

橋本健治著

反応工学

培風館



81.17
878

橋本健治著

反応工学

培風館

81.17
878

橋 本 健 治 略 歴
はし もと けん じ

1958年 京都大学工学部化学機械学科
卒業
現 職 京都大学工学部化学工学科
教授 工学博士

© 橋 本 健 治 1979

昭和 54 年 10 月 15 日 初 版 発 行

反 応 工 学

著 者 橋 本 健 治
発行者 山 本 健 二

発 行 所 株 式 公 司 培 風 館

東京都千代田区九段南 4-3-12・郵便番号 102
電話 (03) 262-5256(代表)・振替 東京 4-44725

定 価 ￥ 2700.

中央印刷・三水舎製本

著者の承認をえて検印を省略しました

3043-4133-6955

本書の内容の一部あるいは全部を無断で複製すると、著作権
および出版権侵害となることがありますので御注意ください。

序 文

反応工学は、反応装置内で起こっている化学反応の速度過程を、物質移動、熱移動などの物理現象の影響を考慮に入れて解析し、その結果に基づいて反応装置を合理的に設計し、安全に操作するために必要な知識を体系化した工学である。

反応工学の対象は、狭義の化学工業における化学反応装置にとどまらず、製鉄工業、発酵工業、食品工業、ファインケミカルズ工業、環境保全プロセスなどにおける各種の反応装置にまで拡大されており、反応工学の内容は一段と豊富になっている。このように反応工学は、化学工学科、化学系の諸学科、冶金学科、衛生工学科の学生、ならびに化学工業をはじめとする各種のプロセス工業に従事する技術者にとって重要な工学になっている。

本書は、京都大学における化学工学科の「反応工学」と他学科向けの「反応工学概論」の講義内容を基にして新しくまとめたものであって、11章よりなっている。まず、反応速度が反応成分の濃度と温度のどのような関数として表わせるかを示し、ついで均一反応を対象にして反応速度解析と反応装置の設計法を述べる。さらに、触媒反応、気固反応、気液反応などの不均一反応において、物質移動が反応過程にどのような影響を与えるかを解析し、各種の工業反応装置の特徴と、簡単な装置設計法について解説する。

反応工学に関する成書は少なくないが、本書では次のような点に留意した。まず、読者が反応工学の基礎事項と考え方を確実に理解し、身につけられるように、基本原理にたちかえり丁寧に解説するようにした。基礎になる式の導出過程はできるだけ省略せずに示すと同時に、いたずらに一般化した形での数式表現は避けて、具体的な例題によって数式のもつ物理的意味を把握すると同時に実際のな運用法を理解できるように工夫した。このために多数の例題を挿入

36550

するとともに、各章の内容をむらなくカバーする適切な練習問題を章末に配列し、巻末にその解答をまとめた。

本書は専門書ではないから、最新の研究成果を詳しくは取り上げていないが、後半の章においては比較的新しい文献も引用し、反応工学の最近の動きが察知できるようにした。また、反応工学の対象の拡大に対処するために、重合反応、酵素反応、微生物反応などの速度論と装置設計の初歩的事項も取り上げた。一方、複雑な数値計算には手計算法と同時に電算機を用いる方法も示し、プログラムリストを付録に掲載した。

単位は、原則として国際単位系(SI)を使用した。ただし、圧力の単位は Pa (パスカル)よりは atm を用いた。付録に SI の概要とその使用上の注意事項をまとめておいた。現時点では SI の使用に心理的抵抗があるかもしれないが、いったん慣れると SI の合理性がよく理解できると思う。

このように本書は、化学工学科および化学系諸学科の学生の教科書あるいは参考書として反応工学全般にわたって執筆したものである。半年の講義の教科書にする場合には、1章~7章と9章の一部を使用するのが適当であると思う。通年の場合には全章を取り扱うことが可能である。また反応工学の最近の成果も取り入れてあるので、大学院学生および技術者の参考書としても役立つと思う。しかし著者の浅学のために、不備な箇所があるかと思われるので、読者諸氏の御叱正と御教示をお願いする次第である。

