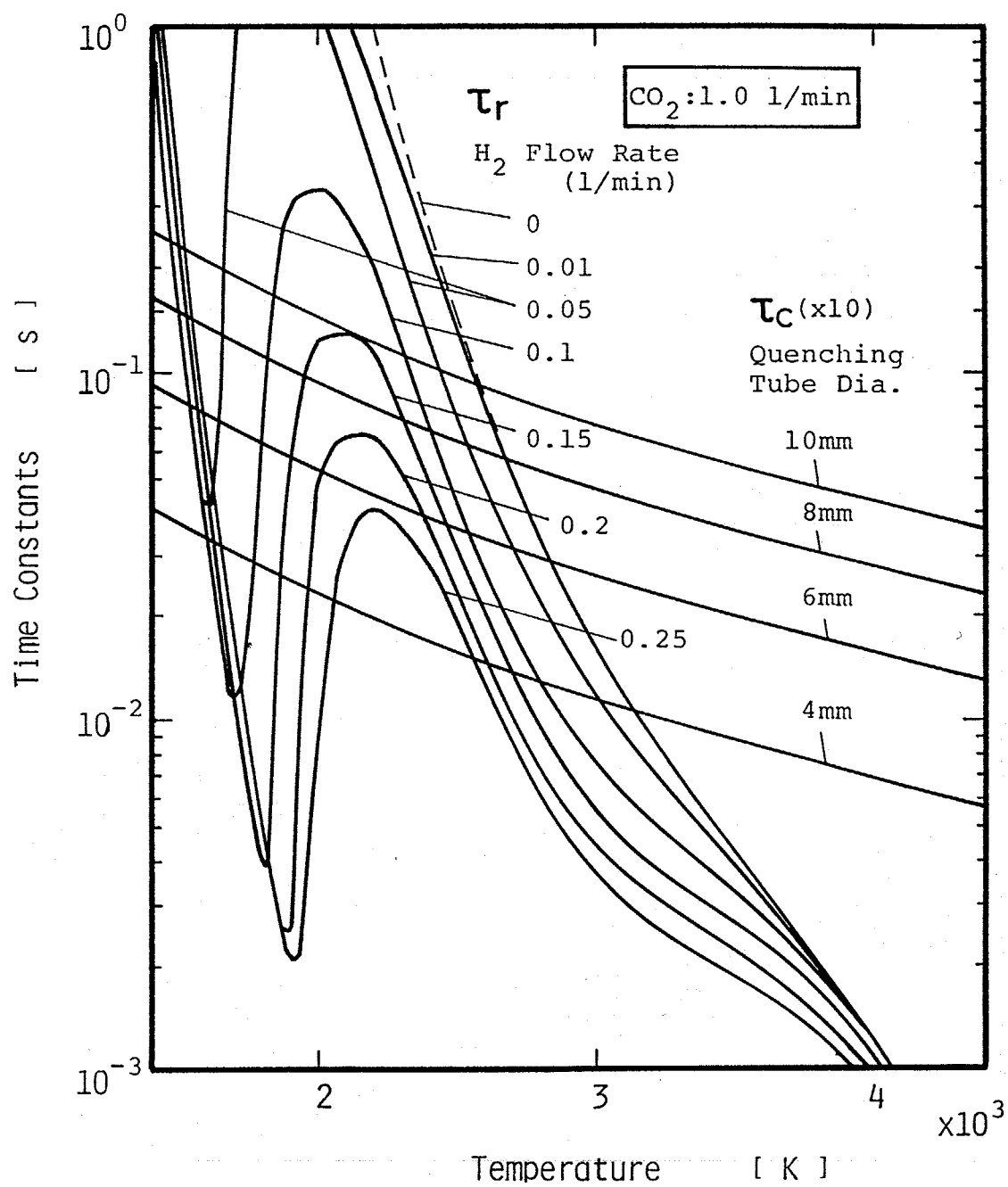


Fig.7-10 Reaction-rate and cooling-rate time constants for H_2 addition.

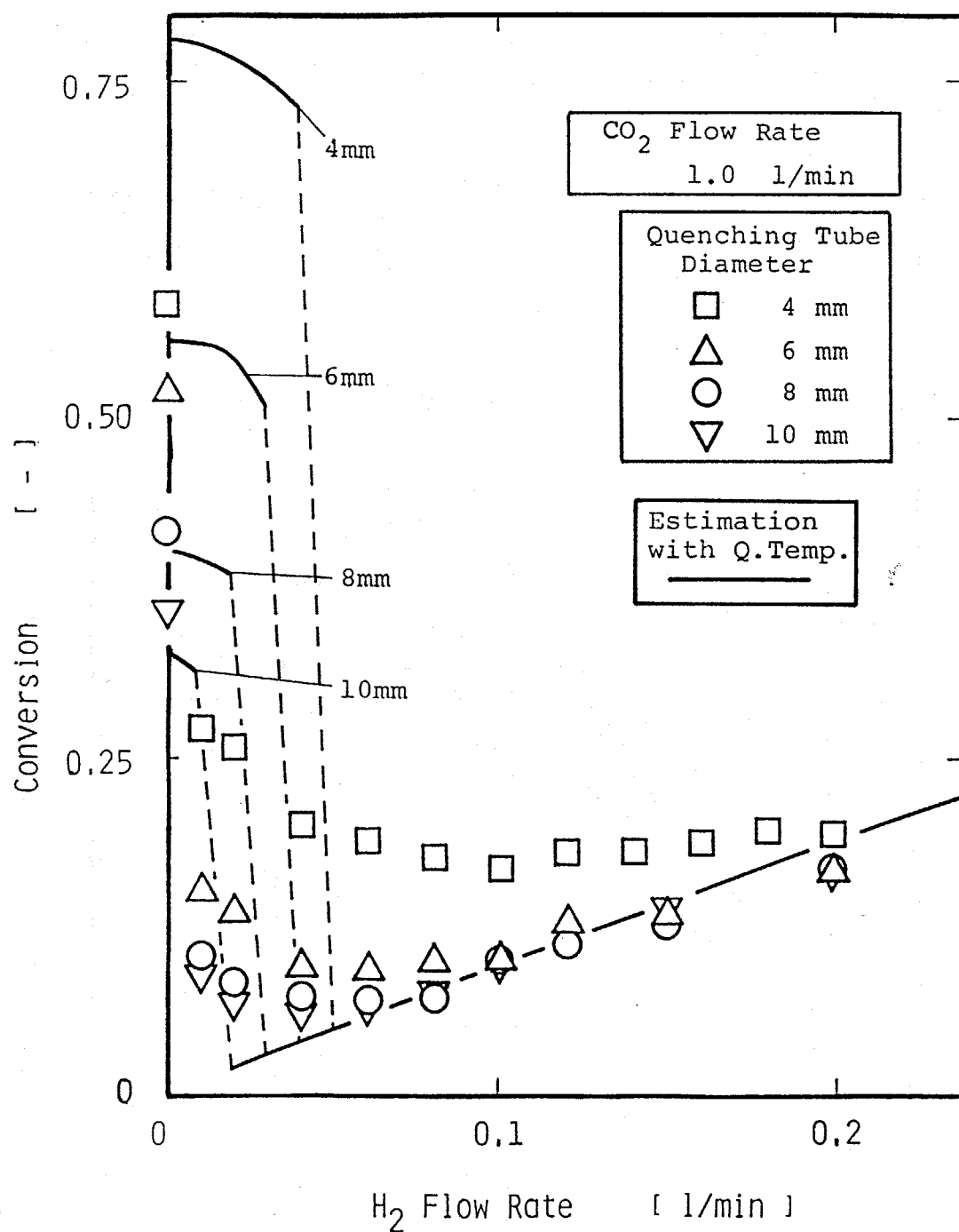


Fig.7-11 Estimated and experimental results of conversions with H₂ flow rate.

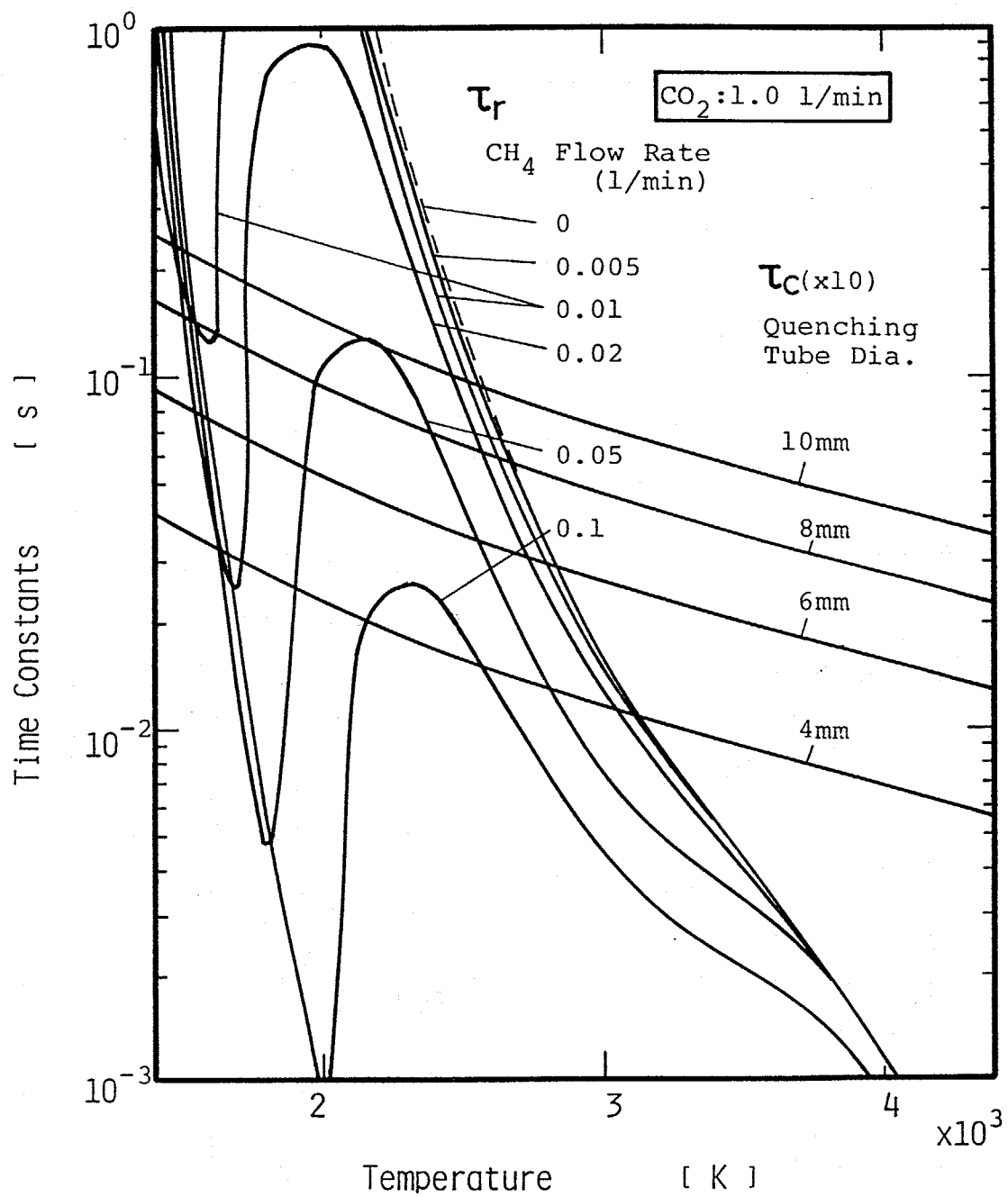


Fig.7-12 Reaction-rate and cooling-rate time constants for CH_4 addition.

