

化学合成におけるプラズマ・ジェット的应用

佐 伯 節 夫*

Plasma Jet Applications in chemical Synthesis

SETSUO SAEKI

A b s t r a c t

Recently, the plasma jet with its ability to produce temperature beyond the range of conventional chemical flames or the ordinary electric arc, has stimulated the research of high temperature reactions. There are several types of the modern plasma jet device, but generally the "non-transferred constricted configuration" is the basis for plasma chemistry. The equipment of the plasma jet reactor is consisted of three parts, the plasma torch, the reactor, and the quench.

By using a argon plasma jet, it was possible to convert Methane into Acetylene at 80% yield. The preparation of Cyanogen has been succeeded by a nitrogen jet or an argon jet. Also, Hydrogen Cyanide was produced in the similar endothermic reaction.

An analytical approach to the reaction of Methane decomposition in a hydrogen plasma jet, supplied insight into what occurs within the reaction chamber and defined the practical limit of the process. The operating parameters for deriving maximum concentration of HCN was defined by thermodynamic considerations. In order to obtain the maximum yield in these reactions, it is necessary to stabilize jet flame and to reduce contamination. But it is not known whether electrode material loss is essential to arc operation, or whether arc column behavior affect to flame stabilization etc..

Present knowledge of their reactions is even inadequate to establish the limitation on plasma jet performance. However, it is anticipated that the plasma jet reactor will be able to offer to open up new fields in chemical synthesis.

1. 緒 言

プラズマの研究は、1831年 Faraday によるグロー放電の観測に始まり、今日に至ったが、その間多くの基礎および応用研究が行なわれた。プラズマ・ジェットもその途上に開発された、高温プラズマ発生装置の一例である。プラズマ・ジェット装置は、アークを狭搾することにより、高温のプラズマ・ジェット・フレームを持続的に発生させることが可能で、多くの応用分野を有することは、周知のとおりである。最近そのプラズマ流を、高温化学反応に利用することが、検討され始め、1959年 R. C. Phillips と F. A. Ferguson により、プラズマ・ジェット合成に関する発表が、行なわれた。以後、H. W. Leutner, C. S. Stokes, W. W. Knipe らによって研究され、J. E. Anderson, L. K. Case によって、熱力学および動力学的解析が行なわれ、C. W. Marynowski らによって、反応の最適条件に対して、熱力学上の立場から、考察が加えられた。一方わが国におけるプラズマ・ジェット反応装置に関する発表は、ほとんど無く、わ

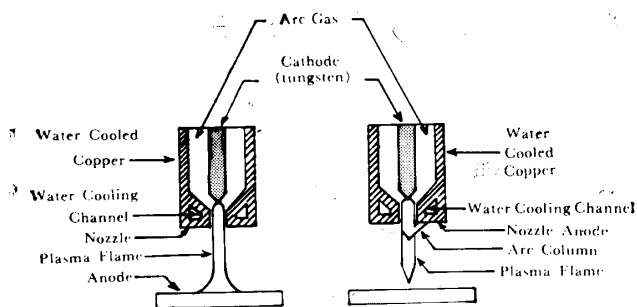
ずかにプラズマ・ジェット炉の試作研究が行なわれている段階である。プラズマ・ジェット発生装置は、原理的にはきわめて簡単であるが、装置の設計や使用上未解決の問題が多く、今後の解明にまたねばならない。筆者はさきに、非移行式渦流型プラズマ・ジェット発生装置を試作し、ほど良好な動作特性をえた。その詳細については、別に報告するが、今後の応用研究に関する足場として、最近のプラズマ・ジェット化学反応装置についての調査を行なったので、その結果をまとめて述べ、あわせて化学反応の面よりプラズマ・ジェット装置に検討を加えることにする。