本書を執筆するにあたって、京都大学化学工学科の諸先生をはじめとする多くの方々の御教示を得るとともに、内外の多くの著書と論文を参照したことをここに記して謝意を表わしたい。また、原稿の前半を読んでいただいた寺本正明氏、ならびに原稿を読み校正に協力された研究室の三浦孝一氏と安達修二氏に感謝するとともに、本書の出版に際して、終始お世話にあずかった培風館の野原 剛、本間喜一郎の両氏に心よりお礼を申し上げる。

昭和54年8月

橋 本 健 治

おもな使用記号

A	量論係数の行列	F_A	A の物質流量 [mol·s ⁻¹]
A	伝熱面積 [m ²]	F_t	反応混合物の全物質流量 [mol·s ⁻¹]
A_h	単位管長当りの伝熱面積 [m ² ·m ⁻¹]	$F(t), F(\theta)$	ステップ応答関数, F, F_θ とも書く
A_j	j 番目の反応成分	G	流体の質量速度 [kg·m ⁻² ·s ⁻¹]
A, B, C, D	反応成分	ΔG_{fA}°	標準生成自由エネルギー [J·mol ⁻¹]
a	充填塔単位体積当りの気液界面積 [m ² /m ³ -塔]	ΔG_T°	標準自由エネルギー変化 [J·mol ⁻¹]
a_b	液単位体積当りの気液界面積 [m ² /m ³ -液]	H_A, H_B	A, B のエンタルピー [J·mol ⁻¹]
a_m	触媒単位質量当りの粒子外表面積 [m ² ·kg ⁻¹]	H_A	Henry 定数 [atm·m ³ ·mol ⁻¹]
a_p	液単位体積当りの固体粒子の外表面積 [m ² /m ³ -液]	ΔH_{cA}°	A の標準燃焼熱 [J·mol ⁻¹]
a_{ij}	i 番目の量論式における成分 A_j の量論係数	ΔH_{fA}°	A の標準生成熱 [J·mol ⁻¹]
a, b, c, d	量論係数	ΔH_R°	量論式 (7.2) の標準反応熱 [J/mol-A]
C_A	A の濃度 [mol·m ⁻³]	ΔH_r°	量論式 (7.1) の標準反応熱 [J]
C_{A1}	気液界面での A の平衡濃度 [mol·m ⁻³]	$\Delta H_R(T)$	温度 T での反応熱 [J·mol ⁻¹]
C_{BL}	液本体での液成分 B の濃度 [mol·m ⁻³]	h_p	粒子・流体間の境膜伝熱係数 [W·m ⁻² ·K ⁻¹]
$C_F(t)$	ステップ応答 [mol·m ⁻³], [kg·m ⁻³]	h_w	壁境膜伝熱係数 [W·m ⁻² ·K ⁻¹]
$C_L(t)$	インパルス応答 [mol·m ⁻³], [kg·m ⁻³]	I	不活性成分
C_{pA}	A の定圧モル比熱容量 [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	K, K_p, K_c, K_y	反応平衡定数, 式 (7.24), (7.25)
$\bar{C}_{pm}$	混合物の平均定圧モル比熱容量 [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	K_A, K_B	A, B の吸着平衡定数 [atm ⁻¹]
$\bar{c}_{pm}$	混合物の平均定圧比熱容量 [J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹]	K_G	ガス側基準の総括物質移動係数 [mol·m ⁻² ·s ⁻¹ ·atm ⁻¹]
$\Delta \bar{C}_p, \Delta C_p$	式 (7.10-a), (7.10-b)	k	反応速度定数
D_{AB}	2 成分系での A の分子拡散係数 [m ² ·s ⁻¹]	k_C	濃度基準のガス境膜物質移動係数 [m·s ⁻¹]
D_{Am}	気相多成分系での A の有効分子拡散係数 [m ² ·s ⁻¹]	k_e	固定層の半径方向有効熱伝導度 [W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]
D_{eA}	A の粒内有効拡散係数 [m ² ·s ⁻¹]	k_G	分圧基準のガス境膜物質移動係数 [mol·m ⁻² ·s ⁻¹ ·atm ⁻¹]
D_{KA}	A の Knudsen 拡散係数 [m ² ·s ⁻¹]	k_f	流体の熱伝導度 [W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]
D_r	半径方向の混合拡散係数 [m ² ·s ⁻¹]	k_L	気液間の液境膜物質移動係数 [m·s ⁻¹]
D_z	軸方向の混合拡散係数 [m ² ·s ⁻¹]	k_m	固体質量基準の反応速度定数
d_b	気泡径 [m]	k_p	固液間物質移動係数 [m·s ⁻¹]
d_p	粒子径 [m]	k_s	界面積基準の反応速度定数
E	活性化エネルギー [J·mol ⁻¹]	M_A	A の分子量 [kg·mol ⁻¹]
E, [E]	酵素, 酵素の濃度 [mol·m ⁻³]	M_{av}	平均分子量 [kg·mol ⁻¹]
E_j	成分 A_j がもつエネルギー [J·mol ⁻¹]	m	一般化 Thiele 数, 式 (9.48)
$E(t), E(\theta)$	滞留時間分布関数, E, E_θ とも書く	m	複合反応系の量論式の数
		N	直列連続槽型反応器の槽数
		N_A	A の物質移動速度 [mol·m ⁻² ·s ⁻¹]
		n_A	A の物質 [mol]