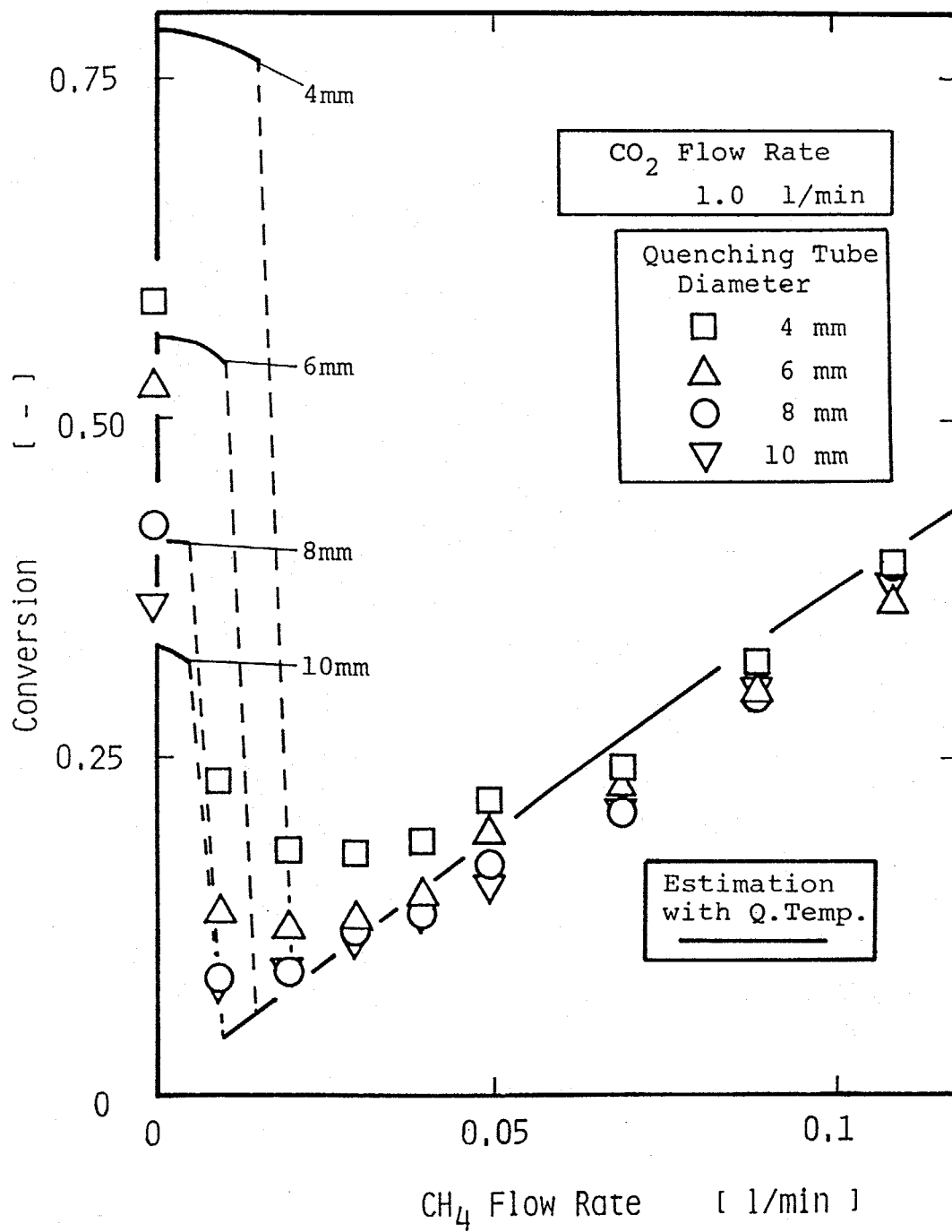


Fig.7-13 Estimated and experimental results of conversions with CH₄ flow rate.

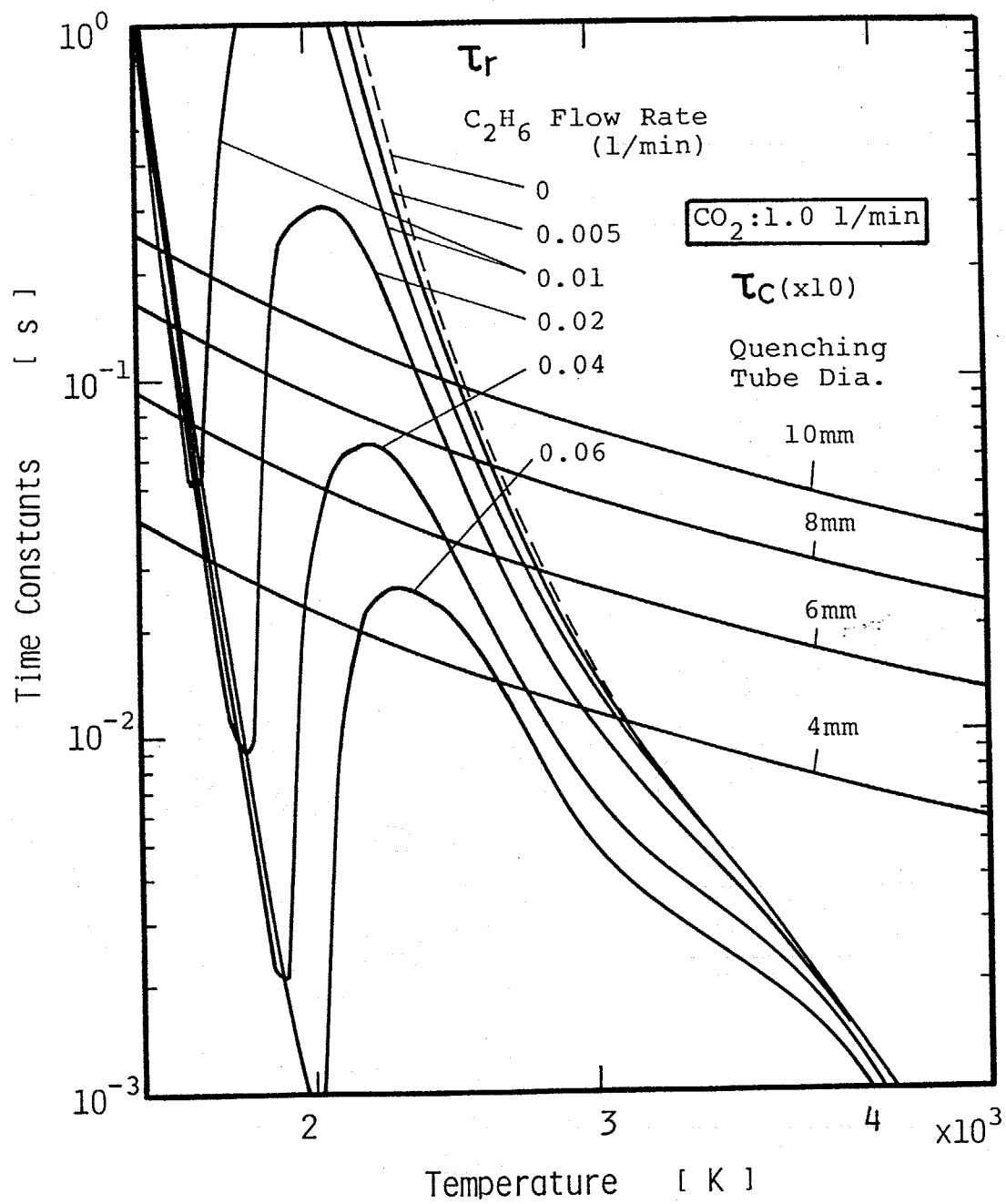


Fig.7-14 Reaction-rate and cooling-rate time constants for C_2H_6 addition.

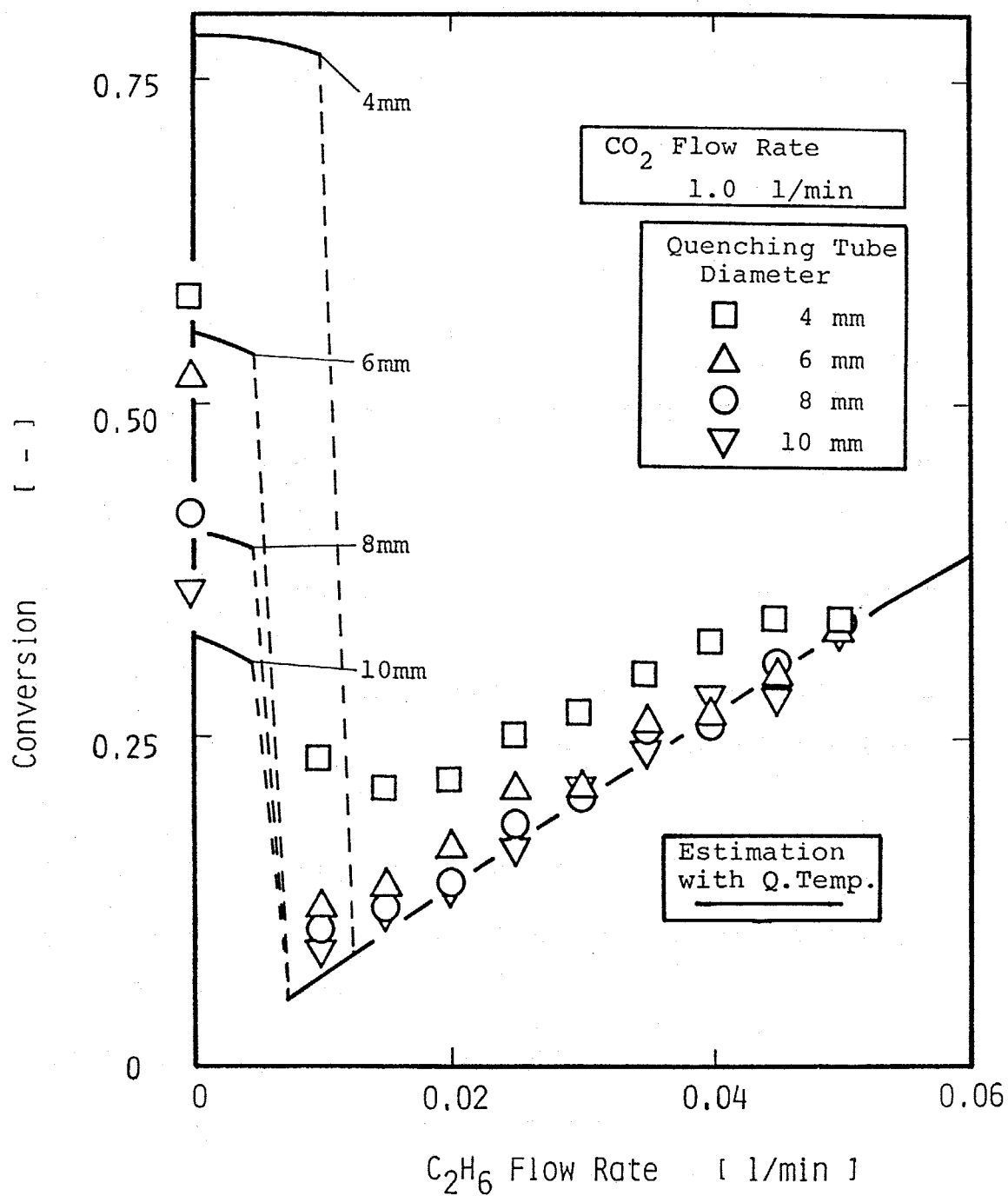


Fig.7-15 Estimated and experimental results of conversions with C_2H_6 flow rate.