2. プラズマ・ジェット反応装置

2.1 プラズマ・ジェット発生装置^{(2), (3), (24), (27)~(32), (34)}

プラズマ・ジェットは、その発生方式より大別して、Fig. 1⁽¹⁾ に示すように、移行式と非移行式に分れる。対向物を一方の電極に使用する移行式は、その特異性のゆえに、現在の段階では化学反応に適当でない。非移行式の構造⁽²⁾ は、円筒型、トロイダル型、集束型に分類できるが、もっとも多く使用されるのは集束型である。アー

*電気工学教室



TRANSFERRED NON-TRANSFERRED

Fig. 1 Two types of plasma jet

ク狭採用ガスの種類によって、電離度、アーク柱冷却能力、ノズル噴出後のプラズマ・フレームの温度勾配などに相異を生ずる。一般に A, He などの希ガス, N₂, H₂ などの分子ガス, またはそれらの混合ガスを用い, 使用目的によって選定する。集束型においては, ガス流は適当な二次圧力を与えられて, アーク室に流入し, 渦流あるいは軸流を形成して, アーク柱を集束せしめる。前部電極としては, 中央に直径 1~8mm のオリフィスを有するノズル電極を用い, 後部電極には直径 5~10mm の棒電極を使用するのが普通である。多くは直流電源を用い, 電極形状や材質は, 極性あるいは用途に応じて定めるが, いずれも十分な冷却を要する。発生装置の詳細については別報にゆづり, 最近の代表的なプラズマ・ジェットの特性を Table 1.³⁾ に示す

Table 1. Properties of Plasma Jets

Temp., °K	8,000 to 50,000
Power, W	500 to 3,000,000
Orifice dia., mm	1 to 76
Thermal flux, cal/cm ² . min	40,000
Plasma velocity, Mach	0.95 to 20

2.2 反応装置

高温化学反応に使用されるプラズマ・ジェット装置に対しては, 連続動作能力, 制御性, 効率が問題となる。Fig. 2 に反応装置⁸⁾を示す。プラズマ流を発生する頭部

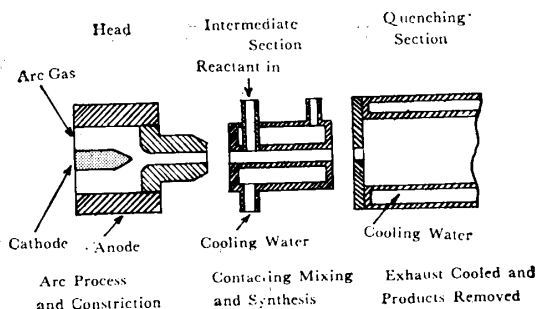


Fig. 2 Plasma jet reactor

に対しては, 作動ガスの種類, 流入方法および流量, 電極の材質, 形状, アーク室の形状などを, 目的に適合するように選定し, さらにプラズマ流の汚染, 電極現象, アーク柱の挙動, 装置の動作限界等の面より, 慎重な吟味を加える必要がある。プラズマ流中に混入する反応物質の供給を, 電極材料の気化により行なう場合^{4),5)}, 発生した電極の溶融は, 直ちに形状の変化を生じ, やゝもすれば不安定に陥り易い放電に悪影響をおよぼすおそれがある。このような消耗電極式は, プラズマ・フレームの安定をとくに必要とする反応装置頭部として, あまり適当といへ難く, 反応物質を別に流入せしめる非消耗電極式^{6),7),8)}が望ましい。消耗電極の使用に当っては, 溶融は棒電極に発生せしめるとともに, 損耗に応じて電極の自動供給⁴⁾を行なう必要がある。また電極を30r.p.m.程度回転⁹⁾せしめ, 消耗を均一にすることも考えられる。いずれにせよ, Mach 級の速度を有するプラズマ・ジェット・フレームが, 主反応が行なわれる反応室を通過するに要する時間は, 0.2~0.5msec 以下となり, 接触時間 0.1~1msec⁶⁾ 領域の反応の質に対して, フレームの安定は大きく影響すると考えられる。