n_t	反応混合物の全物質質量 [mol]
$\bar{P}_n$	数平均の重合度
P_R	成分 R の空時収量 [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$]
Pr	Prandtl 数, $c_p \mu / k_t$
P_t	全圧 [atm], [Pa]
p_A	A の分圧 [atm], [Pa]
q	$D_B C_{BL} / b D_A C_{A1}$
R	気体定数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
R	粒子半径 [m]
Re_p	粒子径基準の Reynolds 数, $d_p u \rho / \mu$
r, r_i	量論式に対する反応速度 [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$]
r	A のランク, 独立な量論式の数
r_A	A の反応速度 [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$]
r_{Ab}	層体積基準の A の反応速度 [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$]
r_{AL}	液体積基準の A の反応速度 [$\text{mol} / (\text{m}^3 \cdot \text{液} \cdot \text{s})$]
r_{Am}	固体質量基準の A の反応速度 [$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]
r_{As}	界面積基準の A の反応速度 [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]
r_c	未反応核の半径 [m]
r_{pA}	固体粒子 1 個当りの A の反応速度 [$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$]
Sc	Schmidt 数, $\mu / \rho D_{AB}$
S	反応器断面積 [m^2]
S_g	固体単位質量当りの細孔表面積 [$\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$]
S_p	固体粒子 1 個当りの外表面積 [m^2]
S_R	R の選択率
S_v	空間速度 [s^{-1}]
Sh	Sherwood 数, $k_c d_p / D_{Am}$
s	反応成分の数
T	温度 [K]
t	時間 [s], [min], [h]
$\bar{t}$	平均滞留時間 [s]
t^*	反応完了時間 [s]
U	総括伝熱係数 [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$]
u	流体線速度 [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]
V	反応混合物体積, 反応器体積 [m^3]
V_g	固体単位質量当りの細孔体積 [$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$]
V_p	固体粒子 1 個当りの体積 [m^3]
v	体積流量 [$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$]
v_A	A の正味の吸着速度 [$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]
$-v_C$	C の正味の脱着速度 [$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]
W	固体質量 [kg]
x_A	A の反応率