た τ_r も同じ傾向がみられる。また、実験値との比較も同様に一致していることがわかる。

Figs.7-16~22はクエンチング管8mmの場合の実験結果、数値計算結果、推算結果を比較したものである。

以上、クエンチング温度による推算法は実験値の傾向を良く説明し、この推算法の有効性が確認されたといえよう。

7. 5 要約

以下に本章を要約する。

- (1) 熱プラズマプロセスにおいて重要である熱的クエンチング過程について注目し、この過程での反応時定数と冷却時定数よりクエンチング温度を算出し、これによって熱的クエンチング過程を評価する方法を提案した。
- (2) 推算の結果、 CO_2 分解においてはクエンチング管径が小さい場合や流量の多い場合に違いがみられたが、その他は比較的よい一致がみられた。この差の原因の一つとして実験におけるクエンチング管入口温度がクエンチング温度より低いことが考えられた。
- (3) CO_2 分解での O_2 , CO 添加の場合の結果も同様であった。
- (4) CO_2 分解での H_2 , CH_4 , C_2H_6 添加の場合も推算結果は実験で得られた転化率の特性を説明した。
- (5) NO 合成の場合も実験結果の傾向を説明した。
- (6) これらの結果より、この推算法が有効であることがわかった。

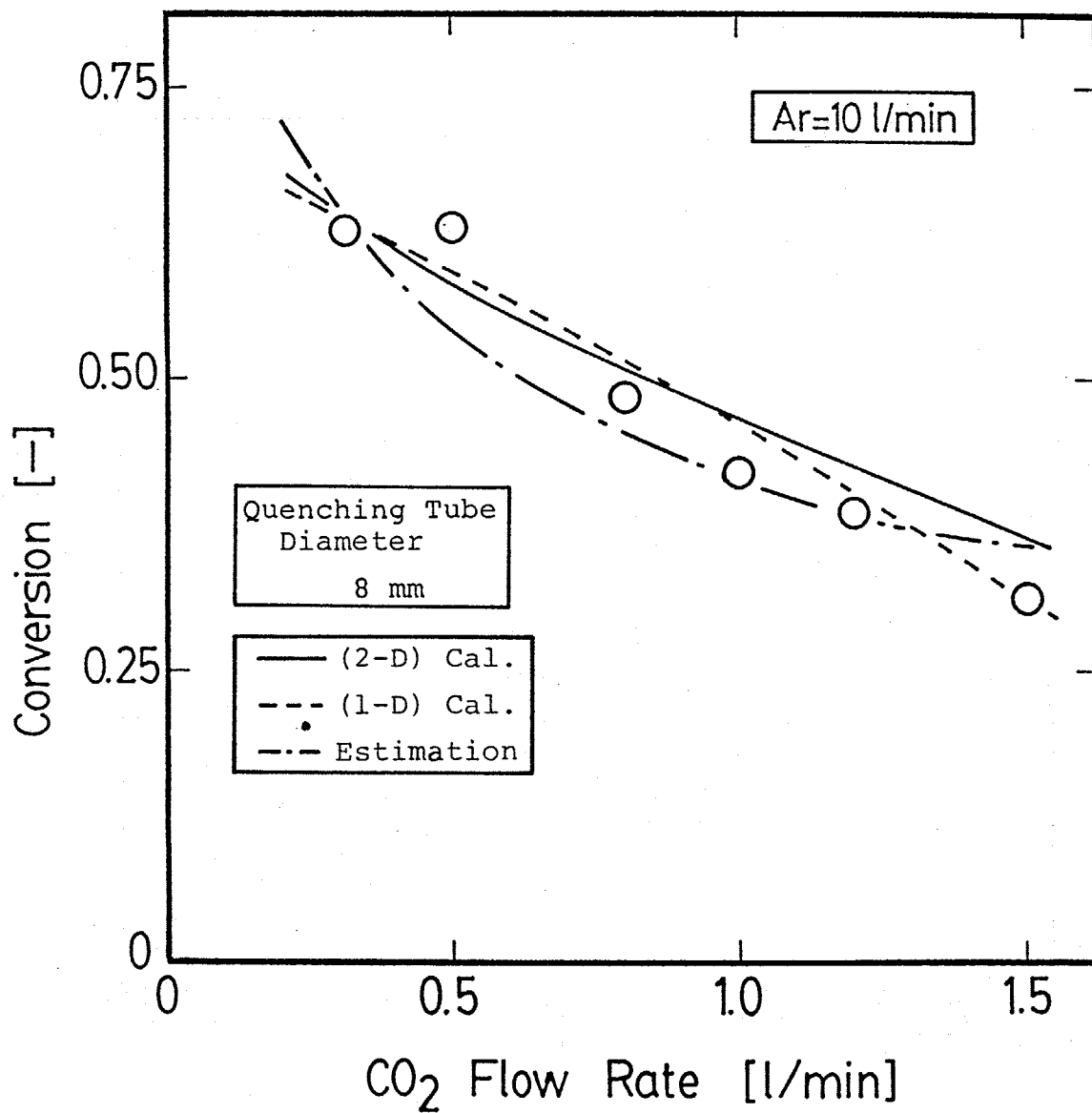


Fig.7-16 Comparisons of experimental, calculated, and estimated results of conversions with CO₂ flow rate; $D_q = 8\text{mm}$.

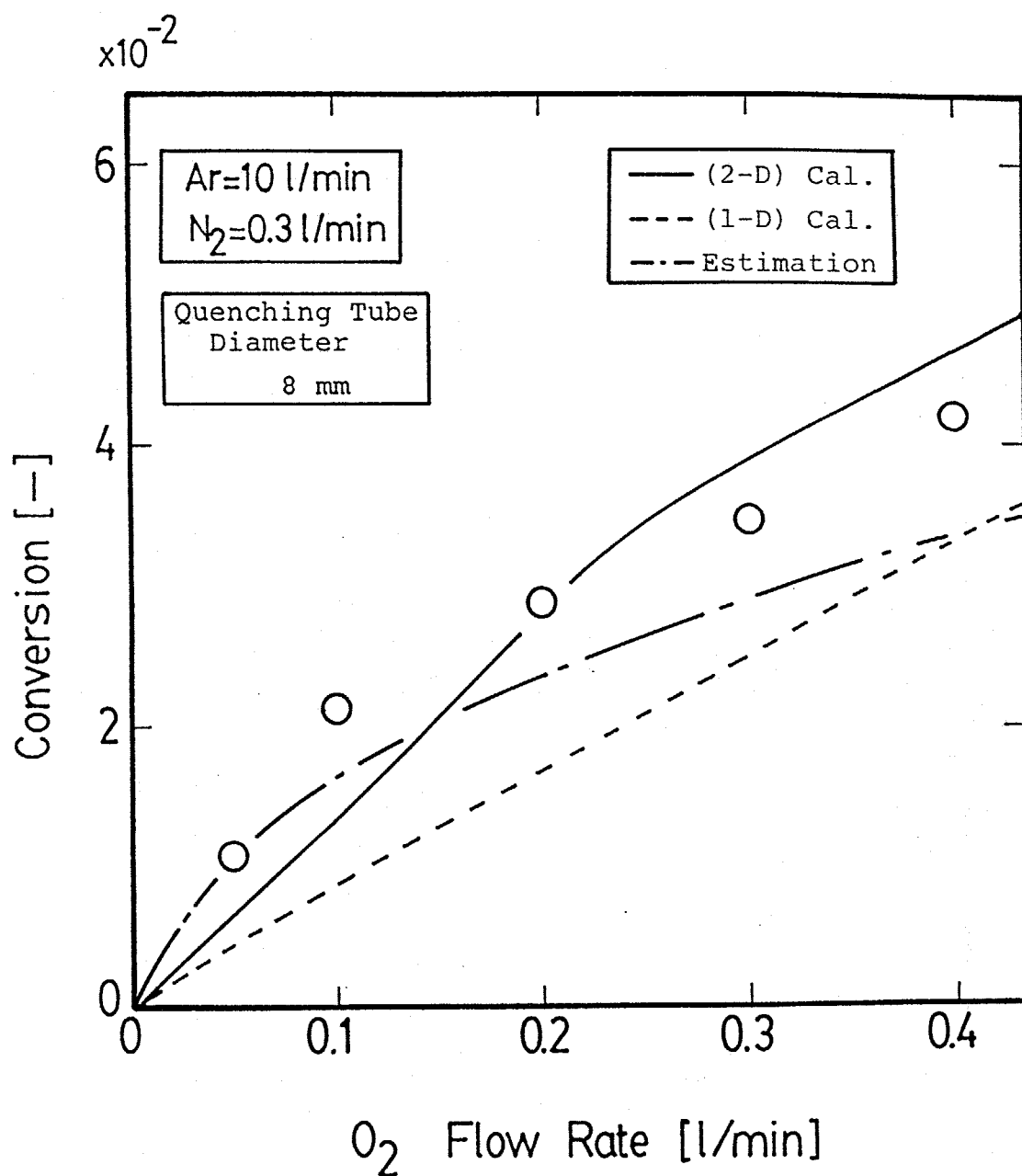


Fig.7-17 Comparisons of experimental, calculated, and estimated results of conversions with O₂ flow rate; D_q = 8mm.

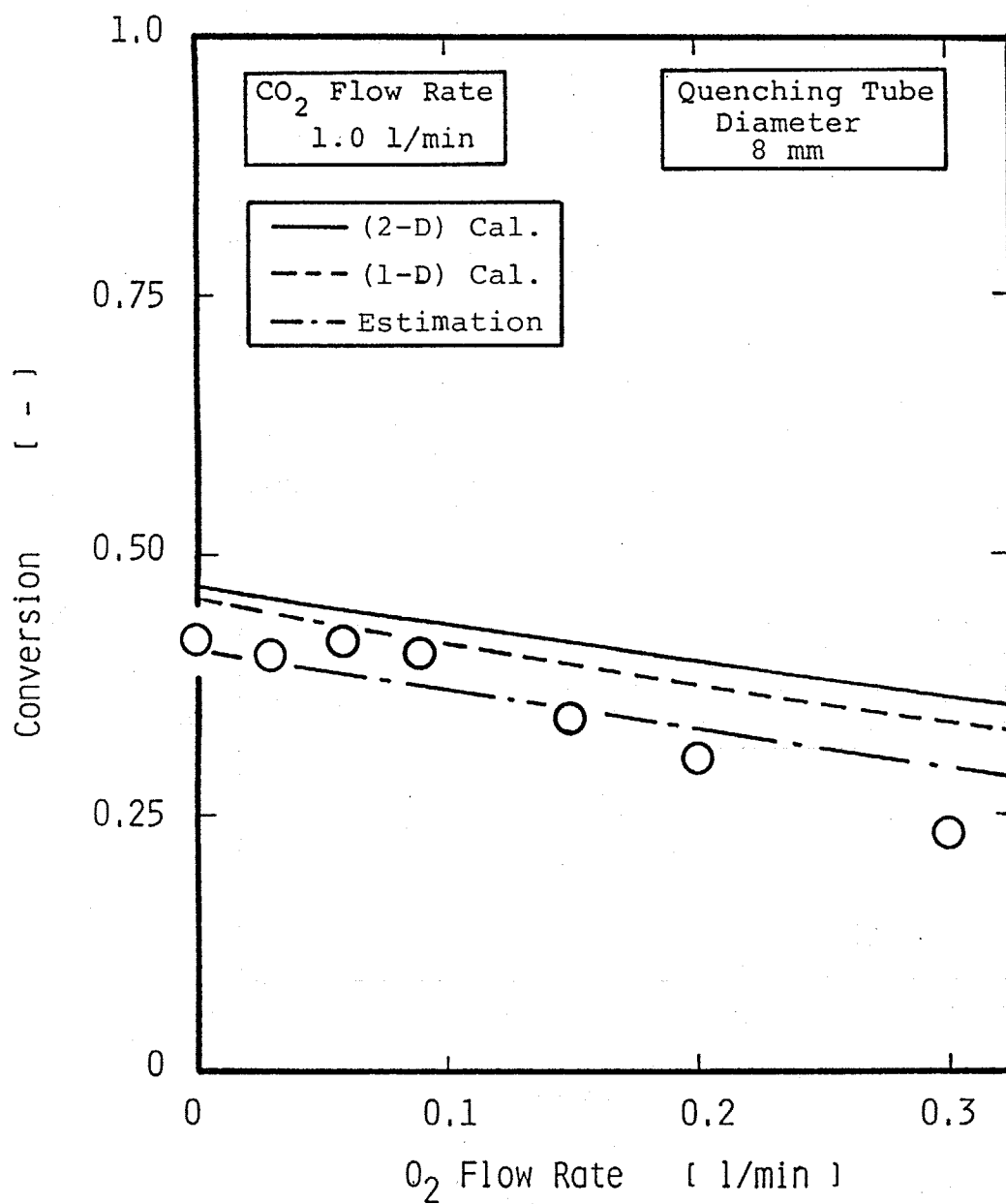


Fig.7-18 Comparisons of experimental, calculated, and estimated results of conversions with O₂ flow rate; D_q = 8mm.