中間部は, 普通は水冷壁と反応材料供給口を有し, 頭部より室内に流入したプラズマ流に反応材料を加えて, 主反応を起こさせる。高温高速のプラズマ流と, 低温低速の反応材料との混合は, その均一性や混合時間の点で, かなり困難な問題をふくむ。これを解析するためには, 高温度におけるガス粘性, 装置容量に対する Reynolds 数などに対する検討も必要である。

装置の第三の部分においては, 反応後の材料の急速冷却, 回収が行なわれる。冷却方法は冷却ガスの流入, 水の噴射, 冷却壁面との接触, de Laval ノズルによるガスの膨脹をそれぞれ単独に, あるいは組合わせて使用する。

二段式プラズマ・ジェット^{7),10)}は, 電極に対する腐食, あるいは沈積作用のため, 反応材料を作動ガスに混入できない場合に, 腐食性反応材料をアーク室下流の二次室に流入せしめ, プラズマ流の汚染度を低下し, エンタルピを高くできる。Fig. 3 に略図を示す。

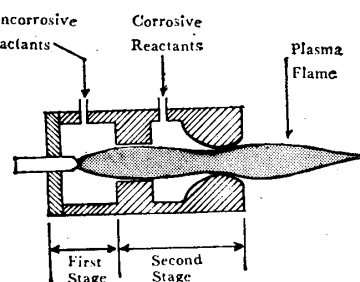


Fig. 3 Two-stage plasma jet

反応生成物の回収に際し、高压ガス流の有するエネルギーを回生する三段式反応⁷⁾を Fig. 4に示す。プラズマ温度 4,000°K, 圧力 100~1,000atm. で反応を終えたガスは、de Laval ノズルを通して膨脹し、約 3×10^7 °K/sec の冷却率をうる。ガスはさらにノズルに直結されたタービンに入り、その運動エネルギーは電力に変えられて回生される。

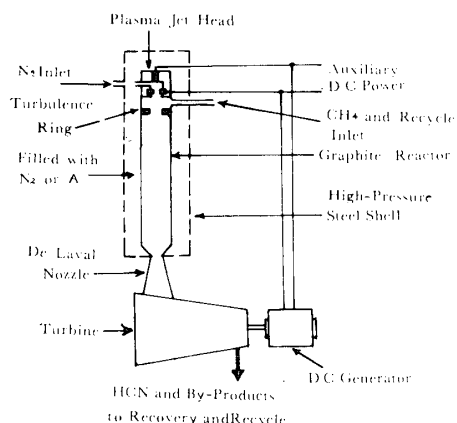


Fig. 4 Three-stage process for plasma jet synthesis of HCN

3. プラズマ・ジェットの特性

3.1 動作特性¹⁵⁾

プラズマ・ジェットの動作特性¹²⁾は、構造的、電氣的、熱的要因によって影響されるが、以下簡単に動作特性を述べる。プラズマ・ジェットの電圧—電流特性を Fig. 5²⁾に示す。プラズマ・ジェットはアーク放電を利

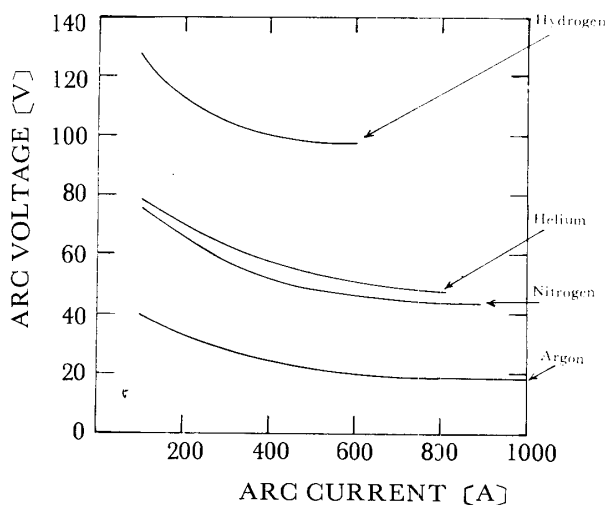


Fig. 5 Current-voltage characteristics for plasma jet chamber pressure and mass flow is const.

