

学生実験用装置の製作における一考察

竹内正美*・原田利男*
花田祐策*・深川勝之*

A study on the manufacture of experimental apparatuses for students

Masami TAKEUCHI, Tohsio HARADA,
Yusaku HANADA and Masayuki FUKAGAWA

Abstract

We have been experimenting the reaction in gas on the catalysis -Methanation Reaction- for 15 years in reaction kinetics. At the beginning, we used the former apparatus which was manufactured with using mainly glass parts, and since 1984 we have been using the new apparatus which has the controlled system and gas chromatograph.

The new apparatus is superior to the former one in many respects, for instance the control of flow rate of gas, temperature of reactor and safety.

More precision results were obtained by gas chromatography.

The reaction is nearly a first-order reaction, and the specific reaction rate was $1.54 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$.

1. 緒 論

学生実験として反応工学実験を行なおうとするとき、簡単な反応系であり、また装置の上からせいぜい200~300℃で、しかも理論的に100%反応することが望ましい。そこで、一酸化炭素と水素からのメタン合成反応、いわゆるメタネーション反応において25℃と300℃における熱力学的反応率を平衡定数 K_p から求めると、どちらも反応率 $x \approx 1$ となり、100%反応することがわかったので、この反応を選び今日まで実施している。しかし原料ガスの流量・組成、反応温度のコントロールなど操作の上で慣熟を必要とする部分が多い。したがって、これらの問題をいかに簡素化するか、ということは本来の目的である反応工学的理解度を高めるためにも、また実験精度の向上、さらに危険防止の点からも重要である。

そこで以上の点を改善し、学生実験だけでなく研究に

も十分使用できることなどを柱として昭和58年度特別設備費にて装置を設計・製作し、メタネーション反応において運転し知見が得られたので報告する。

2. 装置および実験方法

2.1 実験の概要

この反応は緒論で述べたように一酸化炭素 (CO) と水素 (H₂) からメタンを合成する反応であり、副反応が起こらないとすれば次の反応式で示される。



すなわち、一酸化炭素1体積に対し水素3体積 (実際には水素は過剰にするため6体積とした) を連続的にNi系メタネーション触媒上で反応させ、このときの反応温度、混合ガスの流量を変化させて実験を行ない、反応後のガス流量もしくは未反応のCO濃度を測定することにより反応率を求め、反応速度定数を決定するものである。

* 宇部工業高等専門学校工業化学科

2.2 連続式気相接触反応装置および実験方法

“連続式気相接触反応装置”を設計するに当たり、①学生実験に使用するため、十分な安全が保障されること。②流量制御は温度・圧力に影響されず高精度であり、また流量範囲は混合ガス流量で1~4l/hを確保できること。③電気炉の加熱・冷却は迅速に行なわれ、かつ高精度・高安定であること。④検出部は自動的にサンプリング・分析でき、さらにデータ処理を行なうこと。⑤研究用としても十分使用できること。を基本方針とした。しかるにこれらの条件を満たす単体としての既製品はないので、それぞれに最もふさわしい単品を選びそれらを機能的に組み合わせることとした。このようにして製作した装置の略図を図1に示す。原料ガスであるCO、H₂はポンペより供給することとし、さらにパージ用N₂ポンペを加えた。CO、H₂はそれぞれ減圧弁(①-3, ①-2)にて圧力を0.7Kg/cm²に調整後、三方バルブ(①-4)を通り精密流量コントローラにて流量を調節するが、三方バルブは実験開始前後には手動で、また系内の圧力異常を生じた場合自動的にN₂によりパージできるようにになっている。精密流量コントローラ(A-1, A-2)にて流量を調節した後のCO、H₂は直接混合し、混合ガス(原料ガス)となり精密流量計(A-3)にて流量を測定後、反応管(B-1)へ送入了。CO用精密流量コントローラは0~10ml/min、H₂用は0~100ml/minの範囲で可変でき、その設定は設定器(A-6)にて行なう。また、各流量はデジタル指示計(A-5)に表示される。つぎに途中の“測定”、“ガス抜き”切り替えバルブは前記精密流量計を検定するとき“ガス抜き”に切り替え、精密膜流量計(A-7)を接続して用いる。この流量計はコンピューターを内蔵し、大気圧をセットするだけで25°C、1atmにおける流量を表示する。反応管は410×15φmmのハリオガラス製で、中央部にNi系メタネーション触媒(C.C.I社)を1.0g、すなわち1.0ml充填した。このときの滞留時間は今回の実験範囲では1.1s~4.2sとなる。加熱には赤外線炉(B-2)を用い、反応温度はデジタルプログラブル温度コントローラ(B-3)にて±0.5°Cの精度でコントロールした。このコントローラは昇温、降温、ホールド等の速度・時間などがプログラムでき、一旦プログラムしておけば条件を変えない限りボタン一つで同一条件に設定することができる。熱電対にはメタネーション反応の場合、反応温度が比較的低いのでCAを用い、コントロール用と記録用のダブル構造とした。もちろん熱電対をPR等に変えれば、前記赤外線炉との組合せで1500°C位までのコントロールは楽に