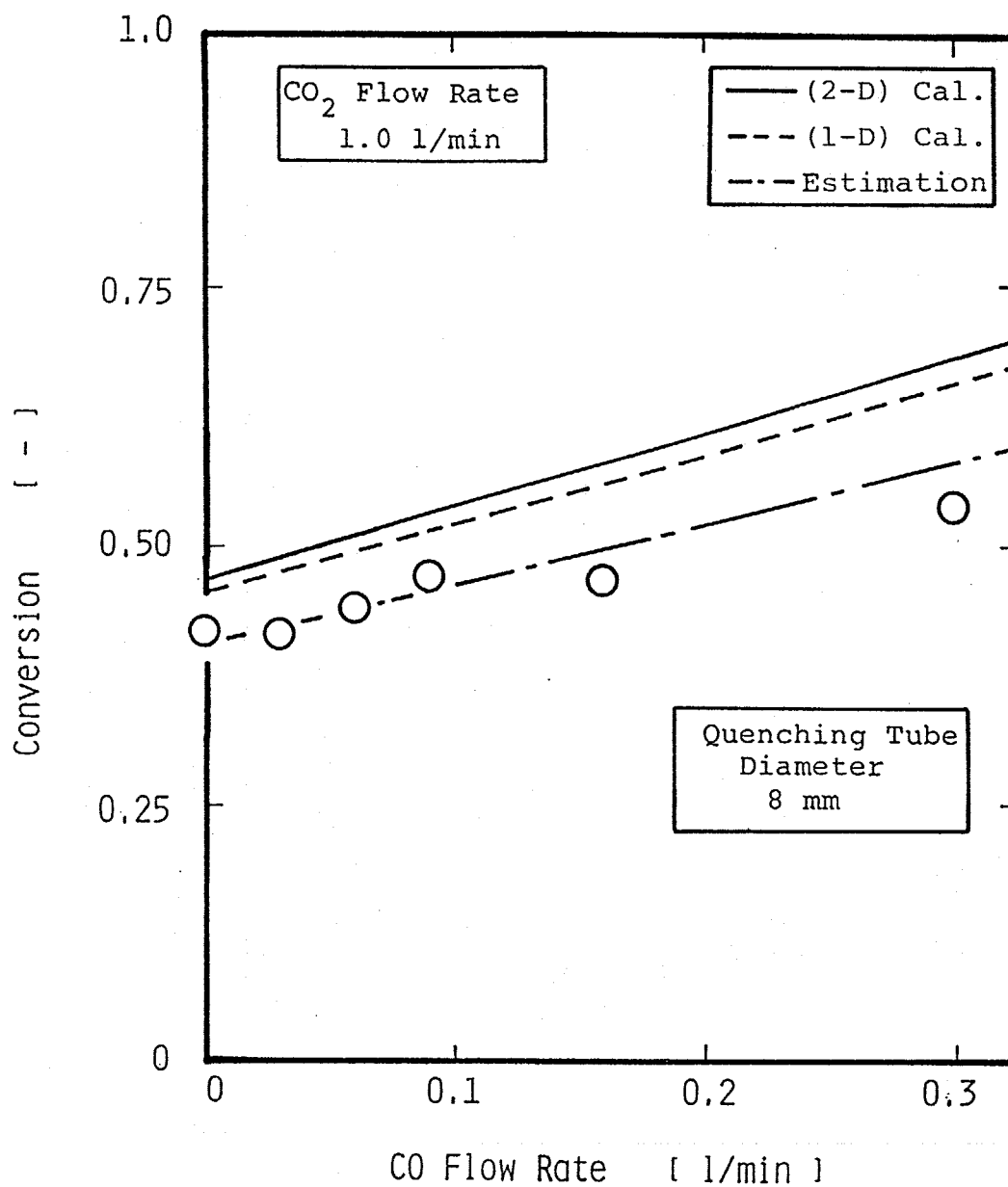


Fig.7-19 Comparisons of experimental, calculated, and estimated results of conversions with CO flow rate; $D_q = 8\text{mm}$.

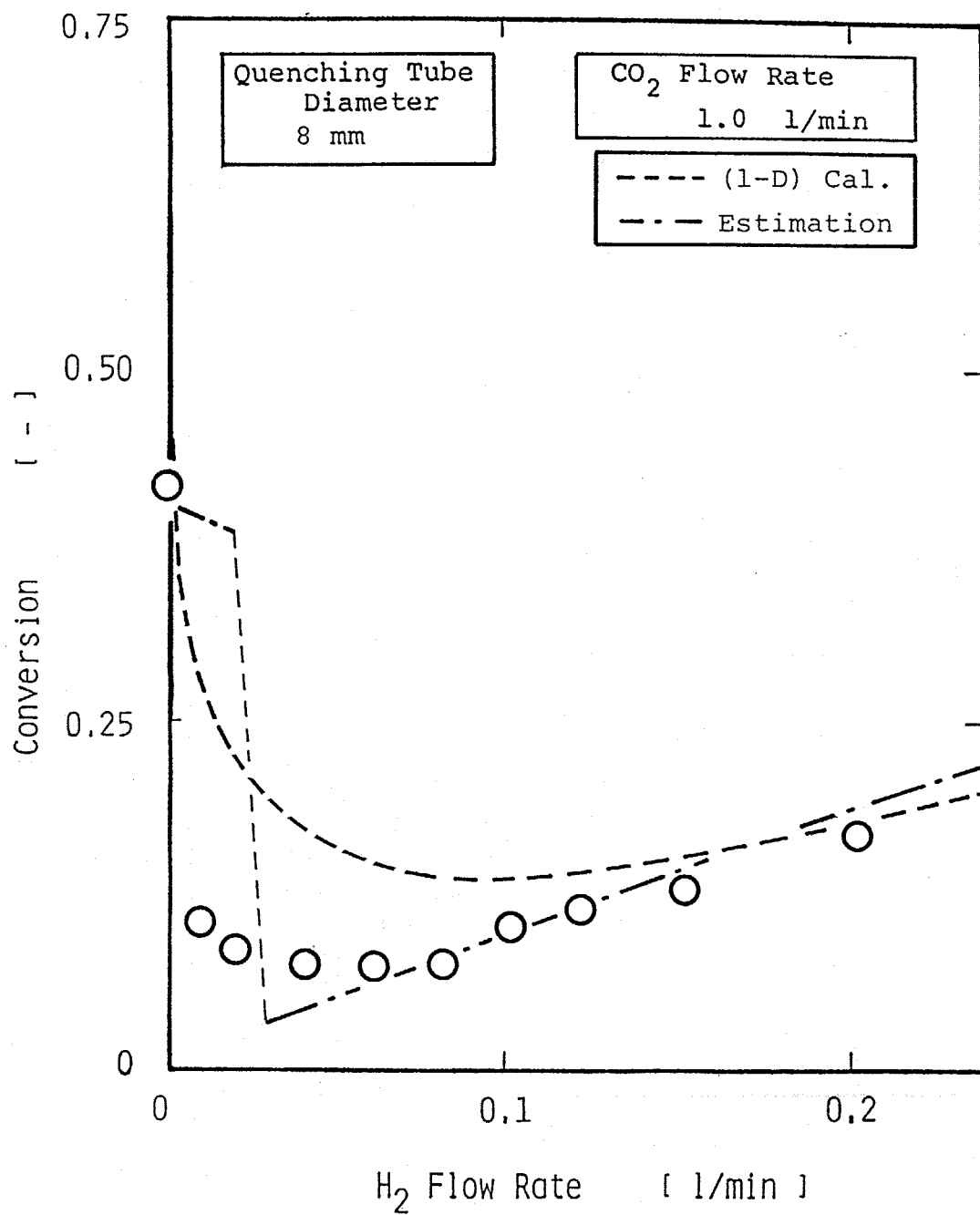


Fig.7-20 Comparisons of experimental, calculated, and estimated results of conversions with H₂ flow rate; D_q = 8mm.

