

SSSSSSSSSSSSSSSSSSSSSSSSSSSSSSSSSSSS

丸善株式会社

化学技術者のための

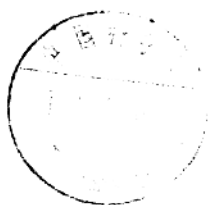
反応工学

WALAS

REACTION KINETICS FOR CHEMICAL ENGINEERS

大 竹 伝 雄
斎 藤 弘 太 郎
標 葉 二 郎
御 船 昭

■ 訳



丸善株式会社

REACTION KINETICS FOR CHEMICAL ENGINEERS

BY

STANLEY M. WALAS

COPYRIGHT © 1959

BY

McGraw-Hill Book Company, Inc.

Authorized translation from the first English-language edition, copyrighted in the United States of America and published by McGraw Hill Book Company, Inc., New York.

序

化学反応を行なわせるための装置の設計は、技術者の直面する最も重要かつ困難な仕事の一つである。純粋な速度論的観点に加えて、反応装置は流体輸送装置あるいは熱交換器、さらに物質移動装置としての性格を備えているために、撹拌や触媒が必要であり、ごく高温や高圧が必要ことがある。さらに気、液、固相の接触が扱われることもあり、厳密な制御の問題も起こる。とりわけ最小の資金で満足な品質の製品をできるだけ多量に生産できるように細心の経済収支が要求される。

このような複雑な問題では、完全に合理的な解答を求めるわけにはゆかない。通常、理論的背景、パイロットプラント規模による直接的な作業、経験、判断さらに創造力を結びつけて、近似的に設計が行なわれている。すべての工学の分野におけると同様、反応器設計の科学的、数学的背景は着実に進展をとげてきており、昨日までは熟練者を必要としたものでも、今日では新人でも実施できるようになったものもある。

本書では反応装置プロセス設計に関した多くの基本的事項を多くの資料から集めた。そのうちのあるものは長い間物理化学の領域に属していたものもあるが、その大部分はここ数年間のものである。大学学部で化学工学の学生の要求をまず念頭においたので、記述はできるだけ簡潔にし、高級な方法や精密なこととはできるだけ扱わないことにした。しかし重要かつ有用な事項は落さないようにし、学生はもちろん技術者も速度論のデータを解析し、最近の文献を理解し、さらに手軽に反応装置のプロセス設計ができるように充分な項目を簡潔、明確に示すようにとくに努力を尽した。より簡便な設計法が利用できるときには適当な文献を示した。しかし、資料や合理的な設計法がたとえ得られなくとも、反応装置を設計し、建設しなければならないことは銘記しておく必要がある。本書に示した豊富な計算例、問題、工業装置や操作に関する説明などは、このような場合、読者に適当な手引を示唆してくれるであろう。

術語や反応速度理論の簡単な概説に続いて、均一系反応、非等温系、流通反応器、不均一系反応、粒子層、触媒反応およびスケールアップ法に関する項目が扱われている。工業

訳者のことば

本書は Kansas 大学 Walas 教授の名著 "Reaction Kinetics for Chemical Engineers" の完訳である。最近、反応工学に対する関心が高まるにつれて、各種の出版物が刊行されてきているが、本書は最もまとまった教科書的内容のものとして既に定評がある。

たまたま、標葉、御船らが帝人開発研究所において同所員らと本書の輪読を行ない、企業内の研究や技術開発に参考となる点が非常に多かったので、Walas 教授と接触を重ねるうちに翻訳の許可をお願いしたところ、教授は快諾を与えられた。本訳書はこれに大竹、斎藤らが全面的に協力したものである。したがって、その内容からして分担執筆という従来の形式をとらず、翻訳はすべて四人の協同責任のもとに行なわれたもので、術語はもとより訳語の統一に努めた。翻訳にあたり原著者の正誤表による訂正を行なったうえ、さらに明らかに誤りと認められた箇所に対しては著者の了解を得てこれを正した。