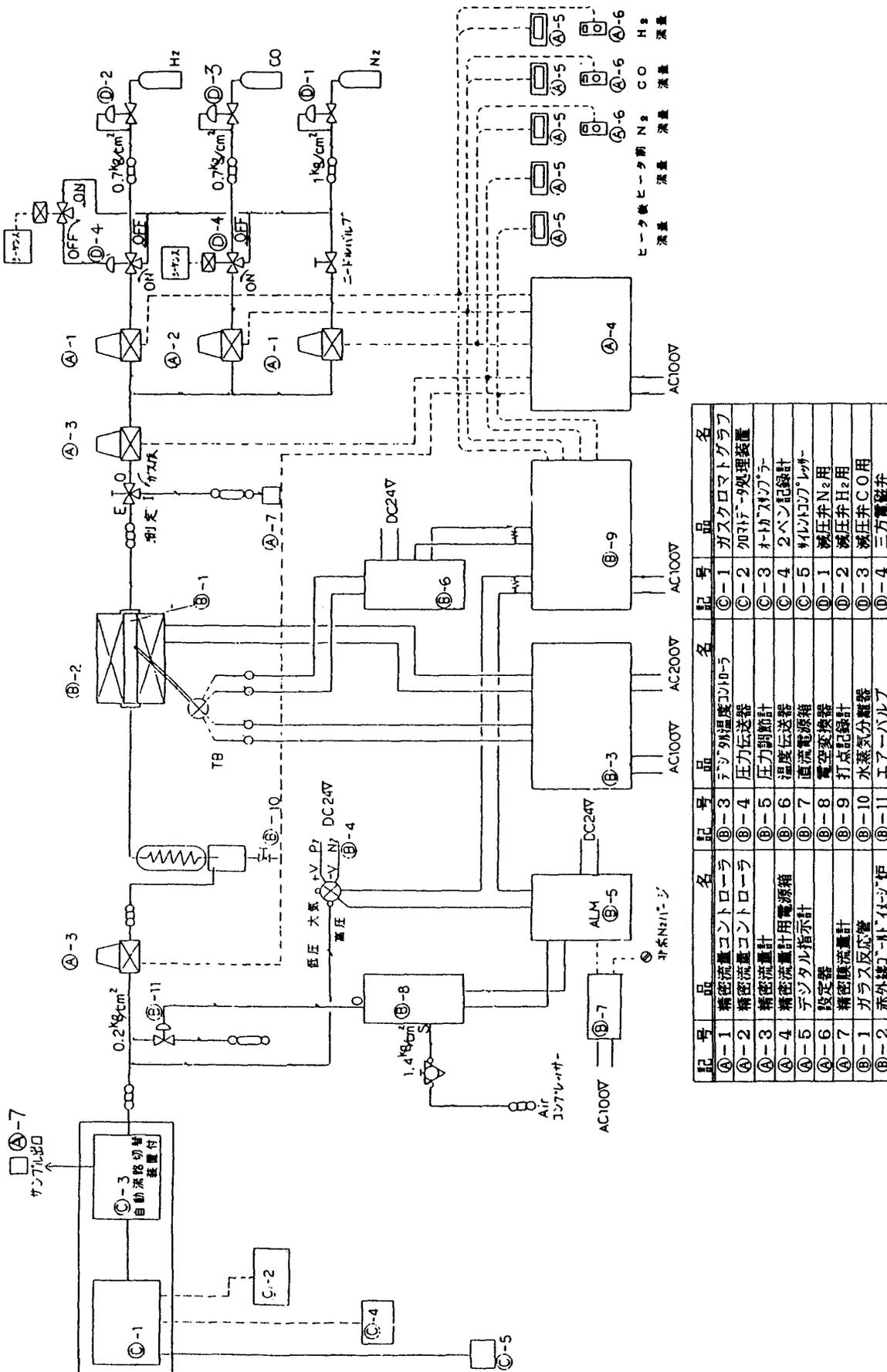
できる。また、温度コントローラには過昇温防止装置を取り付け、万一温度が上昇し過ぎた場合ただちに電気炉の電源を切るようにした。反応後のガスは生成した水分を分離器(B-10)にて凝縮した後精密流量計(B-3)により流量を測定し、オートガスサンプラー(C-3)によりサンプリングし、ガスクロマトグラフ(C-1)にて反応ガス濃度を分析するとともに、精密膜流量計(C-7)にてより正確な流量を測定した。ここで、エアバルブ(B-11)は系内の圧力が減圧になると空気(酸素)が流入し危険なので、圧力調節器(B-5)の設定値と大気圧と系内との差圧を圧力伝送器(B-4)により比較し電空変換器(B-8)を経て、やや加圧(0.2Kg/cm²)に保つとともに万一異常事態が発生したときにはただちにN₂パージを行なうように設けた安全バルブである。さらに、これら一連の状態(流量、反応温度、圧力)は打点記録計(B-9)に記録した。成分濃度はデータ処理装置(C-2)によりただちに求められ、その定量は絶対検量線法によった。オートガスサンプラーにはガスクロマトグラフに分析用として2本のカラムを用いているため、このカラムを自動的に切り替える流路切り替え装置を内蔵している(図2)。すなわち、サンプリングバルブ(SV)は通常実線の位置にあり、ガスクロマトグラフからの信号により破線の状態に切り替わり検量管内のサンプルをキャリアガスにて押しだし、一方カラム切り替えバルブ(CV)は通常実線すなわち、カラム1で分離できないH₂、CO等を分離し、分離できるCO₂、C₂H₄等を分離する場合には破線の経路にカラムを切り替える。このバルブの切り替え、エアバルブの動力源およびガスクロマトグラフ用としてサイレントコンプレッサー(C-5)を備えている。このようにして流量測定および成分分析をした後反応率を求めた。分析条件および分析結果の一例を図3に示す。