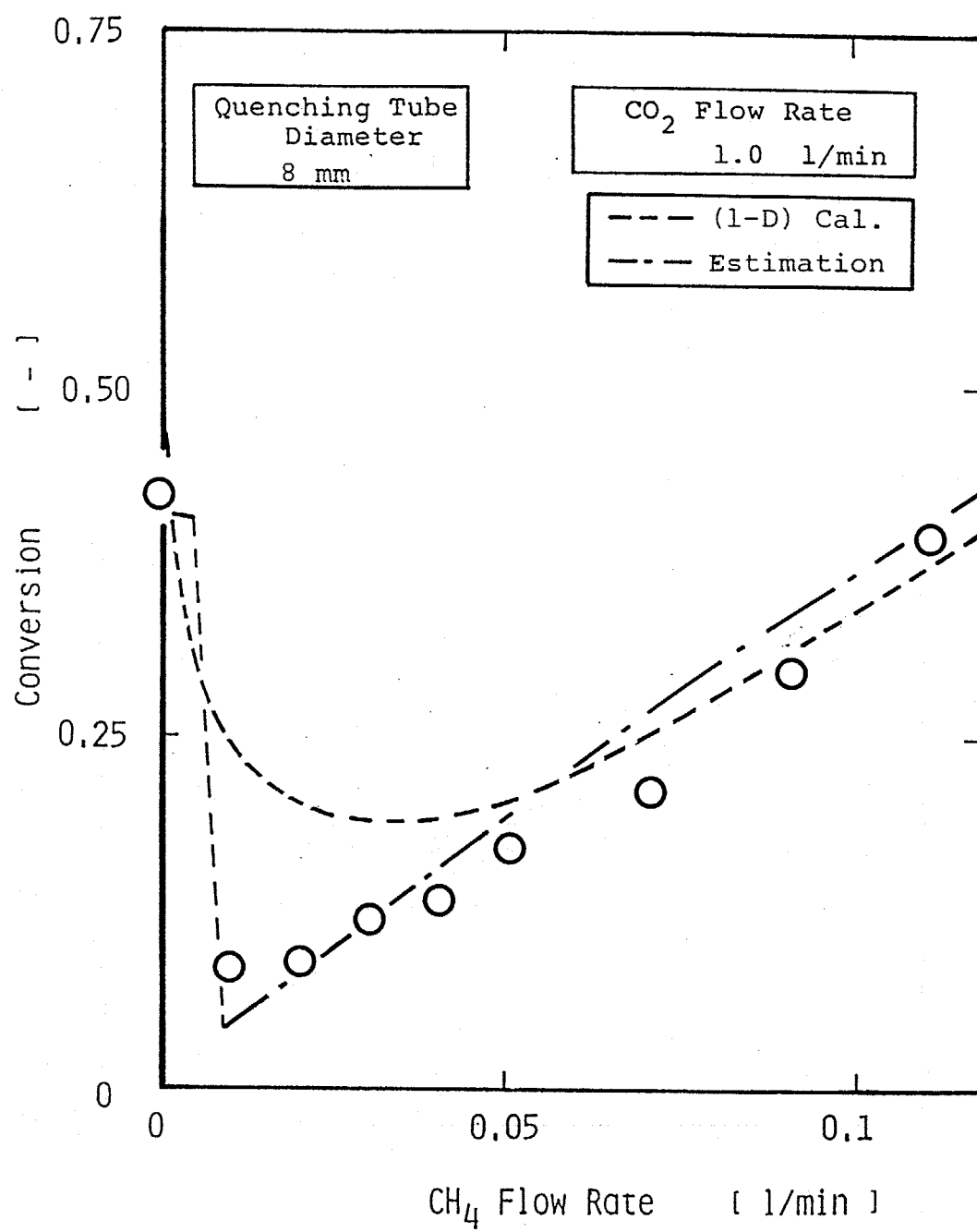


Fig.7-21 Comparisons of experimental, calculated, and estimated results of conversions with CH₄ flow rate; D_q = 8mm.

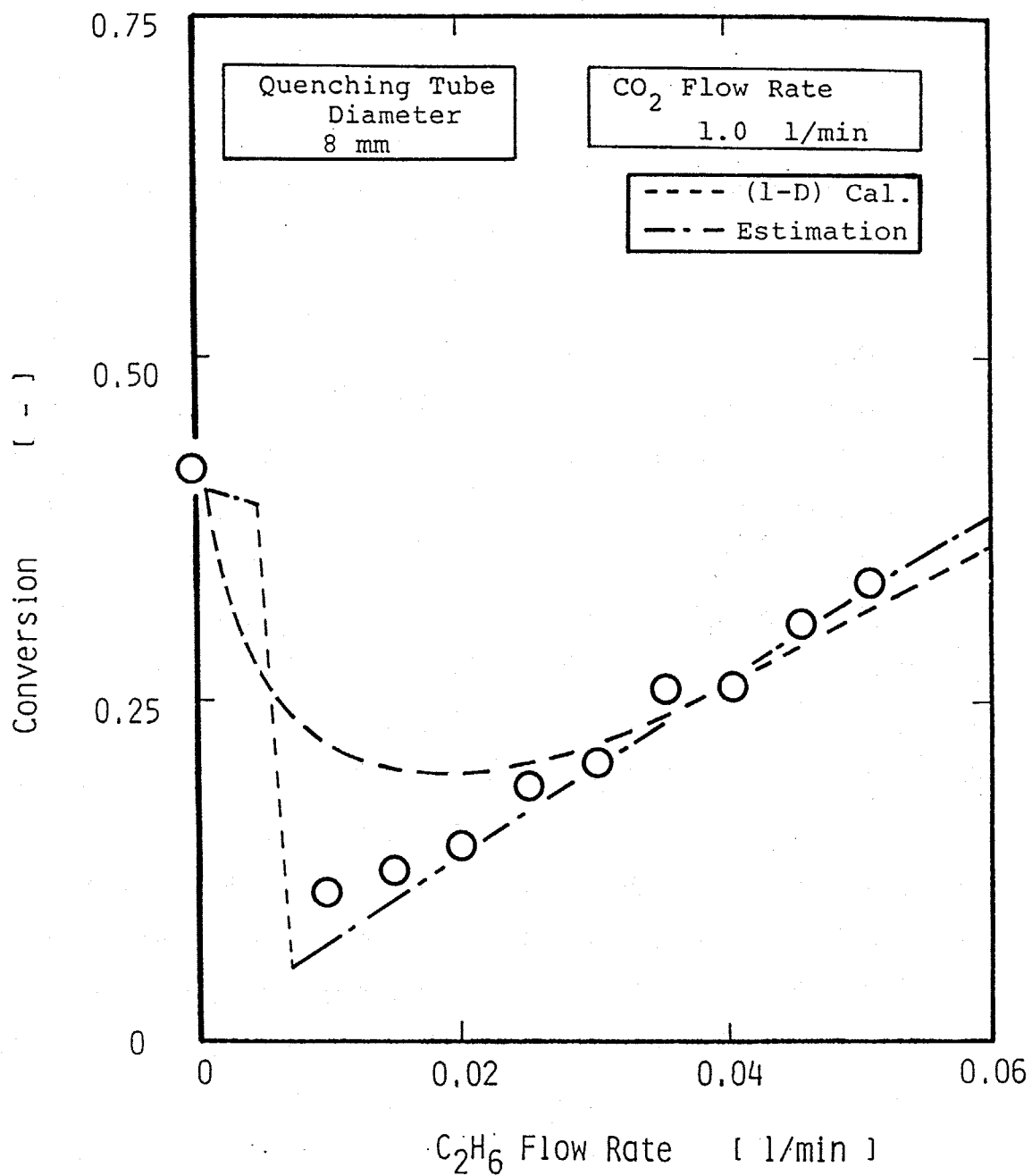


Fig.7-22 Comparisons of experimental, calculated, and estimated results of conversions with C₂H₆ flow rate; D_q = 8mm.

第8章 化学的クエンチングの提案

この章では化学的クエンチングについて、その考え方について説明する。第1章で述べたようにクエンチング過程は物理的および化学的クエンチングに分けられる。前者の効果については〈PART1〉で明らかにした。一方、後者については〈PART2〉でその可能性を含めて検討した。これらをふまえて化学的クエンチング法を提案する。

8. 1 はじめに

物理的クエンチングは、手段としてガスマキシング、流動層、リキッドスプレイや水冷管などあげられるが、どの方法も温度を低下させることが目的であり、温度が下がることによってその場で行われている反応の反応速度が低下し、クエンチングが行われる。したがって、この場合は正逆反応とも低下させることになる。物理的クエンチングの場合、温度を低下させる速度は伝熱係数の問題などから無限に大きくできるわけではなく、本実験の場合、この速度は約 $10^5 \sim 10^6 \text{ K/s}$ のオーダーである。一般に熱プラズマを用いた場合は温度が高く反応速度が非常に速いため、物理的クエンチングでは十分な効果が得られないと考えられる。

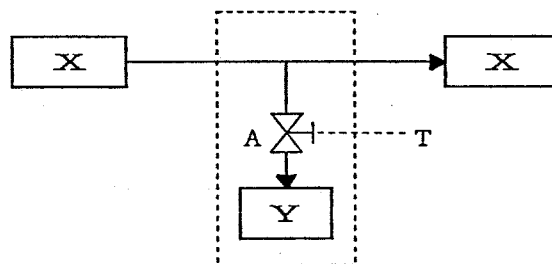
化学的クエンチングは、反応系に新たに第3物質を加えてその化学的効果を狙うものであり、この場合、反応速度の濃度項の作用により、一方の反応速度を低下させてクエンチングを行うものである。逆に一方の反応速度を上昇させ目的生成物の収率を上げることも広い意味での化学的クエンチングと考えれば、この方法の効果が期待される。また、化学的クエンチングと物理的クエンチングの併用により、クエンチングの効果はさらに大きいものとなろう。

化学的クエンチングの効果の裏付けとして〈PART2〉での CO_2 分解における H_2 添加を考える。 CO_2 1 l / min, $D_0 = 8 \text{ mm}$ の場合、転化率は約 40% である。これを物理的クエンチングの効果を高めた $D_0 = 4 \text{ mm}$ では、転

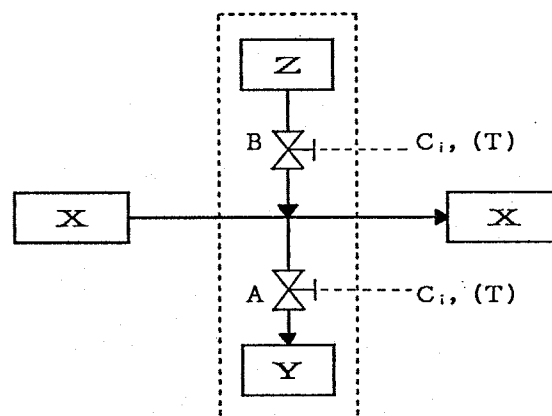
化率は約60%となる。しかし $D_0=8\text{mm}$ で、化学的効果と考えられる H_2 をわずか 0.05 l/min 加えただけで転化率は約10%ぐらいまで減少してしまう。このように、化学的な効果は物理的なものよりも大きいことがわかる。

8. 2 化学的クエンチングの考え方

もう少し化学的クエンチングの具体的なイメージについて考えてみる。Fig.8-1 にクエンチングの概念図を示す。図において点線で囲まれた部分がクエンチングプロセスである。ここで目的生成物は X であり、必要のない生成物が Y であるとする。物理的クエンチングの場合 (Fig.8-1(a))、 X から Y へ変化する量は図で示したバルブ A の開り具合によって決まる。つまり物理的クエンチングが強力に行われるとバルブ A が閉まるので Y の生成量が減り、 X がそれ



(a) 物理的クエンチング



(b) 化学的クエンチング

Fig.8-1 クエンチングの概念図

だけ増える。物理的クエンチングの場合、このバルブを閉める動作は温度が下がることによって行われる。一方、化学的クエンチングの場合 (Fig.8-1(b)) は、第3物質を加えたことによりバルブ A が閉められる。ここでバルブ A を閉める動作は濃度の変化によって行われる。また、目的生成物を多く取り出すことも化学的クエンチングとすれば、第3物質を加えたことで、ある物質 Z から X が生成される新たなパスが生まれ、 X はさらに増加する。この間にあるバルブ B の開閉も A と同様に濃度の変化によって行われる。そして物理的ク

エンチングとの併用により、これらのバルブの開閉は温度と濃度の両方で行われるので、よりクエンチングの効果が大きくなると考えられる。

CO_2 分解の例をとると X が CO で Y が CO_2 と考えられる。物理的クエンチングでは、クエンチング管を 8mm から 4mm にすると Fig.8-1(a) のバルブ A が閉り、 CO の減少が少なくなる。化学的な場合としては、 H_2 を添加した場合は H の仲介 (OH の生成) によって CO と O の酸化速度が増し、Fig.8-1(b) のバルブ A が大きく開けられるために CO_2 が多く生成される結果となる。また、たとえば第 3 物質として炭素ガス C を加えたのなら C は O を捕まえ、 CO を生成すると考えられるのでバルブ A を閉めるとともにバルブ B が開き CO が多く生成すると考えられる。この場合、Z は炭素ガス C と考えられる。

C_2H_2 合成では、X を C_2H_2 、Y を $\text{C}(\text{S})$ とすると H_2 の添加は $\text{C}(\text{s})$ を生成させないのでバルブ A が閉じられることになる。