本書の内容については、その序言にも明らかであって、いまさら説明をつけ加える必要はないが、ここで訳者らの贅言を加えさせていただくとすれば、訳者の一人、斎藤弘太郎教授が本訳書の出版を待たずして他界されたことである。校正に際し、故斎藤教授の筆跡を前にして感慨深いものがある。数回にわたって内容、訳語の検討を深更まで続けたことも、いま本書の完成を前にして回想の中に蘇ってくる。本書が、わが国の技術者や学生に何らかの役に立つことがあるとすれば、故人へのはなむけともなり、訳者らの喜びはこれに過ぎるものはない。

最後に、この日本語訳の刊行を快諾された原著者 Walas 教授、ならびに最初の訳原稿から最終の校正まで、いろいろの段階で協力された帝人開発研究所の笹野忠久氏及び同研究室の方々に深く感謝するとともに、出版についてお世話になった丸善株式会社出版部の諸氏に厚くお礼申し上げる。

1965 年 5 月

大 竹 伝 雄
標 葉 二 郎
御 船 昭

記 号

実験定数のように、限られた場所でしか用いられず、そのつど定義される記号は本表中に含めなかった。まれにしか用いられない添字もこの表には示さなかったが、完全に添字を付けて用いられる項目は示した。説明を完全にするために、場合によっては本文中の記載場所を付記した。代表的な単位を示した場合もある。6章には章末に独自の記号表をつけた。

a : 活 量

a : 界面積 [ft^2/ft^3]

A : 成分 A, あるいは成分 A の量または濃度

A : 面 積

A_p : 単一粒子の表面積

B : 成分 B (A 参照)

C : 成分 C (A 参照)

C : 濃度 [$\text{lb}\cdot\text{mol}/\text{ft}^3$]

C_p : 定圧比熱

d : 容器直径

D_a : A の拡散係数

D_b : B の拡散係数

D_e : 充填層の有効拡散係数

D_p : 粒子径, 混合物においては表面積平均の径

D_t : 容器直径

D_o : 拡散係数 [ft^2/hr]

E : 活性化エネルギー

f : 転化率 $= (n_{a0} - n_a)/n_{a0} = x_n/n_{a0}$

f : 摩擦係数

f : フガシチー

f : 関数記号, x の関数 $f(x)$ のように用いる

F : 容積流量 [ft^3/hr]

g : 関数記号, x の関数 $g(x)$ のように用いる

g_c : 重力の加速度

G : 空塔質量速度 [$\text{lb}/(\text{hr})(\text{ft}^2)$]

G_f : 流動化状態における空塔質量速度 [$\text{lb}/(\text{hr})(\text{ft}^2)$]

G_m : モル空塔質量速度 [lb-mol/(hr)(ft²)]

G_{mf} : 流動化開始時の空塔質量速度 [lb/(hr)(ft²)]

h : 伝熱係数

h : 微分方程式の数値解法における独立変数の増分 (78 節)

h_e : 流動層の外表面 (壁) における伝熱係数

h_i : 流動層の内表面における伝熱係数

H : エンタルピー

ΔH_r : 反応熱, 発熱反応の場合負, 吸熱反応の場合正

ΔH_{r0} : 初期あるいは入口条件における反応熱

I : 被積分関数, $\int I dx$ のように用いる

j_d : 物質移動因子 [式 (6.4), (6.6), (8.15)]

j_h : 熱移動因子 [式 (8.16)]

k : 反応速度定数

k : 熱伝導率

k_c : 反応速度定数, 濃度単位 (5 節)

k_g : 粒子層の有効熱伝導率

k_N : 反応速度定数, モル分率単位 (5 節)

k_p : 反応速度定数, 分圧単位 (5 節)

K : 反応の平衡定数 [式 (2.36)]

K_a : 成分 A の吸着平衡定数, K_b, K_c も同様

L : 充填層の高さ

L : 反応器の軸方向の距離

L_f : 流動層の高さ

M : 分子量

n : 回分反応器において, 存在するモル数

n : 流通反応器において, 原料単位量あたりに存在するモル数

n : 反応次数

N : モル分率

N_f : 流動層の膨張比

p : 分圧 [atm]

p_{em} : 非拡散成分の分圧

P : 全圧 [atm]