実験はCO:H₂を1:6とし、まず原料ガス量を一定(2.1l/h)にし300°C、1時間触媒を還元した後、その流量にて反応温度を150~300°Cと変化させ反応率と温度の関係を求め、ついでこの結果から反応率が40~60%となった温度のうち一点を定め、その温度において原料ガス量を0.84~4.2l/hの範囲で変化させ原料ガス量と反応率の関係を求めた。なお反応率Xは次式で求めた。

1) 反応後のガス流量から

$$Nt = F \cdot \left(1 - \frac{3}{7} \cdot X\right) \quad (2)$$

2) ガスクロにおけるCO分析値から



記号	品名	記号	品名	記号	品名
④-1	精密流量コントローラ	⑧-3	デジタル温度コントローラ	⑨-1	ガスクロマトグラフ
④-2	精密流量コントローラ	⑧-4	圧力伝送器	⑨-2	加圧・脱気処理装置
④-3	精密流量計	⑧-5	圧力調節計	⑨-3	オートスタジアム
④-4	精密流量計用電源箱	⑧-6	温度伝送器	⑨-4	2ペン記録計
④-5	デジタル指示計	⑧-7	直流電源箱	⑨-5	4110707 レコー
④-6	設定器	⑧-8	電変換器	⑨-6	減圧弁 N ₂ 用
④-7	精密流量計	⑧-9	打点記録計	⑨-7	減圧弁 H ₂ 用
④-8	ガラス反応管	⑧-10	水蒸気分離器	⑨-8	減圧弁 CO 用
④-9	赤外線コーン・バイツ炉	⑧-11	エアバルブ	⑨-9	三方電磁弁

図 1 連続式気相接触反応装置

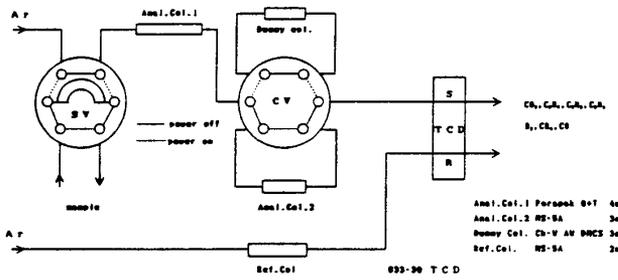
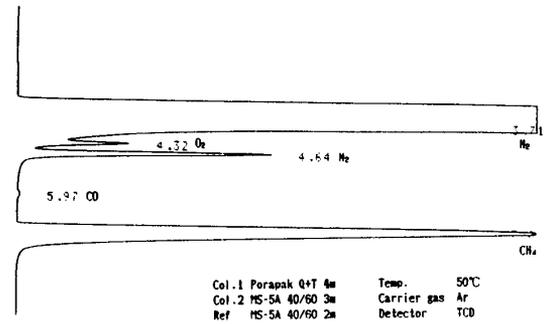


図2 オートガスサンプラーおよび流路切り替え装置



D-2000

SAMPLE: HANNOU TAG: 17 CH: 1

FILE: 3 CALC-METHOD: EXT-STD TABLE: 2 CONC: APER

NO.	RT	AREA	%	FACTOR*1	RC	NAME
1	3.71	12256627	73.986	5.713	RU	H2
2	4.32	29752	1.484	47.289	TBB	O2
3	4.64	125196	6.789	54.227	TBB	N2
4	5.97	1464	0.076	52.030	BB	CO
5	7.05	741396	17.375	23.786	BB	CH4
TOTAL		13334435	99.752			

PEAK REJ: 0
SF: 100.000
SAMP-RMT: 100.000

図3 分析結果の一例

$$N_t \cdot \frac{CO \text{ 濃度}(\%)}{100} = \frac{F}{7} \cdot (1-X) \quad (3) \text{さらに未}$$

反応ガス濃度をCAとし、一次反応を仮定すると

反応速度は

$$r = k_1 \cdot C_A = k_1 \cdot \frac{Pt}{R \cdot T} \cdot \frac{7-4X}{7-2X} \quad (4)$$

二次反応を仮定すると

$$r = k_2 \cdot (C_A)^2 = k_2 \cdot \left(\frac{Pt}{R \cdot T}\right)^2 \cdot \left(\frac{7-4X}{7-2X}\right)^2 \quad (5)$$