明石ら^{42, 43)}の Reactive quenching は、プラズマ中で SiCl_4 から Si_3N_4 微粒子を合成するときに、Si の凝縮を防ぐために大量の NH_3 をクエンチング過程で添加するもので、X が Si_3N_4 、Y が固体の Si と考えられる。そして、ここでは Si_3N_4 を生成させながら (バルブ B を開ける)、ガスミキシングによる物理的クエンチング (バルブ A を閉じる) を行っている。ただしこの場合、大量の NH_3 を添加するのでクエンチングというよりは反応させるといった感じが強い。化学的クエンチングは CO_2 分解での H_2 添加のように少量で効果が得られれば最適であろう。

このように化学的クエンチングによって、『現在の組成を凍結させる』だけでなく『目的生成物を多く取り出す』ことも考えられ、また物理的クエンチングとの併用により、その効果はさらに大きなものになると期待される。したがって、今後、熱プラズマプロセスがさらに発展していく上で、化学的クエンチングは必要不可欠なものと考えられ、より一層の研究が待たれる。

8. 3 要約

以下に本章を要約する。

- (1) 化学的クエンチングについて、〈PART2〉の結果をふまえながらその考え方や可能性について述べ、化学的クエンチングの有効性を示した。

第9章 結言

この研究では、熱プラズマを用いた化学反応が物理的、化学的制御によって受ける効果について検討した。物理的制御については熱的クエンチングに注目し、 CO_2 の分解や NO の合成反応における転化率の影響について実験的、理論的に検討した。化学的制御については CO_2 の分解反応において5種類のガスを別々に添加しその化学的効果、また C_2H_2 の合成反応において、 H_2 添加の化学的効果について実験的、理論的に検討した。そして、クエンチング過程の考察として、熱的クエンチング過程の評価法を提案し、さらに化学的クエンチングについての考え方とその可能性について言及した。

以下に本研究の結論を述べる。

第1章『緒言』では、既往の研究を概観し、本研究の目的を明らかにした。

<PART1>『反応の物理的制御 -熱的クエンチング-』では物理的制御である熱的クエンチングについて検討した。

CO_2 分解の場合、クエンチング速度が速いほど CO への転化率は高くなる結果が得られた。また、 NO 合成においても同様であり、クエンチング速度の速いものほど NO への転化率は高くなった。

1次元モデルおよび2次元モデルによる反応の数値解析を行った結果、2次元モデルでは両反応の場合とも実験値との一致がみられ、得られた分布が妥当であることがわかった。1次元モデルでの解析結果は CO_2 分解の場合は実験値との一致がみられ、モデルの妥当性が確認されたが、 NO 合成では一致がみられず、この解析では不十分であることがわかった。理想的な反応を仮想した解析によって、1次元モデルの妥当性は目的生成物の分解速度の温度依存性によるものと考えられた。

これらの数値解析により、熱的クエンチング過程における生成物変化や反応機構が明らかになり、これら2つの反応は非平衡的に行

われていることがわかった。また、この装置における最適なクエンチング位置も決定することができた。

<PART2>『反応の化学的制御 -添加ガスの効果-』では、化学的制御について、ガスの添加による化学的効果を検討した。

CO_2 の分解において、 O_2 や CO を添加した場合は添加しない場合と CO への転化率には大きな差はなく、化学的効果は少なかった。 H_2 を添加した場合、得られた CO への転化率は添加流量とともに1度大きく減少した後、増加するという特性を示し、化学的効果がみられた。 CH_4 や C_2H_6 を添加した場合も H_2 と同様な結果が得られた。1次元モデルによる反応の数値解析の結果、この原因は反応系に存在する H 原子ためとわかった。またこの数値解析や実験結果の比較により、 H_2 , CH_4 , C_2H_6 添加の結果が同様な傾向を示すのは同一成分が系に存在するためと考えられた。

C_2H_2 の合成においては H_2 を添加すると C_2H_2 への転化率が上昇し、化学的効果がみられた。固体炭素 $\text{C}(\text{S})$ の生成、成長機構を考慮にいたした1次元モデルによる反応の数値計算を行った結果、これは $\text{C}(\text{S})$ の核となる C_2 の生成が H_2 添加により抑制されるためと考えられた。またこの計算によって粒子の粒径も物理的、化学的に制御されると推測された。さらに C_2H をこの反応系の重要な化学種(key specie)として取り扱った簡単なモデルを用いて実験結果を説明できた。

<PART3>『クエンチング過程』では、物理的および化学的クエンチング過程について考察した。

熱的クエンチングの評価法として、反応時定数と冷却時定数より算出されるクエンチング温度を用いた推算法を提案した。その結果、ガス添加の場合も含めて CO_2 の分解や NO の合成のいずれの場合も、推算結果は実験値の傾向を説明し、この推算法の有効性を確認した。

また、化学的クエンチングについて、<PART2>の結果をふまえながらその考え方やこの可能性について述べ、化学的クエンチングの有効性を示した。

第9章『結言』では、この研究の成果を総括した。

Appendix

第7章で反応時定数を計算する場合の、N-O系およびC-O-H系での関係式を以下に示す。

(1) N-O系では

$$\begin{aligned}\frac{d\Delta_{NO}}{dt} = & [-k_{6f}C_{M,e}-k_{7f}C_{N,e}-k_{8r}C_{O,e}-4k_{9r}C_{NO,e}]\Delta_{NO} \\ & + [k_{6r}C_{M,e}C_{O,e}-k_{7f}C_{NO,e}+k_{8f}C_{O_2,e}]\Delta_N \\ & + [k_{6r}C_{M,e}C_{N,e}+k_{7r}C_{N_2,e}-k_{8r}C_{NO,e}]\Delta_O \\ & + [k_{7r}C_{O,e}+2k_{9f}C_{O_2,e}]\Delta_{N_2} \\ & + [k_{8f}C_{N,e}+2k_{9f}C_{N_2,e}]\Delta_{O_2}\end{aligned}\quad (A-1)$$

$$\begin{aligned}\frac{d\Delta_O}{dt} = & [k_{6f}C_{M,e}+k_{7f}C_{N,e}-k_{8r}C_{O,e}]\Delta_{NO} \\ & + [-k_{6r}C_{M,e}C_{O,e}+k_{7f}C_{NO,e}+k_{8f}C_{O_2,e}]\Delta_N \\ & + [-4k_{3r}C_{M,e}C_{O,e}-k_{6r}C_{M,e}C_{N,e}-k_{7r}C_{N_2,e}-k_{8r}C_{NO,e}]\Delta_O \\ & + [-k_{7r}C_{O,e}]\Delta_{N_2} \\ & + [2k_{3f}C_{M,e}+k_{8f}C_{N,e}]\Delta_{O_2}\end{aligned}\quad (A-2)$$

$$\begin{aligned}\frac{d\Delta_N}{dt} = & [k_{6f}C_{M,e}-k_{7f}C_{N,e}+k_{8r}C_{O,e}]\Delta_{NO} \\ & + [-4k_{5r}C_{M,e}C_{N,e}-k_{6r}C_{M,e}C_{O,e}-k_{7f}C_{NO,e}-k_{8f}C_{O_2,e}]\Delta_N \\ & + [-k_{6r}C_{M,e}C_{N,e}+k_{7r}C_{N_2,e}+k_{8r}C_{NO,e}]\Delta_O \\ & + [2k_{5f}C_{M,e}+k_{7r}C_{O,e}]\Delta_{N_2} \\ & + [-k_{8f}C_{N,e}]\Delta_{O_2}\end{aligned}\quad (A-3)$$

$$\frac{\Delta_N + \Delta_{NO} + 2\Delta_{N_2}}{\Delta_{Ar}} = \frac{2F_{N_2,0}}{F_{Ar,0}}\quad (A-4)$$

$$\frac{\Delta_O + \Delta_{NO} + 2\Delta_{O_2}}{\Delta_{Ar}} = \frac{2F_{O_2,0}}{F_{Ar,0}}\quad (A-5)$$

$$\Delta_{Ar} + \Delta_{NO} + \Delta_{N_2} + \Delta_N + \Delta_{O_2} + \Delta_O = 0\quad (A-6)$$

となるので、減衰振動の式は

$$\Delta_{N_0} = A_{11} \exp(-\frac{t}{\tau_1}) + A_{12} \exp(-\frac{t}{\tau_2}) + A_{13} \exp(-\frac{t}{\tau_3}) \quad (A-7)$$

$$\Delta_0 = A_{21} \exp(-\frac{t}{\tau_1}) + A_{22} \exp(-\frac{t}{\tau_2}) + A_{23} \exp(-\frac{t}{\tau_3}) \quad (A-8)$$

$$\Delta_N = A_{31} \exp(-\frac{t}{\tau_1}) + A_{32} \exp(-\frac{t}{\tau_2}) + A_{33} \exp(-\frac{t}{\tau_3}) \quad (A-9)$$

で与えられる。

(2) C-O-H系^{*1}では

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta_{CO_2}}{dt} = & [-k_{1f}C_{M,e} - k_{2f}C_{O,e} - k_{16r}C_{H,e}] \Delta_{CO_2} \\ & + [k_{1r}C_{M,e}C_{CO,e} - k_{2f}C_{CO_2,e}] \Delta_0 \\ & + [0] \Delta_{H_2O} \\ & + [k_{16f}C_{CO,e}] \Delta_{OH} \\ & + [-k_{16r}C_{CO_2,e}] \Delta_H \\ & + [k_{1r}C_{M,e}C_{O,e} + k_{2r}C_{O_2,e} + k_{16f}C_{OH,e}] \Delta_{CO} \\ & + [k_{2r}C_{CO,e}] \Delta_{O_2} \\ & + [0] \Delta_{H_2} \end{aligned} \quad (A-10)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta_0}{dt} = & [k_{1f}C_{M,e} - k_{2f}C_{O,e}] \Delta_{CO_2} \\ & + [-k_{1r}C_{M,e}C_{CO,e} - k_{2f}C_{CO_2,e} - 4k_{3r}C_{M,e}C_{O,e} - k_{10f}C_{H_2,e} \\ & \quad - k_{11r}C_{OH,e} - k_{13f}C_{H_2O,e}] \Delta_0 \\ & + [-k_{13f}C_{O,e}] \Delta_{H_2O} \\ & + [k_{10r}C_{H,e} - k_{11r}C_{O,e} + 2k_{13r}C_{OH,e}] \Delta_{OH} \\ & + [k_{10r}C_{OH,e} + k_{11f}C_{O_2,e}] \Delta_H \\ & + [-k_{1r}C_{M,e}C_{O,e} + k_{2r}C_{O_2,e}] \Delta_{CO} \\ & + [k_{2r}C_{CO,e} + 2k_{3f}C_{M,e} + k_{11f}C_{H,e}] \Delta_{O_2} \end{aligned}$$