用したものゆえ、一般にはこのような垂下特性を示すが、個々の装置の特長によって、また与えられた条件により異なるものである。図中の曲線の勾配は、電流400A以上で減少しているが、この現象はアーク柱の電気伝導度に関係すると考えられる。電極間隙、ガス流量を一定にして電流値を増大させてゆくと、多くは正特性に転ずる。作動ガスの種類による相異は顕著でありこれは熱伝導率に対応する。Fig. 6¹³⁾はアルゴン・プラズマ・ジェットの動作特性を表わしたものである。ガス流量の増加はアーク電圧の上昇を招き、入力、ガス流量の関係が定められる。

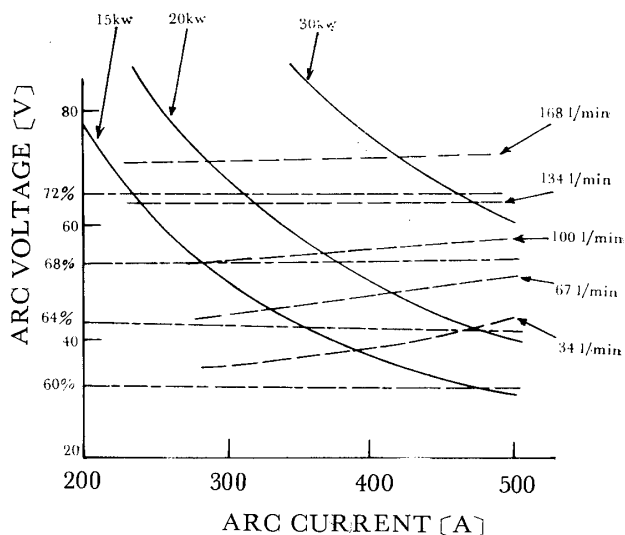


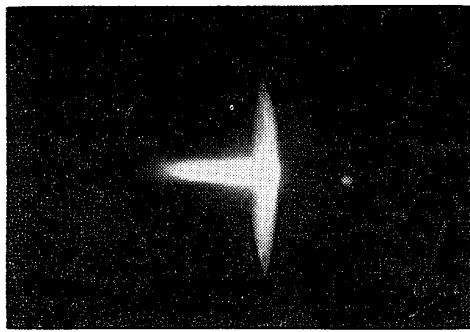
Fig. 6 Operating characteristics of Argon plasma jet

— Efficiency. — Gas flow — Input power

3.2 プラズマ・ジェット・フレイム^{25), 26)}

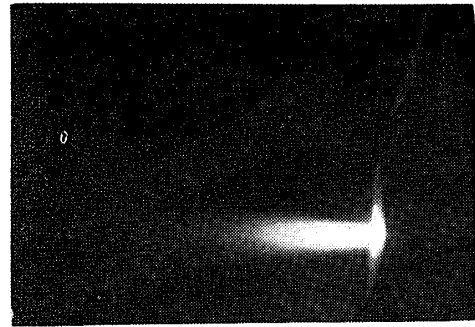
フレイムを安定かつ強力にするためには、適当な入力を与えると共にガス流による十分な集束を必要とする。これに対しては電極間隙、ガス流量、入力の間で成立する安定動作領域内で操作せねばならない。N₂はAに比して冷却能力はすぐれているが、フレイムの集束が悪く不安定に陥りやすい。筆者はオリフィス径が相対的に小で、全長の長いノズル電極を使用することにより、N₂に対してもAに匹敵する安定度をえた。Fig. 7はそれぞれAおよびN₂によるプラズマ・ジェット・フレイムを示す。

フレイムの温度および熱伝達量は反応に対して重要な変化を与える。温度の測定はフレイムの発するスペクトル線の強度分布¹⁷⁾¹⁹⁾や赤外線領域の放射¹⁸⁾、吸収より行なう場合が多く、この値とジェット・フレイムの速度より熱伝達量を算出¹⁶⁾できる。プラズマ・フレイムはその



(a) Argon

arc current 160[A], arc voltage 17.5[V]
nozzle electrode 3φ×18 [mm]



(b) Nitrogen

arc current 100[A], arc voltage 81[V]
nozzle electrode 3φ×24 [mm]

Fig. 7 Plasma jet flame

electrode distance 3 [mm], gas flow rate 20 [l/min.]