となり、これらを基本式

$$\frac{V_R}{F} = \int_0^X \frac{dX}{r} \text{ に代入し}$$

V_R/F と右辺積分値のグラフから直線関係を得た方の仮定が正しかったことがわかり、直線の傾きから反応速度定数kを求めた。

3. 結果および考察

3.1 反応温度と反応率の関係

反応後のガス流量から反応率を求めた場合(図4)と、CO濃度から反応率を求めた場合(図5)については、前者の場合反応率50%の位置において温度幅16°Cとなり、後者の場合の11°Cに比べて大きくなっている。すなわちガスクロを用いて反応後のガス組成を分析した方が、より高精度な結果が得られた。これは反応後のガス量から反応率を求めたとき、副反応が起こった場合反応率を求める(2)式の形が合わなくなり誤差を生じたためと思われる。一方CO濃度を分析した場合はたとえ副反応が起こっていても、COのみについて考えるのでこの種の誤差は生じないはずであるが、実際には触媒の活性度の違いなどにより温度幅が生じている。

以上の結果から、つぎに203°C~213°Cの内一点において原料ガス量を変化させて、原料ガス量と反応率の関係を調べた。

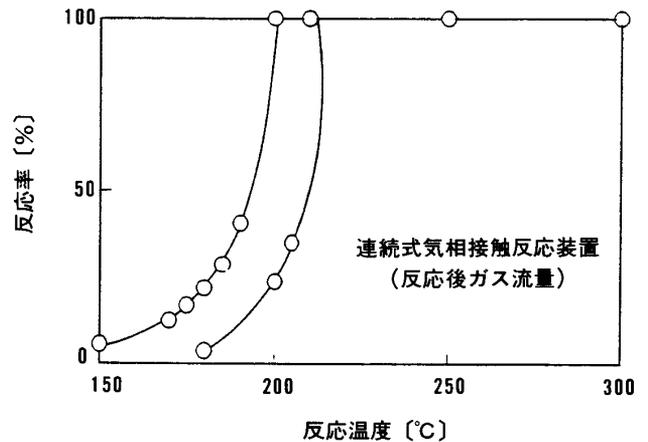


図4 反応温度と反応率の関係