Pe : Peclet 数, $D_p G_s / k$

r : 反応速度 $= -(1/V)dn/dt$ [lb-mol/(hr)(ft³)]

r : 固体触媒反応の反応速度 $= -(1/w_c)dn/dt$ [lb-mol/(hr)(lb 触媒)]

r_c : 反応速度 (物質移動速度との区別を明確にするため用いる)

r_d : 拡散による物質移動速度

R : 気体定数, 理想気体に対しては PV/T

R : 半径方向の距離

Re : Reynolds 数, d_{up}/μ

- s : 比熱または熱容量
 S : エントロピー
 S : 界面積
 t : 時間
 $t_{1/2}$: 半減期, すなわち 50% 転化に必要な時間
 T : 温度 [$^{\circ}\text{F}$], [$^{\circ}\text{C}$], [$^{\circ}\text{R}$], [$^{\circ}\text{K}$]
 T_m : 熱媒体の温度
 u : 線速度
 U : 総括伝熱係数
 V : 回分反応器において, 系の容積
 V : 流通反応器において, 原料単位量あたりの系の容積
 V_T : 反応器容積
 W : 質量流量 [lb/hr]
 x : 転化した物質の量 $= n_0 - n$, 通常成分 A について
 x_c : 平衡状態における転化した物質の量

ギリシャ文字

- α : Arrhenius の式の頻度因子
 α : 式 (5.22) で定義された項
 γ : 活量係数
 δa : 転化した A の 1 mol あたりの系のモル数増加 [式 (2.7)]
 d : 差分記号, $\Delta T = T_1 - T_2$ のように用いる
 ε : 空隙率, すなわち固体粒子に占められていない容積の分率
 ϵ_f : 流動化状態における空隙率
 ϵ_{mf} : 流動化開始時における空隙率
 η : 流動化効率 [式 (8.38)]
 θ : 滞留時間 V_T/F
 θ_a : 吸着成分 A の表面被覆率, θ_b, θ_c などと同様
 θ_v : 吸着成分に被覆されていない表面の分率, 未被覆率 $= 1 - \theta_a - \theta_b - \dots$
 λ : 粒子の形状係数, その粒子と同体積の球の表面積とその粒子の表面積の比に等しい
 μ : 粘 度
 π : 全 圧
 ρ : 密 度
 ρ_B : 流体と固体の両方を含めた層密度
 σ : 固体表面の活性座
 ϕ_f : 流動化状態における空隙率関数 [式 (8.31)]

添 字

- a : 成分 A

- b : 成分 B
 c : 成分 C
 e : 有効, たとえば k_e は有効熱伝導率
 f : 流 体
 f : 流動化状態
 g : 気 体
 i : 界面, たとえば p_{ai} は成分 A の界面における分圧
 i : i 番目, たとえば $\sum C_i = C_a + C_b + \dots$
 L : 液 体
 m : 成分 m
 m : 最小, たとえば G_{mf} は最小流動化質量速度
 m : mol, たとえば p_m はモル密度 [lb-mol/ft³]
 p : 粒子, たとえば D_p は粒子径
 s : 固体, たとえば k_{es} は固体の有効熱伝導率
 t : 全体, たとえば n_t は存在する全モル数
 0 : 初期の, または入口の

略 字

CSTR: 攪拌槽式連続反応器

DE: 微分方程式

ODE: 常微分方程式

PDE: 偏微分方程式

SRR: 反応速度定数

SV: 空間速度

VHSV: 容積時間基準空間速度, 60°F, 14.7 psia で測定した [(vol 原料)/(hr)(vol 反応器)]

WHSV: 重量時間基準空間速度 [(wt 原料)/(hr)(wt 触媒)]