x_L	液境膜厚さ [m]
Y_R	R の収率
y_A	A のモル分率
Z	固定層高 [m]
z	軸方向距離 [m]
z	圧縮係数 [—]
α_P	生成物 P の収率係数 [$\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$]
α_X	菌体 X の収率係数 [$\text{kg} \cdot \text{菌体} \cdot \text{kg}^{-1}$]
β	気液反応の反応係数
γ	循環比, 式(5.9)
γ	式(11.19-b)あるいは式(11.51)
δ	$k_L / a_b D_A$
δ_A	$(-a-b+c+d)/a$
ϵ	多孔性固体の空隙率
ϵ_A	$\delta_A y_{A0}$
ϵ_b	固定層(移動層)の空隙率
ϵ_g	気液固 3 相系での気相体積分率
η	触媒有効係数, または有効係数
θ	$t/\bar{t}$
θ_A	A が吸着した活性点の割合
θ_B	n_{B0}/n_{A0} (回分系), F_{B0}/F_{A0} (流通系)
θ_v	未吸着活性点の割合
μ	粘度 [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]
ν	動力学鎖長, 式(2.48)
ν_R	総括的量論係数
ξ, ξ_i	反応進行度
ρ	流体密度 [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]
ρ_B	固体成分 B のモル密度 [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$]
ρ_b	固定層の見掛け密度 [kg/m^3 -固定層]
ρ_M	気液反応の液成分全体のモル密度 [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$]
ρ_p	固体の見掛け密度 [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]
σ	吸着活性点
σ_P^2	$P(t)$ 曲線の分散, 式(8.38)
$\sigma_{E\theta^2}$	$E(\theta)$ 曲線の分散
τ	空間時間 [s]
τ	屈曲係数
ϕ	変形 Thiele 数, 式(9.35)
Ψ	$\eta^2 \phi$

主要添字

b	流体本体
f	反応器出口, 反応終了時
i	i 番目の量論式
j	j 番目の成分 A_j
m	CSTR
p	PFR
s	界面
0	反応器入口, 反応開始時

目 次

1 化学反応と反応装置	[1~9]
1.1 反応工学とは	1
1.2 化学反応の分類	2
1.2.1 単一反応と複合反応	2
1.2.2 素反応と非素反応	3
1.2.3 均一反応と不均一反応	3
1.3 反応装置の分類	5
1.3.1 反応装置の操作法	5
1.3.2 反応装置の型式	6
1.3.3 流通反応装置内の反応物質の流れ	8
2 反応速度式	[10~34]
2.1 反応速度の定義	10
2.2 反応次数と反応の分子数	12
2.3 定常状態近似法による反応速度式の導出	14
2.3.1 定常状態の近似	14
2.3.2 連鎖反応	15
2.3.3 重合反応	17
2.3.4 酵素反応	21
2.4 律速段階近似法による反応速度式の導出	23
2.4.1 律速段階の近似	23
2.4.2 固体触媒反応	23
2.5 自触媒反応	26
2.6 微生物反応	27
2.7 反応速度の温度依存性	29
問 題	31
3 反応器設計の基礎式	[35~52]
3.1 量論関係	35
3.1.1 限定反応成分	35
3.1.2 反応率	36
3.1.3 モル分率	37
3.1.4 濃度と分圧	38
3.2 反応器の設計方程式	42