中心部と外周では温度が著るしく異なるうえ、ゆらぎ現象によるフレーム長の伸縮が生ずるので、測定時に考慮する必要がある。Fig. 8³⁾に各種ガス流と H₂ プラズマ流の含有する有効エネルギーの差を示す。

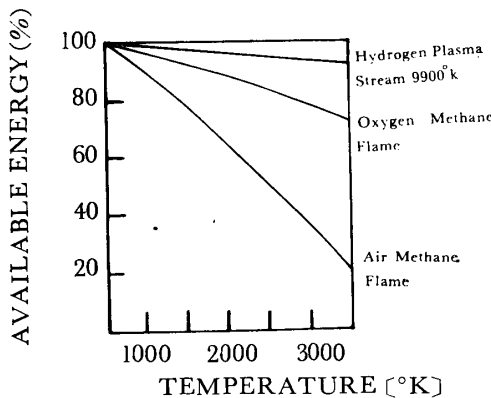


Fig. 8 Effect of temperature on available energy
pressure ; 1 atm.

3.3 汚染^{33),35)}

プラズマ流の汚染の主な原因は電極の溶融²⁾であるが、原子量の高いほど影響は大である。汚染物質が電極面に沈積したり、ガス組成に影響を与え電気伝導度や放射発散度を変化させたりする。汚染度は電流増加と圧力上昇とともに大となり、ガス流量の増加²¹⁾につれて減少するが、HeやH₂などは汚染を小さくすることが知られている。Heガスをを用い、アーク電流600A、動作時間37hrのTh-W陰極の損失は、0.1gm以下と報告されている。汚染を防止するためには^{11),14)}、陰極点を安定せしめると同時に、陽極に対しては、ガス流特に過流成分の利用や磁場の併用などによって電極表面を急速にアークを移動させて入力を分散し、効果的な冷却を十分行なうこ

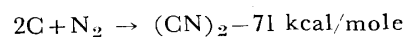
とが肝要である。一点に対するアークの存在周期をμsec程度とし、入力密度は5.28×10⁴~1×10⁶ watts/cm²の範囲が適当と考えられている。プラズマ・ジェットのアーク電圧および電流波形の特有な振動現象は陽極点の分散移動を示すものと考えられるが、これについては現在測定中である。

4. プラズマ反応

5,000°K以上の高温を使用するプラズマ反応は、普通の化学反応と全く異質のものである。高度に励発された原子が反応して従来の方法でえられない化合物を作るが、その生産¹³⁾にはプラズマ流の温度と、生成物の冷却速度が影響する。反応⁸⁾の様式は、プラズマ流を熱源としてのみ使用するものと、普通の反応温度で存在しない中間生成物を含んだり、あるいは高温によって生成物質の強化をはかったりする反応や、高温下の吸熱反応などその特長を利用する場合とに分けられる。反応の種類により作動ガスも不活性あるいは反応性を選び、電極も消耗型、もしくは非消耗型を使用する。高温と適度な高効率を与え、高圧下で動作可能なプラズマ・ジェットはアーク化学に新分野を開拓するものである。以下主な反応について述べる。