*1 CH₄添加やC₂H₆添加の場合、高温での平衡組成は H₂添加の場合と同じであるので支配される反応は Table 5-4にあげたものを用いた。

$$\begin{aligned}
& + [-k_{10f}C_{O,e}] \Delta_{H_2} \\
\frac{d\Delta_{H_2O}}{dt} &= [0] \Delta_{CO_2} \\
& + [-k_{13f}C_{H_2O,e}] \Delta_0 \\
& + [-k_{12r}C_{H,e} - k_{13f}C_{O,e} - k_{15f}C_{M,e}] \Delta_{H_2O} \\
& + [k_{12f}C_{H_2,e} + 2k_{13r}C_{OH,e} + k_{15r}C_{M,e}C_{H,e}] \Delta_{OH} \\
& + [-k_{12r}C_{H_2O,e} + k_{15r}C_{M,e}C_{OH,e}] \Delta_H \\
& + [0] \Delta_{CO} \\
& + [0] \Delta_{O_2} \\
& + [k_{12f}C_{OH,e}] \Delta_{H_2}
\end{aligned} \tag{A-11}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\Delta_{OH}}{dt} &= [k_{16r}C_{H,e}] \Delta_{CO_2} \\
& + [k_{10f}C_{H_2,e} - k_{11r}C_{OH,e} + 2k_{13f}C_{H_2O,e}] \Delta_0 \\
& + [k_{12r}C_{H,e} + 2k_{13f}C_{O,e} + k_{15f}C_{M,e}] \Delta_{H_2O} \\
& + [-k_{10r}C_{H,e} - k_{11r}C_{O,e} - k_{12f}C_{H_2,e} - 4k_{13r}C_{OH,e} \\
& \quad - k_{15r}C_{M,e}C_{H,e} - k_{16f}C_{CO,e}] \Delta_{OH} \\
& + [-k_{10r}C_{OH,e} + k_{11f}C_{O_2,e} + k_{12r}C_{H_2O,e} - k_{15r}C_{M,e}C_{OH,e} \\
& \quad + k_{16r}C_{CO_2,e}] \Delta_H \\
& + [-k_{16f}C_{OH,e}] \Delta_{CO} \\
& + [k_{11f}C_{H,e}] \Delta_{O_2} \\
& + [k_{10f}C_{O,e} - k_{12f}C_{OH,e}] \Delta_{H_2}
\end{aligned} \tag{A-12}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\Delta_H}{dt} &= [-k_{16r}C_{H,e}] \Delta_{CO_2} \\
& + [k_{10f}C_{H_2,e} + k_{11r}C_{OH,e}] \Delta_0 \\
& + [-k_{10r}C_{H,e} + k_{11r}C_{O,e} + k_{12f}C_{H_2,e} - k_{15r}C_{M,e}C_{H,e} \\
& \quad + k_{16f}C_{CO,e}] \Delta_{OH} \\
& + [-k_{10r}C_{OH,e} - k_{11f}C_{O_2,e} - k_{12r}C_{H_2O,e} - 4k_{14r}C_{M,e}C_{H,e} \\
& \quad - k_{15r}C_{M,e}C_{OH,e} - k_{16r}C_{CO_2,e}] \Delta_H \\
& + [k_{16f}C_{OH,e}] \Delta_{CO}
\end{aligned} \tag{A-13}$$

$$\begin{aligned}
& + [-k_{11f}C_{H,e}] \Delta_{O_2} \\
& + [k_{10f}C_{O,e} + k_{12f}C_{OH,e} + 2k_{14f}C_{H,e}] \Delta_{H_2}
\end{aligned} \tag{A-14}$$

$$\frac{\Delta_{CO_2} + \Delta_{CO}}{\Delta_{Ar}} = \frac{F_{CO_2,0} + F_{CH_4,0} + 2F_{C_2H_6,0}}{F_{Ar,0}} \tag{A-15}$$

$$\frac{2\Delta_{CO_2} + \Delta_{CO} + \Delta_{O_2} + 2\Delta_{O_2} + \Delta_{OH} + \Delta_{H_2O}}{\Delta_{Ar}} = \frac{2F_{CO_2,0}}{F_{Ar,0}} \tag{A-16}$$

$$\frac{\Delta_{H_2} + 2\Delta_{H_2} + \Delta_{OH} + 2\Delta_{H_2O}}{\Delta_{Ar}} = \frac{2F_{H_2,0} + 4F_{CH_4,0} + 6F_{C_2H_6,0}}{F_{Ar,0}} \tag{A-17}$$

$$\Delta_{Ar} + \Delta_{CO_2} + \Delta_{CO} + \Delta_{O_2} + \Delta_{O_2} + \Delta_{H_2} + \Delta_{H_2} + \Delta_{H_2O} + \Delta_{OH} = 0 \tag{A-18}$$

となるので減衰振動の式は

$$\begin{aligned}
\Delta_{CO_2} = & A_{11} \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_{12} \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + A_{13} \exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right) \\
& + A_{14} \exp\left(-\frac{t}{\tau_4}\right) + A_{15} \exp\left(-\frac{t}{\tau_5}\right)
\end{aligned} \tag{A-19}$$

$$\begin{aligned}
\Delta_{CO} = & A_{21} \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_{22} \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + A_{23} \exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right) \\
& + A_{24} \exp\left(-\frac{t}{\tau_4}\right) + A_{25} \exp\left(-\frac{t}{\tau_5}\right)
\end{aligned} \tag{A-20}$$

$$\begin{aligned}
\Delta_{H_2O} = & A_{31} \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_{32} \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + A_{33} \exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right) \\
& + A_{34} \exp\left(-\frac{t}{\tau_4}\right) + A_{35} \exp\left(-\frac{t}{\tau_5}\right)
\end{aligned} \tag{A-21}$$

$$\begin{aligned}
\Delta_{OH} = & A_{41} \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_{42} \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + A_{43} \exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right) \\
& + A_{44} \exp\left(-\frac{t}{\tau_4}\right) + A_{45} \exp\left(-\frac{t}{\tau_5}\right)
\end{aligned} \tag{A-22}$$

$$\begin{aligned}
\Delta_{H_2} = & A_{51} \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_{52} \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + A_{53} \exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right) \\
& + A_{54} \exp\left(-\frac{t}{\tau_4}\right) + A_{55} \exp\left(-\frac{t}{\tau_5}\right)
\end{aligned} \tag{A-23}$$

となる。

Nomenclature

A	= frequency factor	[1/s]
A _{ij}	= coefficient of Eqs.(7-30,31)	[m ³ /mol]
a _{ij}	= coefficient defined by Eqs.(7-26~29)	[1/s]
b _{ij}	= coefficient defined by Eqs.(7-20~23)	[-]
C _i	= mole concentration of i species	[mol/m ³]
C _p	= specific heat	[J/(kg·K)]
D	= tube diameter	[m]
D _i	= diffusion coefficient of i species	[m ² /s]
E _a	= activation energy	[J/mol]
F _i	= molar flow rate of i species	[mol/s]
f _{ij}	= coagulation rate constant for i and j particles	[m ³ /s]
G _i	= Gibbs free energy	[J/mol]
H _i	= enthalpy of i species	[J/mol]
H _T	= enthalpy flow	[W]
h	= total enthalpy	[J/kg]
h _b	= bulk total enthalpy	[J/m ³]
K _P	= equilibrium constant	[SI]
k	= thermal conductivity	[W/(m·K)]
k _B	= Boltzmann's constant	[J/K]
k _i	= rate constant of i-th reaction	[mol, SI]
k _{ig}	= initial particle growth constant	[1/m ³]
M _i	= molecular weight of i species	[kg/mol]
$\dot{m}$	= mass flow rate	[kg/s]
N	= Avogadro's number	[1/mol]
Nu	= Nusseelt number	[-]
n _i	= number of carbon atoms in i particle	[-]
P	= pressure	[Pa]
P _i	= particle concentration of i particle	[1/m ³]
Pr	= Prandtl number	[-]
p _i	= partial pressure	[Pa]
Q	= heat loss	[W]
R _t	= tube radius	[m]
R	= gas constant	[J/(mol·K)]
R _i	= reaction rate of i species	[kg/(m ³ ·s)]
$\bar{R}_i$	= reaction rate of i species	[mol/(m ³ ·s)]
Re	= Reynolds number	[-]
r	= radial coordinate	[m]

r_i	= reaction rate of i-th reaction	[mol/s]
$r_{p,i}$	= particle diameter of i particle	[m]
S_i	= entropy of i species	[J/(mol·K)]
T	= temperature	[K]
t	= time	[s]
u	= axial velocity	[m/s]
v	= radial velocity	[m/s]
$\bar{v}$	= specific condensed phase volume	[m ³]
W_i	= weight fraction of i species	[-]
X_i	= mole fraction of i species	[-]
x	= axial coordinate	[m]

<Greek>

α	= heat transfer coefficient	[W/(m ² ·K)]
β	= coefficient defined by Eq.(6-19)	[-]
γ	= sticking probability	[-]
Δ	= infinitesimal	
θ_i	= conversion into i species	[-]
μ	= viscosity	[kg/(m·s)]
ν_i	= stoichiometric number of i species	[-]
ρ	= density	[kg/m ³]
τ	= time constant	[s]

<Superscripts>

m	= modified
'	= outlet

<Subscripts>

b	= bulk
c	= cooling
e	= equilibrium
f	= forward
q	= quenching
r	= reverse or reaction
s	= standard
w	= wall
0	= initial

Literature cited

- (1) W.Elenbaas, "The high Pressure Mercury Vapour Discharge", 7(1951), Amsterdam.
- (2) H.W.Leutner and C.S.Stokes, Ind. Eng. Chem., 53, 341(1961).
- (3) M.P.Freeman and J.F.Skrivan, AIChE J., 8, 450(1962).
- (4) J.E.Anderson and L.K.Case, Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 1, 161(1962).
- (5) 寺沢 誠司, 萩原 弘之, 上岡 進, 河嶋 千尋, 石油学会誌, 10, 38(1967).
- (6) 寺沢 誠司, 片桐 禪, 青柳 繁治, 石油学会誌, 10, 44(1967).
- (7) S.Minc, A.Szymanski, and S.Warycka, Int. Chem. Eng., 7, 228(1967).
- (8) V.J.Ibberson and M.Sen, Trans. Inst. Chem. Eng., 54, 265(1976).
- (9) R.F.Baddour and J.M.Iwasyk, Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 1, 169(1962).
- (10) R.F.Baddour and J.L.Blanchet, Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 3, 258(1964).
- (11) 西村 幸雄, 竹下 健次郎, 坂井 渡, 石油学会誌, 14, 783(1971).
- (12) 里 一男, 西村 幸雄, 竹下 健次郎, 坂井 渡, 石油学会誌, 16, 30(1973).
- (13) 里 一男, 西村 幸雄, 竹下 健次郎, 坂井 渡, 石油学会誌, 16, 143(1973).
- (14) R.L.Bond, W.R.Ladwer, and G.I.T.McConnell, Fuel, 45, 381(1966).
- (15) R.D.Graves, W.Kawa, and R.W.Hiteshue, Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 5, 59(1966).
- (16) Y.C.Fu, B.D.Blaustein, Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 8, 257(1969).
- (17) T.W.Scott and M.Venugopalan, Nature, 262, 48(1976).
- (18) S.C.Chakravartty, D.Dutta, and A.Lahiri, Fuel, 55, 43(1976).
- (19) L.P.Dixit, S.K.Srivastava, S.C.Chakravartty, and A.K.Bandopadhyay, Fuel Process. Tech., 6, 85(1982).
- (20) P.R.Stuart, R.J.Munz, and W.H.Gauvin, Plasma Process. Plasma Chem., 4, 297(1984).
- (21) P.G.de Matons and W.H.Gauvin, Can. J. Chem. Eng., 63, 93(1985).
- (22) D.Bittnr, H.Baumann, and J.Klein, Fuel, 64, 1370(1985).
- (23) 牧野 光男, 菊川 伸行, 木村 龍男, 堀江 典郎, 松本 博之, 木村 英雄, 川名 善男, 公害資源研究所報告, 第32号, 1(1984).
- (24) G.Kubane, R.J.Munz, and W.H.Gauvin, Can. J. Chem. Eng., 64, 803(1986).
- (25) C.W.Marynowski, R.C.Phillips, J.R.Phillips, and N.K.Hiester, Ind. Eng. Chem. Fundam., 1, 52(1962).