単 位

- $\text{\AA}$: オングストローム
atma: 絶対圧力 [atm]
atmg: ゲージ圧力 [atm]
bpsd: 稼働日数基準バレル [bbl/day]
cfh: [ft³/hr]
fps: [ft/sec]
gpm: [gal/min]
psia: [lb/in²] 絶対
psig: [lb/in²] ゲージ

目 次

記 号	ix
1. 基 礎 的 事 項	1
1. 緒 論	1
2. 反 応 の 分 類	3
3. 化 学 反 応 速 度	5
4. 質 量 作 用 の 法 則	6
5. 反 応 速 度 式	7
6. 質 量 あるいは濃度以外の変数	11
7. 温 度 の 影 響	12
8. 活性化エネルギー	15
9. 反応機構と化学量論	17
10. 反応の理論；衝突理論	18
11. エネルギー分布	20
12. 活性錯化合物	22
問 題	27
2. 均一系等温反応	29
13. 定容または定圧における単一反応	29
14. 反応速度式の定数	32
15. 可 逆 反 応	38
16. 複合反応の物質収支	42
17. 逐次反応と並発反応	43
18. 均一系触媒反応	50
問 題	54

3. 断熱および温度制御反応	61
19. 非等温条件	61
20. 断熱反応	62
21. 伝熱速度	66
22. 伝熱速度が一定の場合	69
23. 伝熱係数が一定の場合	72
24. 等温系への伝熱速度	74
問 題	77
4. 撹拌槽式連続反応器	80
25. 流通式反応器の形式	80
26. 流通過程の物質収支	83
27. 撹拌槽列：図式解法	84
28. 代数的解法	88
29. 非定常状態	94
問 題	97
5. 均一系流通反応	102
30. 管式流通反応器	102
31. 管式反応器における圧力損失	106
32. 層 流	109
33. 非等温流通反応	110
34. 半回分操作	119
問 題	121
6. 非触媒不均一系反応	127
35. 不均一系反応	127
36. 不均一系反応の例	128
37. 拡散による物質移動	131
38. 化学反応を伴う吸収	135
39. 化学反応における物質移動係数	136
40. 反応を伴う吸収の経験的な扱い方	137
41. 液境界膜中の緩徐反応	138
42. 2 次 反 応	140

記 号 表	144
問 題	145
7. 固体触媒を用いる流体相反応	149
43. 不均一系触媒反応の機構	149
44. 化学吸着と物理吸着	150
45. 吸着速度と平衡	153
46. 表面反応速度律速（平衡吸着）	156
47. 急速表面反応（吸着速度律速）	159
48. 拡散および拡散を組合わせた機構	161
49. 簡 略 式	164
50. データの解析	165
問 題	172
8. 粒子固定層および流動層	178
51. 粒子層内の移動過程	178
52. 方程式の解法	181
53. 流 動 化	186
54. 固定層と移動層の圧力損失	190
55. 流動層の圧力損失	193
56. 熱 移 動	199
57. 物 質 移 動	209
58. 固定層反応器の設計	212
59. 流動層反応器の設計	217
問 題	221
9. 不均一系触媒反応	225
60. 固体触媒反応	225
61. 固体触媒の物理的性質	228
62. 触媒選択の原理	231
63. 触 媒 の 調 製	235
64. 工業的触媒反応プロセス	240
10. 実験結果のスケールアップ	253
65. スケールアップの方法	233

66. 化学的相似性	254
67. 反応器単位概念	260
問 題	262
11. 工業反応装置	263
68. 攪拌槽式反応器	264
69. 管式反応器	268
70. キルンと平炉	272
71. 固定層反応器	275
72. 移動層反応器	279
73. 流動層反応器	282
74. 特殊形式の反応器	285
12. 数学の復習	288
75. 序	288
76. 常微分方程式	289
77. 数値解法および図式解法	291
78. 微分方程式の数値解法	296
問 題	299
付 録 1 (反応工学に関する文献)	301
79. 引用文献	301
80. 関連参考書	310
81. 書籍および総説	313
82. "Catalysis" シリーズの目次	315
83. "Advances in Catalysis" シリーズの目次	317
付 録 2 (定数と換算係数)	321
英文索引	323
和文索引	339