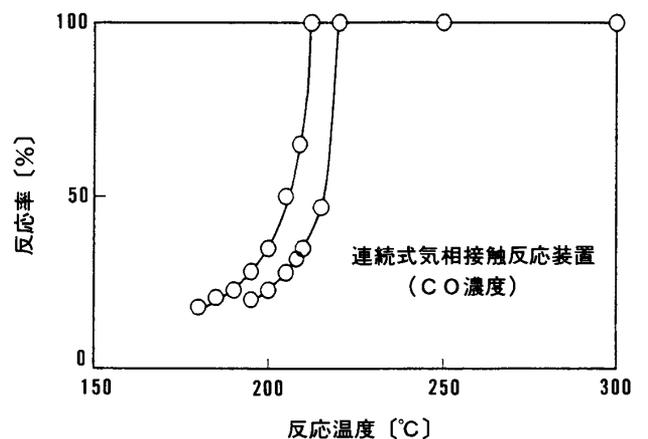


図5 反応温度と反応率の関係

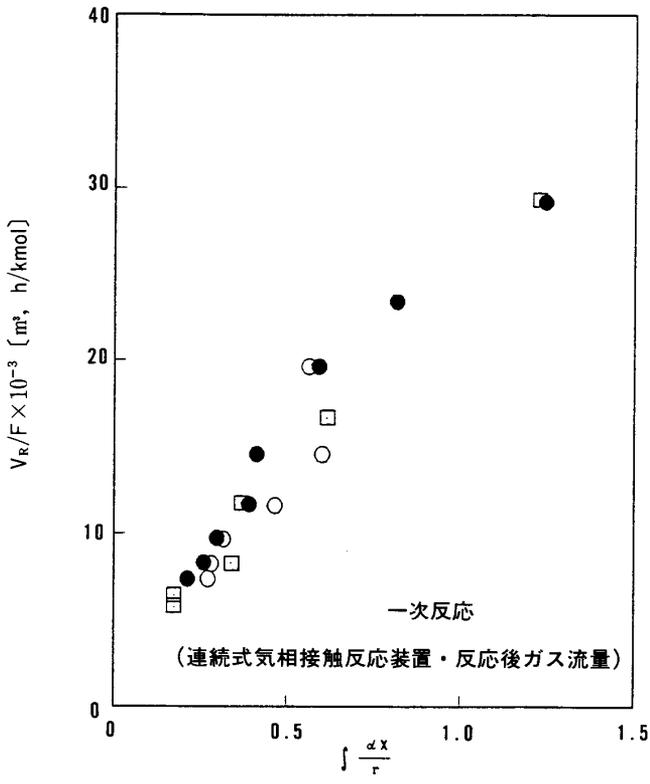


図6 $\int \frac{dx}{r}$ と V_R/F の関係

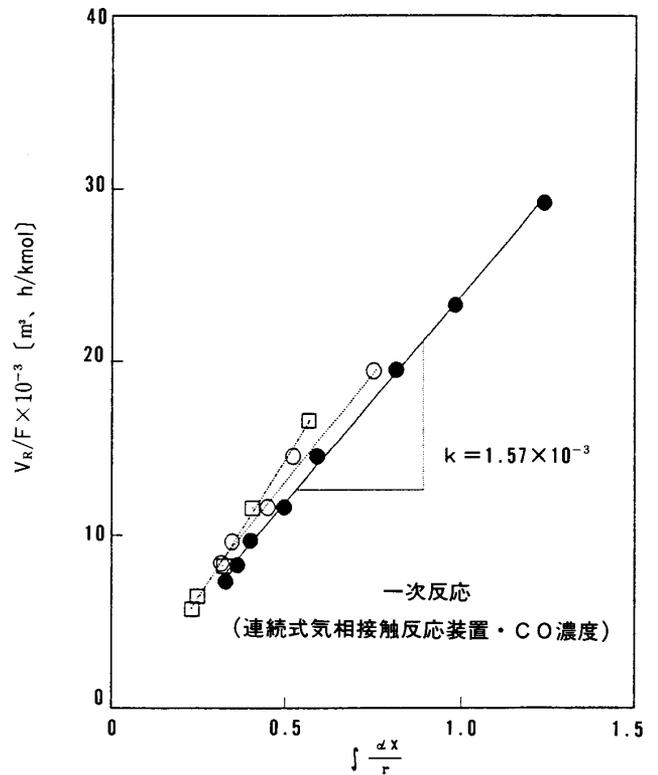


図7 $\int \frac{dx}{r}$ と V_R/F の関係

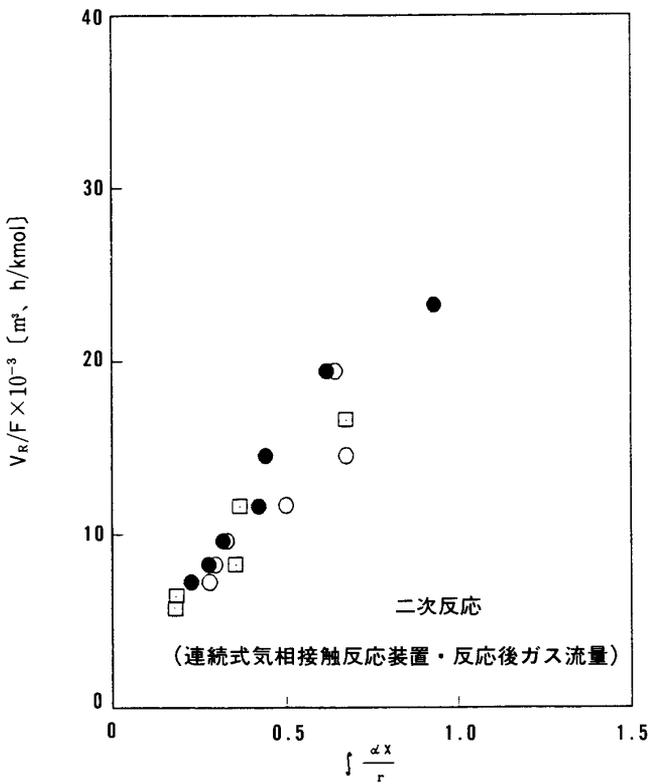


図8 $\int \frac{dx}{r}$ と V_R/F の関係

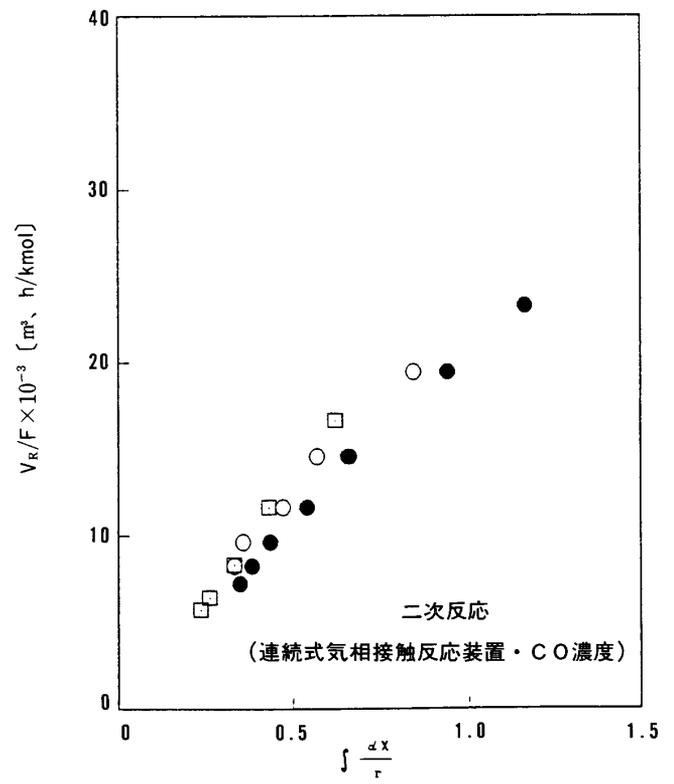


図9 $\int \frac{dx}{r}$ と V_R/F の関係

3.2 原料ガス流量と反応率の関係

反応温度を一定にして原料ガス流量 (F) を 3.43×10^{-5} ~ 17.14×10^{-5} kmol/h の範囲で変化させ反応率を求め、反応器容積 (V_R) に対する比 V_R/F とそのときの反応率に対応する反応速度を、一次反応を仮定した場合(4)式から、二次反応の場合は(5)式から求め、それぞれ基本式に代入し積分値を求め、さらに V_R/F と積分値のグラフを反応後のガス流量から反応率を求めた場合、および未反応CO濃度から求めた場合について書いた。ここで、反応器容積 V_R は触媒容積すなわち1.0mlとした。図6~図7は一次反応と仮定した場合、図8~図9は二次反応と仮定した場合を示す。なお、各図中の同一記号は同一データを示す。

まず、一次と仮定した場合において、反応後のガス流量から求めた場合、直線関係は得られなかった。しかし、未反応CO濃度から求めた場合はばらつきも少なく、直線関係が得られた。

つぎに二次反応と仮定した場合を見ると、反応後のガス流量から求めた場合は直線関係が得られなかった。またCO濃度から求めた場合には、原料ガス流量の大きいところ、すなわち V_R/F が小さいところでは直線関係が得られたが、 V_R/F が 19×10^{-3} m³·h/mol 以上で曲線に近くなっている。

以上の結果から、一次反応の仮定が正しかったことがわかり、グラフの傾きから反応速度定数 $k_1 = 1.57 \times 10^{-3}$ h⁻¹ と求まった。しかし、今回は一次反応および二次反応のみについて考えたが、さらに詳細な検討を加える必要がある。

これらのことから流量、温度のコントロールはできるだけ正確に行なう必要があり、さらに反応率は反応後のガス流量から求めるのではなく、その組成を分析しなければならぬことがわかった。