3・2・1	反応器の物質収支式	42
3・2・2	回分反応器の設計方程式	43
3・2・3	連続槽型反応器の設計方程式	46
3・2・4	管型反応器の設計方程式	47
3・3	空間時間, 空間速度および平均滞留時間	50
	問 題	51
4	単一反応の反応速度解析	[53~72]
4・1	反応速度解析の方法	53
4・2	回分反応器による反応速度解析	54
4・2・1	積分法	54
4・2・2	微分法	57
4・2・3	全圧追跡法	59
4・2・4	半減期法	63
4・3	流通反応器による反応速度解析	63
4・3・1	積分反応器	63
4・3・2	微分反応器	67
4・3・3	連続槽型反応器	69
	問 題	70
5	反応装置の設計と操作	[73~96]
5・1	回分反応器の設計	73
5・2	連続槽型反応器の設計	75
5・2・1	代数的解法	75
5・2・2	図解法	77
5・3	管型反応器の設計	80
5・4	循環流れを伴う反応器	81
5・4・1	リサイクル反応器	83
5・4・2	未反応原料の循環	86
5・5	自触媒反応の最適操作	88
5・6	半回分操作	92
	問 題	94
6	複 合 反 応	[97~128]
6・1	複合反応の量論関係	97
6・1・1	量論式の代数的表現	97
6・1・2	量論式の独立性	98
6・1・3	回分系の量論関係	100
6・1・4	流通系の量論関係	104
6・2	収率, 選択率, 空時収量	105
6・3	複合反応の設計方程式	107
6・3・1	回分反応器	107
6・3・2	連続槽型反応器	108
6・3・3	管型反応器	108
6・4	複合反応の速度解析	109
6・4・1	反応速度の算出	109
6・4・2	反応速度定数の推定	112
6・5	複合反応の反応器設計	118
6・5・1	反応器形式の選定	118

6.5.2 反応器の設計と操作	121
問 題	124
7 非等温反応系の設計	[129~156]
7.1 反応熱	129
7.1.1 標準反応熱	129
7.1.2 反応熱の温度変化	130
7.2 化学平衡	133
7.2.1 化学平衡定数	133
7.2.2 平衡組成	134
7.3 非等温反応装置の設計	136
7.3.1 反応装置のエネルギー収支式	136
7.3.2 非等温液相回分反応器の設計	138
7.3.3 非等温管型反応器の設計	141
7.3.4 非等温連続槽型反応器の設計	144
問 題	154
8 流通反応器の流体混合	[157~181]
8.1 滞留時間分布関数	157
8.1.1 滞留時間分布関数の定義	157
8.1.2 滞留時間分布関数の測定法	159
8.1.3 反応器の滞留時間分布	164
8.2 非理想流れのモデル	167
8.3 混合拡散モデル	167
8.3.1 混合拡散係数の推定法	167
8.3.2 混合拡散モデルによる反応装置の設計	170
8.4 槽列モデル	173
8.5 マクロ流体の反応器設計	175
8.5.1 ミクロ流体とマクロ流体	175
8.5.2 反応に対するセグリゲーションの影響	176
問 題	179
9 気固触媒反応	[182~221]
9.1 固体粒子と流体間の物質移動・熱移動	183
9.1.1 物質移動	183
9.1.2 熱移動	185
9.2 触媒粒子内の物質移動	187
9.2.1 毛管内の有効拡散係数	187
9.2.2 触媒粒子の細孔構造	189
9.2.3 触媒粒子内の有効拡散係数	189
9.3 固体触媒内での反応	192
9.3.1 球形触媒粒子の有効係数	192
9.3.2 一般化された Thiele 数	196
9.3.3 粒内拡散律速下における総括反応速度	196
9.3.4 有効係数の推定法	197
9.4 気固触媒反応装置	200
9.4.1 固定層反応装置	200
9.4.2 流動層反応装置	202
9.4.3 移動層反応装置	203