1. 基礎的事項

1. 緒 論

化学反応に関する研究、設計、運転などに従事している技術者にとって最も重要なことは、つぎの2点である。

1. 反応はどの程度まで進むのか、すなわち平衡条件はどうか。
2. どの程度速かに平衡へ近づくことができるか。

一般に、化学反応系の多くの性質や状態が平衡と反応速度に影響するから、これに対する適切な解答はかなり複雑で難しい。上述の二つの問題は相互に関連をもっているが、いまだに統一した定量的取扱いはなされておらず、多くの場合それぞれべつべつに熱力学および反応速度論によって扱われている。

とりわけ熱力学は平衡の研究に関係がある。さいわい現在までの熱力学の発展により、第一の疑問に対しては、熱的、分光学的および状態式の測定によって得られるデータやその一般化によって、大多数の反応について解答を得ることができる。

熱力学によれば特定の温度、圧力の条件における平衡転化率を予知することができるが、反応が測定可能な速度で進行するという保証はない。実際、平衡転化率はほぼ100%のところにあるにもかかわらず、潜在能力のある反応成分が未変化のままで残っているという多数の例がある。たとえば完全に乾燥した酸素と水素は、混合物として長時間安定に存在しうるし、炭素は空気とほとんど反応しないし、また普通アルミニウムは水とは反応しないが、これらのいずれの場合も、平衡状態は実質上転化率100%の点にある。高温で生成した酸化窒素、あるいは酸化マグネシウムの炭素による還元で製造されたマグネシウムは、急冷することによって熱力学的に安定な状態へ逆行するのを防止することができる。熱力学的に可能な反応が十分な速度で進行する条件を見出すことは、反応速度論の主要な仕事の一つである。化学反応速度は、温度、圧力、反応に関与する成分の相対量など平衡を左右するいくつかの因子ばかりでなく、流動状態、相界面の状態、異物質の存在などの因子に影響される。この問題は複雑なため、工業的に重要な反応について、反応速度の概略の大きさだけでも予知できるような理論の展開もデータの相関もいまだに得られ

ていない。その結果新しい問題に当面するたびに、可能な操作条件の全範囲にわたり直接試験を行なうという手段を取らなければならないことが多い。しかし理論に基づいてある程度の補外ができる場合もしばしばある。

工学者の観点からみた反応工学はつぎのような主要な機能をもっている。

1. 反応の化学的機構の決定
2. 反応速度の実験データの収集
3. 数式その他の方法による反応速度データの相関
4. 適切な反応装置の設計
5. 操作条件、制御方式および補助設備の設定

この分野で働く技術者の窮極の目的は、工業的規模で反応を遂行するためのプロセスと装置を設計することであり、また必要に応じて既存の装置、あるいは設計を改良することである。いま述べた反応工学の機能をこの目的の観点から簡単に説明してみよう。

反応機構がわかれば適当な数式で反応速度を表現することができ、この数式を用いて反応速度データが関係づけられ、また実験条件の範囲外に補外することもできる。これは化学者が研究する方が適切な問題であるが、このような研究の本質をある程度本書にも示した。

化学工学者は自分で実験的な反応速度の研究を行なわないのが普通であるが、実験のある面については計画をする必要があり、他の人達のデータを評価し、適切に利用するためには、その使用された方法についてもよく認識しておかなければならない。また工業反応装置はしばしばパイロットプラント、あるいは実験室規模の装置のたんなるスケールアップに過ぎないことがある。反応速度データは四分反応器、流通反応器のいずれでも求められる。前者の場合、反応成分を攪拌槽中に一度に仕込み、反応の進行過程が測定される。一方後者の場合、反応成分は規定した速度で連続的に、比較的長くても細い管、または1個あるいは数個の攪拌槽に送り込まれ、定常状態に達してから測定が行なわれる。管式流通反応器には“微分型”と“積分型”の両方がある。微分型は反応時間が短いため、少量の（測定可能な程度の）転化が起こるのみで組成の大幅な変動はないので、瞬間的な反応速度を直接求めることができる。一方積分型では、比較的大量の変化が起こる。両者ともそれぞれ特色をもっている。