3-3 装置および操作について

連続式気相接触反応装置において改善された点は、まずCOは以前の自作装置ではギ酸と濃硫酸とで発生していたが、ポンペを用いることによりCOガス発生装置を省略できたこと。これは、自作装置では配管はガラス管であったのを金属にしたこと、すなわち装置内はステンレスパイプ、ポンペから装置までは銅パイプにしたことにもよる。つぎに、流量のコントロールが容易になったこと。すなわちCO、H₂共、流量設定器にて簡単にしかも正確に(±0.5%)設定することができた。また両ガス混合比もこの段階で任意に変えることができる。さらに、

系内の圧力異常を生じたときただちにN₂パージが行なわれ、安全面においても信頼性が增大した。つぎに温度コントロールについては±0.5°Cの高精度でしかも昇温、降温、ホールド等をプログラムすることによって運転操作は大幅に簡素化された。また、電気炉においても赤外線炉を用いることにより昇、降温をすばやく行なうことができた。

反応後のガス流量測定および分析において、まず流量測定では原理的には自作装置と同じく石ケン膜流量計であるが、コンピュータを内蔵することにより大気圧をセットするだけでただちに流量表示され計算時間を省くことができた。また分析については、ガスクロマトグラフを導入することにより大幅な実験精度の向上がみられた。さらに、オートガスサンプラーおよびデータ処理装置を付加することによりサンプリングや濃度計算が容易になり、ここでも手数を省くことができた。

以上のように“連続式気相接触反応装置”を導入することにより、操作の簡素化が計られ、そのぶん学生実験の目的である解析等に専念できるようになるとともに、反応工学的理解度も高まった。また安全面においても、格段の信頼性が增大した。しかし、CO流量コントローラは0~10ml/min、H₂は0~100ml/minさらに反応前・後流量計は0~100ml/minなので、ガス混合比を1:9以上に行なうことができないなど装置の限界があるといえる。また装置はブラックボックス的で途中流路などは理解し難かった。

これに対し、自作装置では学生自ら複雑な操作を行なうため、化学的知見が多く必要であり、また装置全体がガラス製であるため、構造、流路等を理解するにはたいへん役立った。

4. 結論

以上、学生実験における反応工学実験として管型反応器を用いる装置を製作し、メタネーション反応を行なった結果、

1) データは反応後のガス流量から求めるのではなく、組成をガスクロマトグラフにて分析しなければならないことがわかった。

2) 連続式気相接触反応装置を導入することにより、流量、温度等のコントロール精度が格段向上し、また操作も簡単になり、さらには安全性も向上することにより、学生の反応工学的理解度を高めることができた。

3)この反応は一次反応に近く,反応速度定数は $1.57 \times 10^{-3} \text{h}^{-1}$ となった。

一方,問題点としては機器の配置の問題から内部配管が長くなり,特に低流量の場合定常状態に達するまでの時間がかかることが挙げられる。このことについては今後検討する必要がある。さらに反応機構の解明,他の系における反応等数多くの実験,研究を行なう必要がある。

謝辞

連続式気相接触反応装置を設計・製作するにあたり,日製産業株式会社徳山営業所に多大なご協力をいただいた。ここに感謝の意を表します。

記号説明

F	: 原料ガス流量	[kmol/h]
x	: 反応率	[-]
Nt	: 反応率 Xにおける全成分の量	[kmol/h]
r	: 反応速度	[kmol/h·m ³]
k ₁	: 一次反応速度定数	[h ⁻¹]
k ₂	: 二次反応速度定数	[m ³ /h·kmol]
CA	: 未反応ガス濃度	[kmol/m ³]
Pt	: 全圧	[atm]
R	: 気体定数	[atm·m ³ /kmol·K]
T	: 絶対温度	[K]
V _R	: 触媒容積	[m ³]

(昭和62年9月20日受理)