4.1 シアン^{4),10),20)}

黒鉛陰極から気化した炭素とN₂ジェットとの間に、あるいはN₂ジェットの代りN₂を加えたAジェットを用いてつぎのような吸熱反応を行なう。

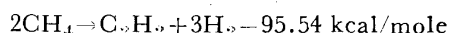


異方性結晶の黒鉛は、その高伝導性の方向を陰極においては軸に平行に、陽極においてはノズル壁に面するようにしておくことにより、異常消耗の防止とプラズマ流の安

定をはかる。フレイム温度は 4,000°C 以上で、反応時間 5~50msec と推定される。

4.2 アセチレン^{5),8),10)}

もっとも効率の高い方式はAジェットの陽極下流側に水冷したメタン供給環を設け、フレイムに直角にメタンを供給して反応させることによりえられる。



使用されるAジェットのフレイム温度 12,000°K, 反応時間0.5msecで、その収量80%は高電流アーク法などによる12~16%に比して著しく高く、反応生成物からのアセチレンの分離も容易である。Table 2⁵⁾ に反応結果を示す。

Table 2. Reaction Conditions and Results

Argon arc characteristics	570A, 12V, 6.84KW								
Argon flow	8.9 l/min.								
Reaction time	0.5msec.								
Duration of experiment	2.67min.								
Total methane input	4.4175l.								
Total Carbon input	2.3925gm.								
Carbon balance	<table border="1"> <tr> <td>C_2H_2</td> <td>Soot</td> <td>CO_2</td> <td>CH_4</td> </tr> <tr> <td>80.1%</td> <td>5.7%</td> <td>7.1%</td> <td>7.1%</td> </tr> </table>	C_2H_2	Soot	CO_2	CH_4	80.1%	5.7%	7.1%	7.1%
C_2H_2	Soot	CO_2	CH_4						
80.1%	5.7%	7.1%	7.1%						

4.3 シアン化水素

つぎの吸熱反応^{7),10)}によりそれぞれ炭素の 40~75% を、シアン化水素に変換する。

- (1) 消耗型黒鉛陰極を炭素源とし水素を N_2 ジェットに供給する。
- (2) 前者の水素の代わりにアンモニアを N_2 ジェットに供給する。
- (3) メタンを N_2 ジェットに供給し分解せしめて炭素と水素を与える。
- (4) メタンとアンモニアをAジェット又は N_2 ジェットに供給しそれぞれ炭素と水素、および窒素の供給源とする。



4.4 プラズマ反応に対する解析

高温度におけるプラズマ・ジェット反応の解析はきわめて困難であるが、水素プラズマ・ジェットによるメタンの分解については、熱力学的⁶⁾、動力学的解析が与えられている。これにより反応室内の変化とメタンの分解過程の限界が示される。反応室に入る H_2 プラズマ流は中心 36,000°K, 外周 540°K の温度勾配を有し、メタンとの混合は一様でなく、反応時間および冷却時間ともに一瞬間ではないため、反応の解析には階段式の考察を要す

る。熱力学的平衡条件より各温度における、アセチレン 1lb mole 当りの必要反応エネルギーを各収量に対して求められる。またエネルギー平衡の面より反応方程式を導き初期条件を与えることによって、接触時間に対する反応の特性を表現できる。Fig. 9 にこれを示す。この解析より次の事が明白である。すなわち、 H_2 プラズマ流とメタンとの反応においてその混合の速度が重要であり、最初に一部のメタンと H_2 プラズマ流が瞬間に混合反応し、少し遅れてメタンの残部が最初の混合物と混合する。プラズマ・ジェット装置の水素流量のメタン供給量に対する比は、最適反応条件を与えるためには 0.46~0.5 の間である。また反応接触時間と冷却速度は多少のゆとりを有している。

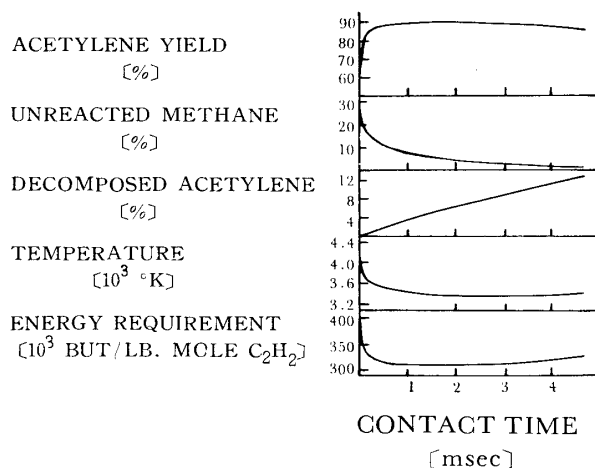


Fig. 9 Effect of contact time for decomposition of methane
0.497 lb. mole of hydrogen mixed 1lb. mole of methane