9.5	固定層触媒反応装置の設計	204
9.5.1	1 次元的設計法	204
9.5.2	固定層反応装置の最適温度分布	206
9.5.3	2 次元的設計法	209
	問 題	218
10	気 固 反 応	[222~245]
10.1	気固反応のモデル	222
10.2	未反応核モデル	224
10.3	生成物層が形成されない場合の未反応核モデル	230
10.4	全域反応モデル	231
10.5	反応機構の推定	232
10.6	気固反応装置	234
10.6.1	気固反応装置の分類	234
10.6.2	気固反応装置内の流動状態	236
10.7	気固反応装置の設計	236
10.7.1	流動層型反応装置	236
10.7.2	移動層型反応装置	239
	問 題	243
11	気液反応と気液固触媒反応	[246~271]
11.1	気液反応の領域	246
11.2	気液反応の総括反応速度式	249
11.2.1	瞬間反応	249
11.2.2	擬 1 次迅速反応	251
11.2.3	遅い反応	253
11.2.4	総括反応速度式の成立条件	253
11.3	気液固触媒反応	255
11.4	気液・気液固反応装置の設計	259
11.4.1	気液・気液固反応装置の形式	259
11.4.2	気液向流充填塔の設計方程式	261
11.4.3	瞬間反応の場合の気液向流充填塔の設計	263
11.4.4	反応吸収法による物質移動係数と気液界面積の測定	265
	問 題	268
付 録		[272~284]
1	国際単位系(SI)	272
2	常微分方程式の数値解法	275
3	標準生成熱 ΔH_f° [kJ·mol ⁻¹] と標準生成自由エネルギー ΔG_f° [kJ·mol ⁻¹]	276
4	気体のモル比熱容量(298~1500 K)	278
5	非等温回分反応器の温度・反応率の経時変化の計算プログラムと計算結果	279
6	触媒反応管内の温度・反応率分布計算のプログラムおよび計算結果	280
7	重要数値	283
8	従来の慣用単位 of SI への換算	284
解 答		[285~288]
索 引		[289~292]

1 化学反応と反応装置

本章では、まず反応工学がどのような工学であるかを述べ、ついで反応工学の直接の対象である化学反応と反応装置の分類法について考える。

1.1 反応工学とは

化学工業は、粗原料に一連の物理的および化学的变化を与えて価値ある製品に変化させて行くプロセス工業である。化学工業のプロセスは複雑であるが、原料の調整工程、反応工程、および生成物の分離・精製工程から成り立っていることが多い。反応工程の前後は物理的なプロセスであり、流動、伝熱、蒸留、吸収、乾燥、機械的分離などの各種の単位操作(unit operation)より成立している。化学工学は、まず単位操作の体系化に成功し、ついで反応プロセスの工学的体系化に取り組み、反応工学と呼ばれる分野を開拓した。反応工学(chemical reaction engineering)は、合理的で経済的な反応プロセスの選定と操作条件の確立、ならびに適切な反応装置型式の選定と設計および操作に関する工学であって、化学工学を構成する重要な分野の一つである。

反応プロセスが決まり、操作条件が指定されると、まず適切な反応装置の型式を選定し、ついで装置の大きさを決定しなければならない。このような一連の作業を反応装置のプロセス設計という。反応装置の詳細な構造設計、コスト計算に基づく最適化の問題も重要であるが、これらについては本書では取り扱わない。反応工学において単に反応装置の設計といえば、反応装置のプロセス設計を意味する。

反応装置を合理的に設計するには、反応の特性を把握し、反応速度を反応成分ならびに触媒の濃度、反応温度などの関数として表式化しておく必要があ

る。反応速度のデータは実験用の小型反応装置、パイロットプラント、工業反応装置などから得られるが、これらの反応装置内では化学反応が単独で起きているのではなく、化学反応が物質移動、熱移動、反応流体の混合などの物理的現象と複雑に絡み合った状態で進行している。したがって反応速度を解析するときには、物理的因子をできうる限り排除した条件下でデータを取り、真の化学反応速度を知らなければならない。もしもそれが不可能ならば、物理的現象を含んだデータを解析して、物理的因子の影響を分離することによって真の反応速度を求める必要がある。

反応速度のデータを定量的に表式化できたとすると、次の問題は、所望の条件を満たす最適な反応装置を設計することである。設計方程式は、反応装置の物質収支式および熱収支式より導くことができる。それらの基礎方程式に適切な初期および境界条件を加えると、設計方程式を解くことができる。多くの化学反応速度式は、反応温度、反応成分の組成の複雑な非線形関数になるから、設計方程式の解析解を得ることは容易ではなく、数値的に解かなければならない場合が多い。近年、電算機の発達によって、非線形の設計方程式の数値解を得ることはさほど困難ではなくなってきた。