- (26) H.W.Leutner, Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 1, 166(1962).
- (27) H.W.Leutner, Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 2, 315(1963).
- (28) B.R.Bronfin and R.N.Hazlett, Ind. Eng. Chem. Fundam., 5, 472(1966).
- (29) C.S.Stokes and L.A.Streng, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 4, 36(1965).
- (30) I.Pollo, K.H.Fedenczuk, and L.Fredenczuk, 5th Int. Symp. Plasma Chem., 756(1981).
- (31) R.Bajorek, E.Reszke, R.Parosa, and A.Czernichowski, 5th Int. Symp. Plasma Chem., 761(1981).
- (32) J.F.Coudert, E.Bourdin, J.M.Baronnet, J.Rakowitz, and P.Fauchais, J. de Phys. 40C7, 355(1979).
- (33) Y.Pang Tsui and H.Y.Cheh, Plasma Process. Plasma Chem., 2, 387(1982).
- (34) J.L.Blanchet, J.R.parent, and H.C.Lavallee, Can. J. Chem. Eng., 47, 160(1969).
- (35) F.W.Giacobbe and D.W.Schmerling, Plasma Process. Plasma Chem., 3, 383(1983).
- (36) A.Huczko and A.Szymanski, Plasma Process. Plasma Chem., 4, 59(1984).
- (37) A.Huczko, AIChE J., 30, 811(1984).
- (38) R.J.Munz and W.H.Gauvin, AIChE J., 21, 1132(1975).
- (39) O.Bicheroglu and W.H.Gauvin, AIChE J., 26, 734(1980).
- (40) J.F.Coudert, E.Bourdin, and P.Fauchais, Plasma Process. Plasma Chem., 2, 399(1982).
- (41) P.Ronsheim, L.E.Toth, A.Mazza, E.Pfender, and B.Mitrofanov, J. Mater. Sci., 16, 2665(1981).
- (42) 谷 俊彦, 吉田 豊信, 明石 和夫, 窯業協会誌, 94, 1(1986).
- (43) 玉井 良孝, 吉田 豊信, 明石 和夫, 日本金属学会誌, 51, 737(1987).
- (44) 松本 精一郎, 表面, 24, 238(1986).
- (45) J.M.Mexmain, D.Morvan, E.Bourdin, J.Amouroux, and P.Fauchais, Plasma Process. Plasma Chem., 3, 393(1983).
- (46) YI Chang and E.Pfender, Plasma Process. Plasma Chem., 7, 275(1987).
- (47) YI Chang and E.Pfender, Plasma Process. Plasma Chem., 7, 299(1987).
- (48) P.R.Ammann and R.S.Timmins, AIChE J., 12, 956(1966).
- (49) 小林 正和, 本多 卓也, 神沢 淳, 化学工学論文集, 9, 622(1983).
- (50) Zhao Guo-ying and Zhu Ching-wen, IEEE Trans. Plasma Sci., PS-14, 531(1986).
- (51) 奥山 喜久夫, 吉沢 昭宣, エアロゾル研究, 3, 6(1988).
- (52) A.Thomas, Comb. Flame, 6, 46(1962).

- (53) 大谷 杉郎, 日本機械学会誌, 67, 79(1964).
- (54) D.E.Jensen, Proc. Roy. Soc. (London), A338, 375(1974).
- (55) S.C.Graham, Proc. Roy. Soc. (London), A377, 119(1981).
- (56) J.J.Ivie and L.J.Forney, AIChE J., 34, 1813(1988).
- (57) S.L.Girshick, C.P.Chiu, and P.H.McMurry, Plasma Process. Plasma Chem., 8, 145(1988).
- (58) A.A.Merkulov, A.A.Ovsyannikov, L.S.Polak, V.T.Popov, and V.Yu.Pustilnikov, Plasma Process. Plasma Chem., 9, 95(1989).
- (59) A.A.Merkulov, A.A.Ovsyannikov, L.S.Polak, V.T.Popov, and V.Yu.Pustilnikov, Plasma Process. Plasma Chem., 9, 105(1989).
- (60) P.Fauchais, E.Bourdin, and J.F.Coudert, Ind Chem. Eng., 23, 238(1983).
- (61) 明石 和夫, 服部 秀三, 松本 修 編, "光・プラズマプロセッシング", 309(1986), 日刊工業新聞社.
- (62) D.W.Sundstrom and R.L.DeMichiell, Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 10, 114(1971).
- (63) W.M.Goldberger and J.H.Oxley, AIChE J., 9, 778(1963).
- (64) "JANAF Thermochemical Tables, 2nd edn.", U.S.Dept of Commerce, (1971).
- (65) "燃焼に伴う環境汚染物質の生成機構と抑制法", 3(1980), 日本機械学会.
- (66) H.Gg.Wagner and F.Zabei, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 78, 705(1974).
- (67) T.A.Brabbs, F.E.Belles and R.S.Brokaw, Proc. of 13th Comb. Symp., 129(1971).
- (68) C.J.Jachimowsky, Comb. Flame, 23, 233(1974).
- (69) 倉谷 健治, 東京大学宇宙航空研究所報告, 11, 755(1975).
- (70) D.L.Baulch, et al., "Evaluated Kinetic Data for High Temperature Reactions", Vol.1,2,3, (1972-1976), Butterworth.
- (71) "伝熱工学資料", 52(1986), 日本機械学会.
- (72) C.R.Wilke, J. Chem. Phys., 18, 517(1950).
- (73) 佐藤 一雄, "物性定数推算法", 125(1970), 丸善.
- (74) J.O.Hirschfelder, et al., "Molecular Theory of Gases and Liquid", (1955), Wiley.
- (75) 本多 卓也, 神沢 淳, 化学工学論文集, 2, 182(1976).
- (76) C.H.Bamford and C.F.H.Tipper, "Comprehensive Chemical Kinetics", Vol.4, 47(1972), Elsevier.
- (77) A.R.Fairbairn, Proc. Roy. Soc. (London), A312, 207(1969).
- (78) T.Yoshida and K.Akashi, J. Appl. Phys., 48, 2252(1977).
- (79) 渡辺 隆行, 修士論文, (1986), 東京工業大学.

- (80) S.V.Patanker, "Numerical Heat Transfer and Fluid Flow", (1980), Hemisphere.
- (81) 水谷 幸夫, 香月 正司, "コンピューターによる熱移動と流れの数値解析", (1985), 森北出版.
- (82) V.H.Shui, et al., J. Chem. Phys., 53, 2547(1970).
- (83) M.Camac and R.M.Feimberg: Proc of 11th Comb. Symp., 137(1967).
- (84) D.E.Jensen and G.A.Jones, Comb. Flame, 32, 1(1978).
- (85) G.Dixon-Lewis and D.J.Williams, "Gas Phase Comb. (Ed. C.H.Bamford and C.F.H.Tipper)", 1(1977).
- (86) R.E.Center and R.T.V.Kung, J. Chem. Phys., 62, 802(1975).
- (87) S.S.Cherry, L.J.van Nice, and R.I.Gold, Pyrodynamics, 6, 275(1968).
- (88) 架谷 昌信, 木村 淳一, "燃焼の基礎と応用", 20(1986), 共立出版.
- (89) P.Glarborg, J.A.Muler, and R.J.Kee, Comb. Flame, 65, 177(1986).
- (90) R.Hartig, J.Troe, and H.Gg.Wagner, 13th Comb. Symp., 147(1971).
- (91) R.Zellner and W.Steinert, Int. J. Chem. Kin., 8, 397(1976).
- (92) P.Roth and Th.Just, Ber Bunsenges. Phys. Chem., 81, 572(1977).
- (93) T.C.Clark and J.E.Dove, Can. J. Chem., 51, 2147(1973).
- (94) Th.Just, 13th Int. Symp. Shock Tubes and Waves, 54(1981).
- (95) J.A.Miller, R.E.Mitchell, M.D.Smooke, and R.J.Kee, 19th Comb. Symp., 181(1982).
- (96) T.Bohland, F.Temps, and H.Gg.Wagner. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 88, 1222(1984).
- (97) P.Frank, K.A.Bhaskaran, and Th.Just, 20th Comb. Symp., (1984).
- (98) I.Messing, S.V.Filseth, C.M.Sadowski, and J.J.Carrington, J.Chem. Phys., 74, 3874(1981).
- (99) P.Roth and Th.Just, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 83, 577(1979).
- (100) W.Braun, A.M.Bass, and M.J.Pilling, J. Chem. Phys., 52, 5131(1970).
- (101) A.N.Eraslan and R.C.Brown, Comb. Flame, 74, 19(1988).
- (102) P.Frank and Th.Just, Comb. Flame, 38, 231(1980).
- (103) 佐賀井 武, 燃料協会誌, 48, 603(1969).
- (104) S.Ljunggren and O.Lamm, Acta Chem. Scand., 12, 1834(1958).
- (105) 藤本 昌利, 化学と工業, 23, 1107(1970).

- (106) H.Sekiguchi, T.Honda, And A.Kanzawa,
"Effect of Gas Addition on The Decomposition of CO₂
Using a Thermal Argon Plasma",
Proc. of 8th Int. Symp. Plasma Chem., 713(1987).
- (107) 関口 秀俊, 神沢 淳, 本多 卓也,
"CO₂のプラズマ熱分解反応における熱的クエンチング過程",
高温学会誌, 15, 102(1989).
- (108) H.Sekiguchi, A.Kanzawa and T.Honda,
"Thermal Quenching Effects on Plasma Synthesis of NO
and Plasma Decomposition of CO₂",
Plasma Chem. Plasma Process., 9, 257(1989).
- (109) H.Sekiguchi, A.Kanzawa and T.Honda,
"Thermal Plasma Decomposition of Methane and Heavy
Oil",
Proc. Jpn. Symp. Plasma Chem., 2, 149(1989).
- (110) 関口 秀俊, 神沢 淳, 本多 卓也,
"CO₂プラズマ熱分解反応における添加ガスの影響と化学的クエンチング",
高温学会誌, 15, 257(1989).
- (111) 関口 秀俊, 神沢 淳, 本多 卓也,
"熱プラズマによるNO合成およびCO₂分解の数値解析",
化学工学論文集, 掲載決定

謝辞

この研究を行うにあたり、学部・大学院と長い間、終始懇切なるご指導、ご鞭撻を頂きました本多卓也先生に厚く感謝の意を表します。また、この研究に関するだけでなくいろいろな面でご指導、ご教授頂きました神沢淳先生に深く感謝いたします。さらに、多岐にわたりご鞭撻頂きました本学化学工学科の先生方に感謝いたします。

また、数値計算などについて様々なご助言を頂きました渡辺隆行氏に深く感謝いたします。さらにまた、計算機の借用について川崎順二郎先生はじめ同研究室の皆様、NO_xライザーの借用・使用について土方邦夫先生、越後亮三先生はじめ同研究室の皆様、マイクロターの借用について浅野康一先生、森川陽先生はじめ同研究室の皆様、インテグレイター の借用について新山浩雄先生はじめ同研究室の皆様、ならびに重油をご提供頂いた東京ガスの高橋容氏に深くお礼申し上げます。次第です。

さらに、いろいろとご鞭撻頂いた本学化学工学科の助手の皆様、論文作成にあたりご援助頂きました神沢・本多研究室の皆様ならびに同研究室OBの皆様にご心からお礼申し上げます。

以上、この研究を進め、その成果を論文としてまとめることができましたのも、上述のように多くの先生方、先輩・後輩の方々のご指導と暖かいご協力を頂いた賜であり、厚く感謝申し上げます。次第です。