C. W. Marynowski⁷⁾ は平衡定数 $(K_p)_T$ を設定することによって水素-炭素-窒素三成分系の反応に、熱力学的検討を加え、最大の収量をうる動作パラメータの確定を行なっている。それによれば、各温度における異なったガス種の分圧はそれぞれの $(K_p)_T$ の値と $\text{H}_1, \text{C}_1, \text{HCN}$ の三変数によって表示でき、各分圧の総和である全圧力は $\text{H}_1, \text{C}_1, \text{HCN}$ 3変数の累乗函数として示される。今 T; 温度°K, P; 全圧力 atm., $(\sum \text{C}/\sum \text{N})$; 炭素対窒素の原子比率, $(\sum \text{H}/\sum \text{N})$; 水素対窒素の原子比率とし、シアン化水素 HCN の濃度をそれによって表わし、各変数に最適値を与えてこれを図式的に解くと Fig. 10 となる。図より明らかなように (HCN/P) の最大値は、6,000°K 附近となり、対応する圧力は $10^5 \sim 10^4$ atm. でこれが最適値を示す。しかし事実上の圧力の限

界は 10^3atm. と考えられるし、炭素の溶融点 $4,020^\circ \text{K}$ を考慮して最適反応条件を定めると、温度 $4,000^\circ \text{K}$ 、圧力 10^3atm. とすべきで、この時のHCN濃度は28mole%である。この三成分系の解析はわずかの修正をすれば、炭素—水素等の2成分系に適用可能である。

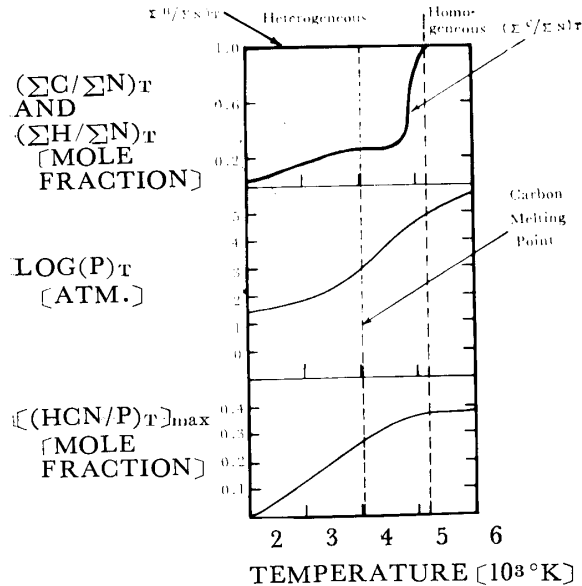


Fig. 10 Optimum conditions for maximum equilibrium HCN concentration

5. 結 言

プラズマ・ジェット反応はまだ歴史も浅く、適用範囲も狭い上、その反応機構についての詳細な解析も行なわれていない。これは温度上昇に伴う物質の化学的、物理的性質の把握が困難であり、超高温における熱伝導率、比熱、電気伝導率などのデータに乏しいゆえである。熱力学的な資料も不足している。しかしながらシアン、アセチレン、シアン化水素などの生成反応においては、プラズマ・ジェットの適用に十分な可能性が見出された。さらに反応に対する解析の結果、反応室内の変化、反応生成物の質および収量に影響を与える要因、それぞれの系に対する最適反応条件などの一部が判明した。これを基にして今後さらにプラズマ・ジェットの適用範囲を拡張するとともに、装置の改善による性能の向上をはからねばならない。フレームの制御、電極現象の解明、効率の向上などについては今後取り組むべき課題であると考える。