1・2 化学反応の分類

現在、工業的に実施されている化学反応の種類は非常に多い。化学の立場からは、化学反応は無機反応と有機反応に大別され、それぞれが反応機構に基づいてさらに細かく分類されている。反応工学においては、反応装置設計の観点から化学反応を分類するのが適当である。本書では次の二つの分類を採用する。

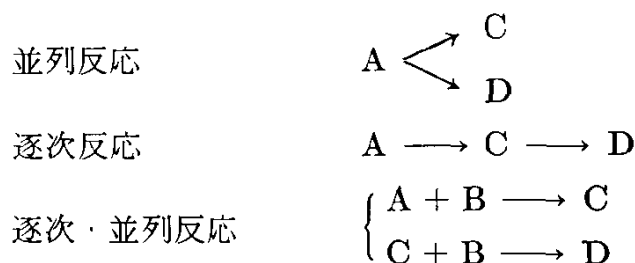
(1) 反応の量論関係を記述するのに必要な量論式の個数による分類。

(2) 反応に関与する相の状態による分類。

1・2・1 単一反応と複合反応

反応に関係する各成分の物質量 [mol] の関係(これを量論関係という)を記述するのに必要な量論式が1個の場合を単一反応(single reaction)、複数個の場合を複合反応(multiple reaction)と呼ぶ。この分類法は反応機構には無関係に、あくまでも量論式の個数に基づいている。可逆反応に対しては正反応と逆反応の二つの量論式が書けるが、6章で述べるように量論関係を規定するのはその中の一つの量論式であって、普通は正反応の量論式が選ばれる。上記の分類法に従うと可逆反応は単一反応に属すると考えられる。複合反応の形態は種

種雑多であるが、その基本的な形式は、次に示すような並列反応、逐次反応および両者の組み合わせた逐次・並列反応である。



1.2.2 素反応と非素反応

単一の量論式で表わされる反応においても、実際の反応機構は複雑であって、中間生成物を生成するいくつかの段階を経て反応が進行する場合が少なくない。各段階の反応を素反応(elementary reaction)と呼び、量論式は1個であっても、いくつかの素反応から成立する反応を非素反応(nonelementary reaction)と称している。中間生成物は反応性に富んでおり、一つの素反応によって生成した中間生成物は、別の素反応によって迅速に消費されるので、中間生成物の正味の生成速度、ならびにその濃度は非常に小さい。通常分析法によって中間生成物を検出することも分離して取り出すことも困難である。このような意味から、非素反応における中間生成物を活性中間体と呼んでいる。

活性中間体になる物質としては、ラジカル($\text{CH}_3\cdot$, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$, $\text{Br}\cdot$, $\text{H}\cdot$ など)、イオン(Na^+ , NH_4^+ , OH^- , I^- など)、反応性に富む分子、分子間の衝突過程で生成する不安定な活性錯合体、などが考えられる。

活性中間体は量論式には現われず、反応成分の量的関係は単一の量論式によって記述できる。したがって、前節の定義によると、単一の量論式で表わされる非素反応は単一反応に分類できる。

1.2.3 均一反応と不均一反応

反応装置内に存在する反応物質の相形態によって、反応を均一反応(homogeneous reaction)と不均一反応(heterogeneous reaction)に分類する。反応が均質な一つの相で起こっている場合を均一反応という。これに対して、相が二つ以上存在するときを不均一反応と呼ぶ。表1.1は相形態による反応の分類例を示している。均一反応は気相反応、液相反応に分けられる。一方、不均一反応は、気相、液相および固相の組合せにより種々の反応に分類できる。表1.1には、その中から代表的な不均一反応を選び、それぞれについて工業的に現在実施されている反応例をあげてある。工業的に重要な反応の多くは不均一反応に属している。