一般に反応速度データを数式の形で表わすことは、それが簡潔化される点、および設計計算を簡単にするために望ましい。この目的にそうためには、まず式の形を仮定するか、または数式で表現できるような反応機構を仮定し、ついでデータがその式に適合するかど

うかテストすればよい。もし最初の試みがうまくゆかなければ、データとの一致が得られるまで他のいろいろの式についてこの操作を繰返す。実験データが非常に限られた範囲でしか利用できぬときや、系が非常に複雑な場合には、データを種々の図にプロットして線図化するのが設計の目的に適している。

すでに強調したように最終的な目的はプロセス設計である。これは容器の肉厚、配管の詳細、保温、保冷、構造および基礎などに関する機械設計とは区別されるべきものである。プロセス設計は主要装置、操作条件、流通量、主要な制御機器などを示す工程図の作成、熱収支、物質収支、ユーティリティ必要量、反応器ならびに他の主要なプロセス装置の大きさ、および内部構造を示すスケッチ、プラントの価格の算定などから成立っている。これらのすべての点について、本書で詳しく述べることはできないが、技術者はいつもこの窮極の目的を念頭においていなければならない。

この主題の全般を通じて、数学がたえず用いられているが、読者に要求される数学的知識の程度は最も初歩の微分方程式とある程度の数値計算法を大きく上回るものではない。なお必要事項について復習と勉強のために12章に要約しておいた。工学のすべての分野において、近似で充分だと考えておかねばならないことが多い。データは必ずしも完全であるとはいえないし、また正確であるともいえない。あるいは限られた時間内に厳密な解を得るには、数学的に難しすぎることもある。その結果、反応速度論の数学上の近似解を得るため、数値解法が頻繁に用いられる。厳密な解が得られるときでさえ、近似を用いる方が便利なこともありうる。というのは解析解を得るためには専門の数学者を必要とするような多くの種類の問題にもこの方法なら専門家でなくとも適用できる。近似による方法は一一般に考えかたは簡単であるが、使用する際に煩雑であるという欠点がある。さいわいにも電子計算機の利用がますます増加してきているので、技術者のこの種の苦勞が收われてきている。さらに、電子計算機を用いることにより、差分を小さくとることができるようになり、解析的な方法によって得られるものと同程度の正確さで解を完全に求めることができる。

2. 反応の分類

反応はいくつかの方法で分類できる。たとえば反応機構に基づけばつぎのように分類される。

1. 不可逆反応

2. 可逆反応
3. 並発反応
4. 逐次反応

反応機構の見地から、反応に実際に関与する分子の数、いわゆる反応分子数に関してさらに分類するとつぎのようになる。

5. 単分子反応
6. 2分子反応

これと関連するのが反応次数による分類である。これは基本的には数学的概念である。後で述べるように、単一反応の速度は濃度または活性質量のべき数の積で表わすことができる。すなわち反応速度 $= k C_a^p C_b^q$ 。各反応成分の濃度についている指数 p や q が、その物質に関する次数とよばれる。指数の全部の和 $p+q$ が反応次数である。ときには次数は分子数と一致する。しかし実験的に0次または分数次を示すような反応がたくさんある。さらに分類を続けると、つぎのような反応がある。

7. 整数次（たとえば1次、2次など）反応
8. 分数次反応または0次反応

操作条件に関してはつぎの主な反応の形式がある。

9. 等温定容反応
10. 等温定圧反応
11. 断熱反応
12. 非断熱非等温（プログラム制御または熱制御された）反応

反応は含まれる相によっても分類できる。

13. 均一（気相、液相または固相）反応
14. 不均一反応

- a. 拡散による物質移動律速
- b. 反応抵抗律速

さらにつぎの区別も重要である。

15. 非触媒反応
16. 触媒反応

装置形式も分類の基準になる。すなわち、

17. 攪拌槽または攪拌槽列
18. 単管式または多管式反応器