最後に、御指導頂いた電気工学教室教授、有益な御教示を頂いた橋本教授に厚く感謝する。

参 考 文 献

- 1) R. M. Gage: *Weld. J.*, **38**, 959, (1959)
- 2) R. J. Richard and L. B. William: *ARS J.*, **31**, 4, (1961)
- 3) S. Katz, E. J. Latus and E. Raisen: *Ind. Eng. Chem.*, **52**, 289, (1960)
- 4) H. W. Leutner: *Ind. Eng. Chem.*, **1**, 166, (1962)
- 5) H. W. Leutner and C. S. Stokes: *Ind. Eng. Chem.*, **53**, 341, (1961)
- 6) J. E. Anderson and L. K. Case: *Ind. Eng. Chem.*, **1**, 161, (1962)
- 7) C. W. Marynowski, R. C. Phillips etc.: *Ind. Eng. Chem.*, **1**, 52 (1962)
- 8) M. P. Freeman and J. F. Skrivan: *Hydrocarbon Processing & Petroleum Refiner*: **41**, 124, (1962)
- 9) T. Kugler and K. Miklossy: *Elektrotech. obz.*, **49**, 153, (1960)
- 10) *Ind. Eng. Chem.*, **55**, 16, (1963)
- 11) J. W. Reid: *ASME*, 61-WA-246, 1, (1962)
- 12) C. E. Shepard, W. Winovich: *ASME*, 61-WA-247, 1, (1962)
- 13) W. S. Brzozowski and Z. Celinski: *Nuclear Eng.*, **10**, 293, (1962)
- 14) A. B. Osborn: *J. Sci. Instr.*, **36**, 317, (1959)
- 15) L. E. Owen: *Appl. Spectrosc.*, **15**, 150, (1961)
- 16) M. Dank, R. A. Nelson etc.; *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 317, (1959)
- 17) C. F. Knopp, C. F. Gottschlich and A. B. Cambel; *J. Quant. Spectrosc. Radiant. Transfer*, **2**, 297, (1962)
- 18) R. H. Tourin; *J. Heat Transfer*, 61-WA-170, 164, (1962)
- 19) L. J. Grechikhin and V. D. Shimanovich; *Optics and Spectrosc.*, **13**, 358, (1961)
- 20) C. S. Stokes and W. W. Knipe; *Ing. Eng. Chem.*, **52**, 287, (1960)
- 21) R. F. Baddour and J. M. Iwasyk; *Ind. Eng. Chem.*, **1**, 169, (1962)
- 22) Manabu Yamamoto; *Japanese J. Appl. Phys.*, **2**, 410, (1962)
- 23) F. Wendler; *E.T.Z.*, A83, 773, (1962)
- 24) F. Wendler; *E.T.Z.*, B15, 6, (1963)
- 25) G. W. Fisher; *Machinery*, **101**, 1423, (1962)
- 26) C. S. Stokes, W. W. Knipe and L. A. Streng; *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 35, (1960)
- 27) H. Müller; *Elektrowärme*, **20**, 554, (1962)
- 28) J. Fairlie; *Weld. Engrs.*, **47**, 41, (1962)
- 29) J. B. Wilkinson and D. R. Milner; *Brit. Weld. J.*, **z**, 115, (1960)
- 30) E. C. Rollason; *Brit. Weld. J.*, **z**, 71, (1960)
- 31) D. R. Milner, G. R. Salter, J. B. Wilkinson; *Brit. Weld. J.*, **z**, 73, (1960)
- 32) J. A. Browning; *Weld. J.*, **38**, 870, (1959)
- 33) J. D. Cobine and G. A. Farrall; *J. Appl. Phys.*, **31**, 2296, (1960)
- 34) H. Edels; *P.I.E.E.*, **108**, 55, (1961)
- 35) M. P. Freeman and S. U. Li; *J. Appl. Phys.*, **33**, 2845, (1962)