表 1・1 化学反応の反応工学的分類

反応の分類		反 応 例
均一反応	気相反応	ナフサの熱分解反応, 塩化水素の合成
	液相反応	エステル化反応
不均一反応	気固触媒反応	アンモニア合成反応, エチレンの酸化反応, 石油の接触分解反応
	気固反応	石炭の燃焼とガス化反応, 鉄鉱石の還元反応, 活性炭の製造反応, 石灰石の熱分解反応
	気液反応	炭化水素の塩素化と酸化反応, 反応吸収
	気液固触媒反応	油脂の水素添加反応, 重油の脱硫反応
	液液反応	スルホン化反応, 重合反応
	液固反応	イオン交換反応
	固固反応	陶器の製造反応

均一反応に比較して、不均一反応の取扱いが複雑になる。その原因としてまず次の2点があげられる。

(1) 各相の接触界面近傍において、反応と物質移動が同時に起こっているために、化学反応と物理現象を同時に考慮して反応速度を解析し、反応装置を設計しなければならない。

(2) 不均一反応装置内では、少なくとも相が二つ以上存在し、相の接触様式および装置内の流動状態が複雑になる。

以下に気液反応を例にとって不均一反応の問題点について考えてみる。まず、反応速度解析について考える。通常の気液反応では、液相中に気泡が連続的に吹き込まれ、気泡中の反応物質が液相中に溶解しながら液相中の反応物質と反応する。迅速な気液反応では気液界面近傍の液境膜内で物質移動と反応が同時に起こっており、実験によって測定される反応速度は拡散現象の影響を含む見掛けの反応速度である。したがって、物質移動速度を含んだ気液反応速度を解析して、見掛けの反応速度から物質移動の影響を除去して真の反応速度を抽出する必要がある。このように気液反応の速度解析においては、気液界面近傍における物質移動の影響を正しく評価する必要がある。

次に、反応装置の型式選定について考えてみる。気液反応装置では、気相と液相が存在し、この二つの相の接触様式は単一ではなく、いくつかの可能性が

存在する。液は反応装置内に仕込み、そこに気泡を連続的に吹き込むか、あるいは気液両相を反応装置に連続的に流通させる操作方式をとることも可能である。後者の場合、液相が連続相になり、気相が分散相になる場合が多いが、液を噴霧させて分散相にする操作方式も採用される。また、気液両相を向流あるいは並流に接触させるかによっても装置性能に影響が出ることがある。このように不均一反応装置の型式は多様であり、その中から最適な反応装置型式を選定することが重要な出発点になる。

最後に、反応装置の設計の段階について考えてみる。まず、不均一反応装置の型式は多様であって、設計方程式はそれぞれの反応装置様式によって異なり、統一的に取り扱うことが困難になる。さらに個々の反応装置内部の反応流体の流動状態は、均一反応装置に比較してはるかに複雑になる。その上、物理的因子が反応速度に影響を及ぼし、その度合いが操作条件によって大きく変化するから、設計方程式の定式化と解法は複雑になる。

以上のように、均一反応に比較して不均一反応の速度解析、反応装置の型式選定ならびに反応装置の設計は複雑になる。

1.3 反応装置の分類

工業的に使用されている反応装置の構造とその操作法は複雑であり、変化に富んでいる。それらを統一的に整理することは簡単ではない。ここでは、反応装置の基本的な姿を理解するために、現実の反応装置を単純化して考えて、主として均一反応を対象とする反応装置について（１）形状，（２）操作法，の観点より反応装置を分類してみる。不均一反応を対象とする反応装置については９章以降で取り扱う。

図1.1に示すように、反応装置は、その形状から（a）槽型，（b）管型，に大別できる。一方、操作法からは（i）回分式，（ii）連続式（流通式ともいう），（iii）半回分式，に分類できる。

1.3.1 反応装置の操作法

回分操作(batch operation)は、反応原料をすべて反応器に仕込んでおいてから反応を開始し、適当な時間が経過した後に反応混合物全体を取り出す操作法である。普通の回分操作には槽型反応器が用いられる。連続操作(continuous operation)は流通式操作とも呼ばれ、反応原料を連続的に反応器入口に供給して反応器出口より製品を連続的に取り出す操作法である。槽型反応器および管